

Es wurde ein Überblick über den Aufbau und die erste Betriebszeit des elektromagnetischen Isotopentrennens „Hermes“ gegeben, der speziell für die Trennung radioaktiver Substanzen eingerichtet ist. Das Trenngerät, das in einem Strahlenschutz-Raum untergebracht ist und fernbedient wird, war ursprünglich für die Trennung der α -aktiven Actiniden vorgesehen; jedoch wird nach einer entsprechenden Verstärkung des Strahlenschutzes auch β -aktives Material (bis zu 10 Curie) und γ -aktives Material (1–10 Curie) aufgearbeitet werden können. Das Gerät besitzt eine hohe Auflösung, so daß bei einer Massendifferenz von einer Einheit beim Samarium (mittlere Masse \approx 150) ein Anreicherungsfaktor 260, und bei einer Massendifferenz von drei Einheiten beim Uran (Masse 238) ein Anreicherungsfaktor von ungefähr 1000 erreicht wird. Bei diesen scharf fokussierten Strahlen liegt die Auffänger-Stromstärke in der Größenordnung von 1 mA. Durch die Verwendung von Auffängern mit einem langen Eintrittskanal und einer rückwärtigen Erweiterung ist es dabei gelungen, den auftreffenden Strahl auch praktisch vollständig aufzufangen. Die Ausbeute, d. h. das Verhältnis der am Auffänger gewonnenen Materialmenge zu der in der Ionquelle eingesetzten Menge, beträgt ungefähr 4%.

A. E. CAMERON, Oak Ridge (USA): *Present status of electromagnetic separation of stable isotopes at the Oak Ridge National Laboratory.*

Vortr. gab einen Überblick über die in der „Stable Isotopes Division“ von Oak Ridge in den letzten Jahren erzielten Ergebnisse bei der elektromagnetischen Trennung einer großen Anzahl von Isotopen. Er beschrieb den Aufbau und den Betrieb eines Separators, der bei einer 180°-Umlenkung einen Bahnradius von 120 cm und eine Höhe des Ionenquellen- bzw. Auffängerspaltes von \approx 20 cm besitzt. In der Ionenquelle können die zu trennenden Substanzen bei Temperaturen bis zu 2800 °C verdampft werden; die Chargen betragen bis zu 500 g. Mit einer Spezial-Ionenquelle wurden bei den leichten Elementen, vor allem bei Wasserstoff und Lithium, Auffängerströme in der Größenordnung von 1 A erreicht.

GDCh-Ortsverband Münster

am 24. Juni 1957

R. S U H R M A N N, Hannover: *Über die Aktivierung chemisorbierter Moleküle am Katalysator.*

Als Kriterium der Chemisorption galt bisher die Größe der Adsorptionswärme, die bei physikalischer Adsorption nur wenige kcal beträgt, bei Chemisorption jedoch in der Größenordnung chemischer Reaktionswärmen liegt. In neuerer Zeit wurden als weitere Kriterien bekannt: 1. die Verschiebung der Elektronenhülle der adsorbierten Moleküle in Richtung des Adsorbens oder entgegengesetzt und 2. eine Wechselwirkung zwischen der Elektronenhülle der Moleküle und den Leitungselektronen des Katalysators, die an der Widerstandsänderung dünner Filme bei Chemisorption erkannt und messend verfolgt wird.

An der Chemisorption von O- und N-Atomen, N_2O - und CO-Molekülen an Nickel-Filmen wurde der Elektronenübergang vom Adsorbens zur Molekel beim Überwiegen polarer Bindung besprochen. Eine Elektronenverschiebung von der Molekel zum Adsorbens wird bei der Adsorption von H_2O - und CO_2 -Molekülen an Nickel-Filmen beobachtet. Die Zahl der aktiven Zentren ist im letzteren Fall klein und der Übergang von der physikalischen Adsorption zur Chemisorption kann quantitativ verfolgt werden. Bei der Chemisorption von N_2 und Xe an Nickel, sowie von Benzol an Nickel-, Eisen-, Platin-, Gold- und Kupfer-Filmen liegt kovalente Bindung vor, die bei den d-Lückenmetallen zur Abspaltung von Wasserstoff führt. Die Abhängigkeit der Art und Stärke der Chemisorption vom Adsorbens wird an der Adsorption von CO an Nickel-Filmen einerseits und Wismut-Filmen anderseits gezeigt. An ersteren geht die Elektronenverschiebung vom Katalysator zur Molekel, an letzteren in entgegengesetzter Richtung; die Stärke der Chemisorption ist in diesem Falle von der Elektronenkonzentration des Adsorbens abhängig; sie kann durch deren Vergrößerung umgekehrt werden. Chemisorbierter Wasserstoff kann als H_2^+ , H^+ oder $\text{H}^+ + \Theta$ vorliegen, je nach der Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche. Bei langsamer Einwirkung auf einen Nickel-Film bei kleinen Drucken (10^{-4} Torr) wird zuerst H^+ (Widerstandsnahme) und anschließend H_2^+ (Widerstandsabnahme) gebildet, wie sich aus der relativen Widerstandsänderung, der Zahl der Nickel-Atome des Films und der Menge des adsorbierten Wasserstoffs berechnen lässt. Der Begriff der Chemisorption ist also wesentlich vielseitiger als bisher angenommen wurde; die elektronischen Eigenschaften der Oberfläche des Katalysators spielen eine ausschlaggebende Rolle. [VB 947]

Das Prinzip der Doppel-Monochromatisierung, das bei der Isotopenanalyse bereits mit großem Erfolg angewendet wird, wurde vom Vortr. zur Herstellung wägbarer Mengen getrennter Isotope mit hohem Reinheitsgrad benutzt. Der in Saclay stehende elektromagnetische Trenner wurde zu einem doppelmonochromatisierenden System erweitert, indem zwischen das vorhandene magnetische Sektorfeld (60° , $R = 50$ cm) und den Auffänger ein elektrisches Sektorfeld mit gleichem Winkel und Radius eingefügt wurde, wobei die beiden dispergierenden Systeme durch einen Zwischenbild-Spalt getrennt sind. Bei dieser Methode kann zwar immer nur ein Isotop aufgefangen werden; jedoch erreicht man im allgemeinen bereits in einem Trennschritt Reinheitsgrade, die sonst nur bei mehrstufiger Trennung zu erzielen sind. Der Einfluß der Doppel-Monochromatisierung wurde unter möglichst gleichen Bedingungen in zwei Testversuchen nachgewiesen, bei denen sich für das Isotop ^{235}U mit der einfachen Anordnung ein Anreicherungsfaktor 19, bei Hinzunahme des elektrischen Sektorfeldes dagegen ein Anreicherungsfaktor 550 ergab.

R. S. LIVINGSTON, Oak Ridge (USA): *Electromagnetic separation of the isotopes of the heavy elements.*

Aus den 1943–1947 zur ^{235}U -Gewinnung benutzten elektromagnetischen Massentrennern (Calutrons) wurden Trenngeräte mit höherer Auflösung zur Produktion der Isotope der schweren Elemente entwickelt. Die Geräte, die mit 180° -Umlenkung arbeiten und, entsprechend dem Bahnradius von 60 cm, im Bereich der schweren Elemente eine Massendiffusions von 2,5 mm pro Masseneinheit besitzen, liefern beispielsweise für Plutonium-Isotope mit einer Massendifferenz von 1 Einheit einen Anreicherungsfaktor 40 bei einer Ausbeute von 10–15%. Durch die verhältnismäßig hohe Ausbeute wird eine mehrstufige Trennung zur Produktion von sehr sauberen Isotopen für kernphysikalische Messungen ermöglicht. Die Trenngeräte und die Aufbereitungsanlagen sind strahlensicher untergebracht, so daß auch hochaktive Materialien wie Plutonium verarbeitet werden können. [VB 954]

Heidelberger Chemische Gesellschaft

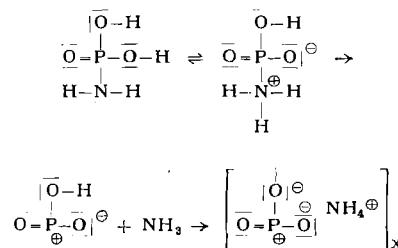
am 4. Juni 1957

MARGOT BECKE-GOEHRING, Heidelberg: *Über Phosphor-Sticksstoff-Verbindungen.*

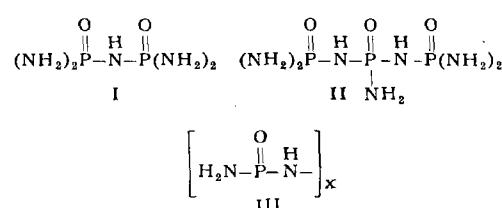
Das Prinzip von der Ersetzbarkeit der OH-Gruppen von Sauerstoffsäuren durch NH_2 und des O von Nichtmetalloxyden durch NH hat sich in der Schwefel-Chemie von großem heuristischen Wert erwiesen. Es wurde daher seine Gültigkeit für die Phosphor-Chemie untersucht.

Neue Herstellungsverfahren für die besonders durch Arbeiten von Klement bekannten Amide der Orthophosphorsäure wurden gefunden. Umsetzung von OPCl_3 mit flüssigem NH_3 ergab $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$; katalytische Hydrierung von Amidophosphorsäure-phenylestern lieferte $\text{OP}(\text{NH}_2)_2\text{OH}$ bzw. $\text{OP}(\text{NH}_2)_2(\text{OH})_2$ neben Cyclohexan.

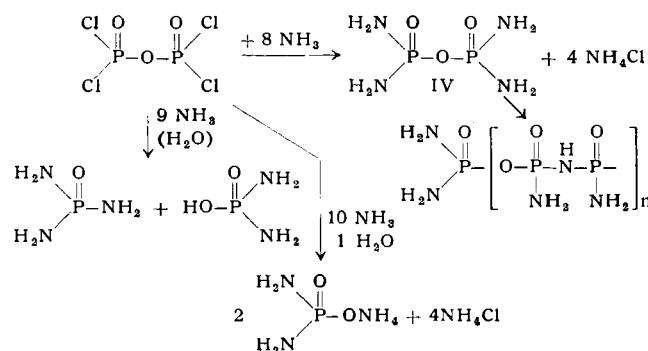
Erhitzen der Amidophosphorsäuren führt zu Ammonium-polyphosphat bzw. -polyphosphimat:



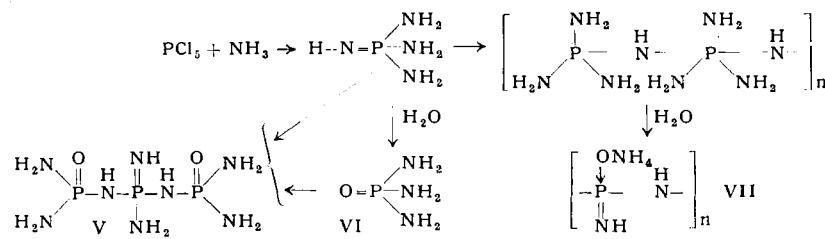
Erhitzen von $\text{OP}(\text{NH}_2)_3$ führt unter NH_3 -Abspaltung letztlich zu $(\text{OP})_x$. Definierte Produkte erhält man, wenn man NH_3 mit HCl abspaltet. Je nach den Bedingungen entsteht I, II oder III.



Mit I ist IV isotyp, das aus $P_2O_3Cl_4$ und verflüssigtem NH_3 erhalten werden kann. Diphosphorsäuretetrachlorid kann mit NH_3 nach folgendem Schema reagieren:

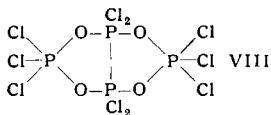


Die entspr. Reaktion von PCl_5 mit NH_3 liefert bei Gegenwart von etwas H_2O die Reaktionsprodukte V, VI und VII.



Phosphornitrilchloride geben analog die Amide, die man mit HCl zu Phosphamenen, $(HNPH)_n$, verschiedenen Polymerisationsgraden kondensieren kann. Diese neigen zur Bildung von komplexen Salzen, z. B. $P_4N_4(NH_3)_3 NaG$.

Aus $P_4O_4Cl_{10}$, für das Formel VIII vorgeschlagen wird, entsteht unter geeigneten Bedingungen ein Dekamid, das unter Abspaltung von 2 Mol NH_3 pro Mol des Amids polykondensiert werden kann.



Alle diese Reaktionen lassen sich verstehen aus der Neigung des Phosphors sich entweder mit 4 Liganden zu umgeben (sp^3 -Funktion mit geringem Doppelbindungsanteil) oder mit 5 Liganden (mit reinen Einfachbindungen nach Van Wazer). [VB 933]

Göttinger Chemische Gesellschaft

am 20. Juni 1957

J. EGGERT, Zürich: Stand der photographischen Entwicklung in Theorie und Praxis.

Ursprünglich wurden die latent belichteten Schichten physikalisch entwickelt; *Daguerre* bediente sich bei seinem AgJ-Spiegeln einer trockenen Hg-Dampf-Entwicklung, *Tabot* bei seinem AgJ-Papier einer Naßbehandlung mit „Gallosilbernitrat-Lösung“. Die durch das Licht gebildeten Keime sollten die Zentren für den Niederschlag der in Übersättigung zugeführten Metallatome darstellen. Ein ähnlicher Mechanismus wurde später für die chemische Entwicklung angenommen. Für die (nasse) physikalische Entwicklung ist zwar allein die Zahl der Keime, nicht ihre chemische Natur und ihre Größe maßgebend, doch dauerte es geraume Zeit, bis *Volmer* die Theorie aufstellte, daß die chemische Entwicklung in einer heterogenen Katalyse des Reduktionsvorganges besteht, und daß die Metallabscheidung lediglich eine sekundäre Folgereaktion darstellt. Ferner ist der Entwicklungsvorgang kein Problem des chemischen Gleichgewichts, das immer auf Seiten des metallischen Silbers und des oxydierten Entwicklers liegt, sondern eines der chemischen Kinetik, weil die Entwicklung abgebrochen wird, wenn sich maximale Unterschiede zwischen unbefeuerten und belichteten Schichtstellen ausgebildet haben.

Konstitutiv glaubte man zunächst im Sinne der Regel von *Anderesen-Lumière-Kendall*, daß nur Disubstitutionsprodukte des Benzols mit OH- und (oder) NH₂-Gruppen in para- oder ortho-Stellung am Kern als chemische Entwickler arbeiten. Doch besitzt diese Regel viele Ausnahmen, einmal einige Metall-Ionen verschiedener Wertigkeit, dann aber auch Stoffe wie das 1-Phenyl-3-pyrazolidon („Phenidon“). Auch die Größe des Redoxpotentials von Entwicklerlösungen ist wohl eine notwendige aber keine hin-

reichende Bedingung, wie kinetische Überlegungen zeigen. So ist die Größe des ζ -Potentials am Silberhalogenid als Potentialbarriere entscheidend für das kinetische Verhalten der Entwickler, wie besonders *James* und *Levenson* nachwiesen. Schließlich ist der Vorgang durch die Zahl der Keime kritischer Größe beeinflußt (Schwarzschild- und *Cabannes-Hoffmann*-Effekt.)

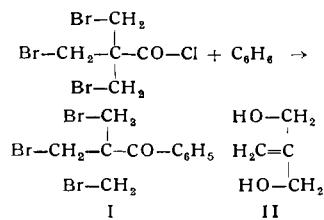
Praktisch wird meist mit Mehrstoffentwicklern gearbeitet, an denen man Superadditivität beobachtet. Neuerdings gewinnt hierbei als Komponente neben Hydrochinon das genannte „Phenidon“ gegenüber „Metol“ Bedeutung. Für Zwecke der Reproduktionstechnik haben sich die „Lith“- (oder Paraformaldehyd-)Entwickler eingeführt. [VB 944]

Karlsruher Chemische Gesellschaft

am 11. Juli 1957

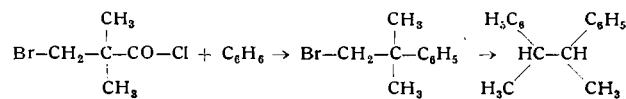
F. NERDEL, Berlin-Charlottenburg: Derivate des Pentaerythrins.

Das Tribrom-Derivat des Pentaerythrins ergibt bei der Oxydation mit HNO_3 Tribrom-pivalinsäure. Während Pivalinsäurechlorid bei der Friedel-Crafts-Reaktion unter CO-Abspaltung isobutylierte Aromaten liefert, ergibt das Tribrom-pivalinsäure-Derivat halogenierte Alkyl-aryl-ketone, z. B.



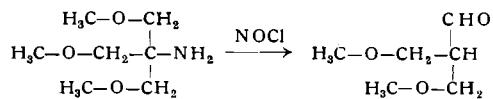
I wird mit verdünntester Lauge hydrolytisch gespalten, wobei Benzoësäure und II entstehen. Die Reaktion verläuft wahrscheinlich über eine Art Neopentyl-Umlagerung. Kinetische Messungen beweisen einen Primärangriff am Halogen.

Monobrom-pivalinsäure reagiert wie Pivalinsäure. Es bilden sich unter CO-Abspaltung alkylierte Aromaten. In einem zweiten Schritt reagiert das Halogen der Seitenkette:



Dibrom-pivalinsäure reagiert uneinheitlich und ergibt schlecht trennbare Gemische.

Ausgehend vom Trimethoxy-pentaerythrit kann man Trimethoxy-pivalinsäure gewinnen, deren *Schmidtscher* Abbau Trimethoxy-isobutylamin liefert. Dieses geht unter Behandlung mit $NOCl$ unter Umlagerung in Dimethoxy-dimethyl-acetaldehyd über:



Trimethoxy-pentaerythrit kann nach *Oppenauer* in Trimethoxy-pentaerythrose übergeführt werden. [VB 955]

Chemische Gesellschaft Marburg/Lahn

am 5. Juli 1957

RICHARD KUHN, Heidelberg: Über die Furanose-Formen der Zucker.

Eine wässrige Lösung von krist. Fruchtzucker (Gleichgewichts-drehung: -92°) enthält nur wenige Prozente α -Fructofuranose. Eine Lösung in Dimethylformamid (Gleichgewichts-drehung: -22°) enthält ca. 80 % α -Fructofuranose. Dies wurde u. a. mit *H. Grassner* durch Permethylierung mit CH_3J und Ag_2O bewiesen (Fp und Misch-Fp des Furonamids mit dem entsprechenden Derivat aus Octamethylsaccharose: 99–100°C). Aus der Lösung in Dimethylformamid läßt sich die freie α -Fructofuranose in Substanz (ca. 80 %) im Gemisch mit ca. 20 % der α -Fructo-pyranosen gewinnen. Die Aktivierungsenergie für den Übergang Pyranose \rightarrow Furanose beträgt ca. 21 kcal/Mol (in Dimethylformamid)¹⁾.

Bei Methylierungsversuchen in Dimethylsulfoxid ergab sich, daß dieses CH_3J addiert. Man erhält ein Trialkyl-sulfoxo-

¹⁾ Die Prof. Dr. B. Helferich zu seinem 70. Geburtstag gewidmete Arbeit befindet sich im Druck (Liebigs Ann. Chem.).