

# Lithium in der Kerntechnik

Von Priv.-Doz. Dr. A. KLEMM\*)

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Lithium kann in der modernen Kerntechnik auf vielfache Weise verwendet werden, so zur Herstellung von Tritium (etwa für thermonukleare Reaktionen), als Abschirmungsmittel, zum Nachweis thermischer Neutronen, als Reaktorkühlmittel, als Moderator oder in Form von geschmolzenem LiF als Lösungsmittel für Kernbrennstoffe. Zur Anreicherung der Lithium-Isotope 6 bzw. 7 sind die Ionenwanderung in geschmolzenem LiCl und das Lithium-Amalgam-Verfahren von besonderem Interesse.

In der Kerntechnik hat Lithium lange nur im Zusammenhang mit der Produktion von Wasserstoffbomben eine Rolle gespielt. Neuerdings aber sind weitere Verwendungsmöglichkeiten für Lithium auch im Bereich der friedlichen Nutzung der Atomenergie aufgezeigt worden, und namentlich über diese sei berichtet.

Natürliches Lithium besitzt die beiden stabilen Isotope  $^6\text{Li}$  (7,4%) und  $^7\text{Li}$  (92,6%). Davon ist  $^6\text{Li}$  einer von den wenigen stabilen Kernen, bei denen der Einfang eines langsamen ( $2,2 \cdot 10^5$  cm/sec) Neutrons statt der üblichen ( $n,\gamma$ )-Reaktion den Zerfall in Kerne zur Folge hat. Die wichtigsten Reaktionen dieser Art mit den dazugehörigen Reaktionsenergien (Q) und Einfangsquerschnitten ( $\sigma$ ) sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Reaktion	Q (MeV)	$\sigma$ (barn)
$^3\text{He}(n,p)^3\text{T}$ .....	0,76	5400
$^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{T}$ .....	4,80	945
$^{10}\text{B}(n,\alpha)^7\text{Li}$ .....	2,79	4000
$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$ .....	0,62	1,76
$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ .....	0,52	0,2

Tabelle 1

Spaltungs-Reaktionen stabiler Kerne mit thermischen Neutronen

## Verwendung von Lithium

In der Kerntechnik, und ganz besonders in der thermonuklearen Technik ist man an der Reaktion  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{T}$  interessiert. Die thermonukleare Technik beruht im wesentlichen darauf, daß in Wasserstoff, wenn er Temperaturen von  $10^8$ – $10^9$  °K besitzt, Kernreaktionen ablaufen. Tabelle 2 enthält die exothermen Reaktionen der drei Wasserstoff-Isotope p, D und T mit ihren Reaktionsenergien.

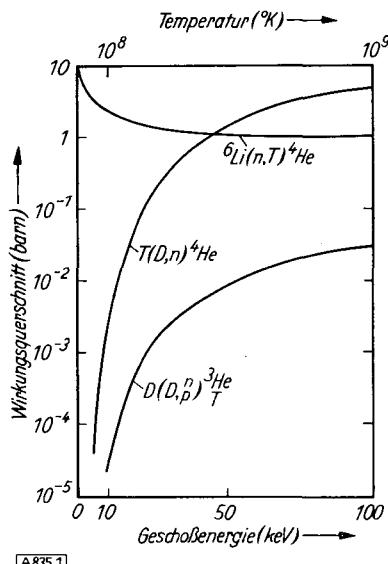
Reaktion	Q (MeV)
$D(p,\gamma)^3\text{He}$ .....	5,50
$T(p,\gamma)^4\text{He}$ .....	19,7
$D(D,p)^T$ .....	4,03
$D(D,n)^3\text{He}$ .....	3,26
$T(D,n)^4\text{He}$ .....	17,6
$T(T,2n)^4\text{He}$ .....	11,3

Tabelle 2

Exotherme Reaktionen der Wasserstoff-Isotope

Die Wirkungsquerschnitte der Reaktionen zwischen geladenen Kernen hängen wegen der gegenseitigen elektrischen Abstoßung der Kerne stark von der Kernladung und der Wucht des Zusammenpralls (Temperatur) ab. Reaktionen zwischen geladenen Kernen, von denen einer oder beide mehrfach geladen sind, setzen deshalb erst bei noch höheren Temperaturen als die Reaktionen zwischen Wasserstoff-Isotopen ein. Für thermonukleare Prozesse sind die D+D- und die D+T-Reaktionen ihrer großen Wirkungsquerschnitte wegen besonders geeignet. Bild 1 zeigt diese Wirkungsquerschnitte in Abhängigkeit von

der Temperatur. Wegen der bezüglich ihres Wirkungsquerschnittes besonders günstigen D+T-Reaktion verwendet man Tritium in der thermonuklearen Technik.



A835.1

Bild 1  
Die Wirkungsquerschnitte der D + D-, T + D- und  $^6\text{Li} + n$ -Reaktion in Abhängigkeit von der Stoß-Energie nach Post<sup>1)</sup>

Tritium kommt in der Natur praktisch nicht vor. Technisch kann es durch die Reaktion  $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{T}$  auf dreierlei Weisen erhalten werden.

1) Man bestrahlt Lithium in Uran-Reaktoren mit thermischen Neutronen. Das entstehende Tritium läßt sich aufbewahren, da es eine Halbwertszeit von immerhin 12,3 Jahren besitzt.  $^6\text{Li}$ ,  $^7\text{Li}$  und natürliches Li-Isotopengemisch haben für thermische Neutronen die in Tabelle 3 verzeichneten Einfangsquerschnitte ( $\sigma$ ) und Absorptionslängen ( $\lambda$ ), wenn sie in metallischer Form bestrahlt werden.

	$\sigma$ (barn)	$\lambda$ (mm)
$^6\text{Li}$ .....	945	0,2
$^7\text{Li}$ .....	0,033	8000
natür. Li ...	71	3

Tabelle 3  
Einfangsquerschnitte und Absorptionslängen von Lithium

Da Li-Schichten von 3 mm Dicke im Reaktor raumbedarfsmäßig nicht sehr ins Gewicht fallen, kann man natürliches Lithium bestrahlen. Diese Bestrahlung lohnt sich allerdings nur solange, als noch genügend  $^6\text{Li}$  vorhanden ist.

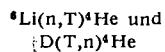
2) Bei den zukünftigen thermonuklearen Reaktoren soll der energieerzeugende Prozeß in einem durch elektromagnetische Kräfte zusammengehaltenen Wasserstoff-Plasma ablaufen. Die bei den Kernreaktionen des Wasserstoffs entstehenden schnellen Neutronen entweichen aus dem Plasma. Wenn man sie außerhalb abbremsen

\*) Vorgetragen im Haus der Technik in Essen am 15. Juli 1957.

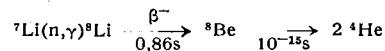
<sup>1)</sup> R. P. Post, Rev. mod. Physics 28, 338 [1956].

und mit  ${}^6\text{Li}$  zur Reaktion bringen würde, würde sich Tritium bilden, das dem Plasma als nützlicher Brennstoff wieder zugeführt werden könnte. Es wäre nicht günstig, das  ${}^6\text{Li}$  dem Plasma selbst beizumischen, weil die damit zugleich eingeführten drei Elektronen pro  ${}^6\text{Li}$ -Kern im Plasma mehr Schaden durch Photonen-Abstrahlung anrichten würden, als die wegen der geringen Neutronendichte spärlichen  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$ -Reaktionen Nutzen bringen würden.

3) Dagegen ist in einer explodierenden Wasserstoff-Bombe die Neutronendichte wegen der Menge und Dichte des reagierenden Materials so hoch, daß die Reaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  im Reaktionsraum selbst bedeutsam werden kann. Der feste thermonukleare Sprengstoff  ${}^6\text{LiD}$  vermag sich durch die beiden Reaktionen



in zwei  ${}^4\text{He}$ -Atome umsetzen, wobei 22,4 MeV pro Moleköl frei werden. Entweichende Neutronen und T verhindern allerdings die vollständige Umsetzung des  ${}^6\text{LiD}$ , wenn nicht aus anderen Quellen in der Bombe n und T nachgeliefert wird. Die Reaktion



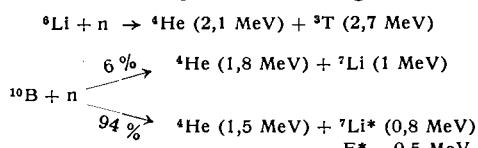
verbraucht Neutronen, ohne daß ein zur Neutronenerzeugung geeignetes Reaktionsprodukt wie Tritium entstünde. Deshalb wird in der H-Bombe vermutlich reines  ${}^6\text{Li}$  verwendet.

Das bei der Reaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  entstehende Tritium findet außer in der thermonuklearen Technik auch Anwendung als radioaktives Isotop zur Markierung von Wasserstoff. Die Herstellung des Leitisotopes Tritium geschieht wie oben angeführt durch Bestrahlung von Lithium im Uran-Reaktor.

Ferner können mit den bei der Reaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  entstehenden schnellen Tritonen die Leitisotope  ${}^{18}\text{F}$  (1,9 h) und  ${}^{28}\text{Mg}$  (21,3 h) durch die Reaktionen  ${}^{16}\text{O}(T,n)$ ,  ${}^{18}\text{F}$  und  ${}^{26}\text{Mg}(T,p){}^{28}\text{Mg}$  erzeugt werden. Für diesen Zweck werden  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ <sup>1a</sup>) bzw. 0,25 mm dicke Folien einer  ${}^6\text{LiMg}$ -Legierung (Mischkristall mit 92 Atom%  ${}^6\text{Li}$  und 8 Atom% Mg)<sup>1b</sup>) im Reaktor mit Neutronen bestrahlt und dann chemisch aufgearbeitet. Für die  ${}^6\text{LiMg}$ -Legierung wird möglichst reines  ${}^6\text{Li}$  verwendet, weil dann die an sich geringe spezifische Aktivität des erzeugten Magnesium noch am größten (1 mc/g) wird.

Eine weitere Anwendung der Reaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  besteht in der Verwendung des Salzes  ${}^6\text{LiH}$  ( $\text{Fp } 680^\circ\text{C}$ ) zur Abschirmung von schnellen Neutronen. Da beide Bestandteile des  ${}^6\text{LiH}$  leicht sind, werden schnelle Neutronen in  ${}^6\text{LiH}$  sehr wirksam abgebremst und dann vom  ${}^6\text{Li}$  vermöge seines großen Einfangsquerschnittes für langsame Neutronen eingefangen.

Schließlich gründen sich auf die Reaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  einige Methoden zum Nachweis von thermischen Neutronen. Die großen Einfangsquerschnitte und hohen Reaktionsenergien machen die in Tabelle 1 verzeichneten Reaktionen an  ${}^6\text{Li}$  und  ${}^{10}\text{B}$  für diesen Zweck besonders geeignet. Die gesamten Reaktionsenergien verteilen sich dabei auf die Reaktionsprodukte wie folgt:



<sup>1a)</sup> H. O. Banks, jr., Nucleonics, Dec. 1955, S. 62.

<sup>1b)</sup> L. G. Stang, W. D. Tucker, R. F. Doering, A. J. Weiss, M. W. Greene u. H. O. Banks, Unesco-Report NS/RIC/190.

Das angegebene Verzweigungsverhältnis der  ${}^{10}\text{B} + n$ -Reaktion (6/94) gilt für thermische Neutronen. Für schnelle Neutronen (1 MeV) geht es gegen 1.  $E^*$  ist die Anregungsenergie des angeregten entstehenden  ${}^7\text{Li}^*$ . In Klammern stehen die kinetischen Energien der Reaktionsprodukte. Meistens wird Bor seines größeren Einfangsquerschnittes wegen dem Lithium vorgezogen. Es gibt aber Fälle, in denen Lithium vorteilhafter ist.

1) Wenn Neutronen in Gegenwart von  $\gamma$ -Strahlen gemessen werden sollen, muß man den  $\gamma$ -Untergrund mit Hilfe eines Diskriminators abschneiden. Bei Bor kann der Diskriminator, wenn man den Hauptzweig erfassen will, maximal auf 1,5 MeV eingestellt werden, bei Lithium aber maximal auf 2,7 MeV. Die Li-Reaktion ist also leichter diskriminierbar als die B-Reaktion.

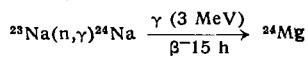
2) Man kann mit Europium aktiviertes Lithiumjodid,  $\text{LiJ}(\text{Eu})$ , unmittelbar als Szintillationskristall verwenden. Bei Bor muß man dagegen z. B. Borsäure mit  $\text{ZnS}$  mischen, um einen Szintillationskörper zu erhalten. Darum stellt die Isomet Corp.(USA)  $\text{LiJ}(\text{Eu})$ - und  ${}^6\text{LiJ}(\text{Eu})$ -Szintillationskristalle her. Die  ${}^6\text{LiJ}(\text{Eu})$ -Kristalle sind für Neutronen 13,5 mal empfindlicher als gewöhnliche  $\text{LiJ}(\text{Eu})$ -Kristalle, während die  $\gamma$ -Empfindlichkeiten beider Typen gleich sind.

Wir wollen nun diejenigen Anwendungsmöglichkeiten des Lithiums in der Kerntechnik besprechen, bei denen die Reaktion  ${}^6\text{Li}(n,\alpha)\text{T}$  unerwünscht ist, für die vielmehr die geringe Wechselwirkung von  ${}^7\text{Li}$  mit langsamem Neutronen wichtig ist (vergl. Tab. 3).

Hier ist zunächst die Verwendung von Lithium als Reaktorkühlmittel zu nennen. Flüssige Metalle sind allgemein als Kühlmittel ausgezeichnet geeignet wegen: 1) niedrigem Dampfdruck, 2) Temperaturbeständigkeit, 3) guter Wärmeleitung und 4) der Verwendbarkeit magnetischer Pumpen. Zur Erzielung eines guten Wirkungsgrades der Wärme-Kraftmaschine wird das Kühlmittel bei hohen Temperaturen verwendet. Zur Beurteilung der Güte eines Kühlmittels kann die Materialkonstante  $g$  dienen ( $g = c^{2,4} \lambda^{0,6} \eta^{-0,6} \rho^{-0,4}$ ,  $c$  = Wärmekapazität pro  $\text{cm}^3$ ,  $\lambda$  = Wärmeleitfähigkeit,  $\eta$  = Zähigkeit,  $\rho$  = Dichte). Bei turbulenter Strömung ist<sup>2)</sup>

$$\frac{W^8}{P} = g Q \delta T (\Delta T)^2,$$

wobei  $W$  = Wärmetransport,  $P$  = zum Umpumpen des Kühlmittels benötigte Leistung,  $Q$  = Querschnitt des engen Rohrstückes, welches die Wärme an das Kühlmittel abgibt und welches als der einzige Strömungswiderstand im Kühlkreis aufgefaßt ist,  $\delta T$  = mittlerer Temperaturunterschied zwischen Wand und Achse dieses Rohrstückes,  $\Delta T$  = mittlerer Temperaturunterschied zwischen den Enden dieses Rohrstückes. Lithium besitzt eine besonders kleine Dichte und wegen der Kleinheit seiner Atome eine besonders große Volumen-Wärmekapazität  $c$ . Deshalb hat es die beste Güte  $g$  aller Kühlmittel. Seine Güte ist bei  $500^\circ\text{C}$  4mal größer als die des als Reaktorkühlmittel oft verwendeten Natriums (Schmelzpunkte: Na  $97,7^\circ\text{C}$ , Li  $179^\circ\text{C}$ ). Natrium hat außerdem kernphysikalisch gesehen gegenüber Li den Nachteil, nach dem Durchgang durch den Reaktor wegen der Reaktion



eine harte, nur mit 15 h Halbwertszeit abklingende  $\gamma$ -Strahlung auszusenden, was den primären Na-Kühlkreis unzugänglich und einen Zwischen-Kühlkreis notwendig macht. Trotzdem wird bisher Natrium und nicht Lithium verwendet, weil natürliches Lithium zu viele thermische

<sup>2)</sup> E. R. Gilliland in C. Goodman: The Science and Engineering of Nuclear Power. I, S. 323, Cambridge, Mass. 1952.

Neutronen wegfängt. (Na:  $\sigma = 0,6$  barn, Li:  $\sigma = 71$  barn). Lithium kann aber bezüglich der Absorption thermischer Neutronen dem Na gleichwertig gemacht werden, wenn man  $^6\text{Li}$  um den Trennfaktor 300 abreichert, d. h. wenn man  $^6\text{Li}$  von 7,4% auf 0,026% bringt. Dann ist Lithium ein ideales Kühlmittel.

Weiter ist vorgeschlagen worden,  $^7\text{LiH}$  oder  $^7\text{LiD}$  als Moderator zur Verlangsamung der Neutronen in Hochtemperatur-Reaktoren zu verwenden. Wegen des hohen Dampfdruckes des Wassers und seiner Zersetzungsschwierigkeit sucht man zum Gebrauch bei hohen Temperaturen einen wasserstoff-haltigen Moderator, der weniger flüchtig und gegen Strahlung stabiler ist als Wasser. Lithiumhydrid ist dafür geeignet. Der Bestandteil  $^7\text{Li}$  bremst die Neutronen auch besser als der Sauerstoff des Wassers.

Schließlich eröffnet sich ein neues Feld für die Verwendung von  $^7\text{Li}$  auf dem Gebiet der Reaktoren mit flüssigem Brennstoff. Zu den bisherigen Uran-Lösungsmitteln Wasser und geschmolzenem Metall (Bi) sind geschmolzene Fluoride hinzugekommen<sup>3)</sup>. Sie haben gegenüber Wasser den Vorteil des niedrigen Dampfdruckes und der geringeren Zersetzungsschwierigkeit, gegenüber Wismut den Vorteil, mehr Uran zu lösen. Außerdem sind sie Lösungsmittel für Thorium, während Wasser und Wismut kein Thorium in kerntechnisch geeigneter Form lösen können. Zur Verbesserung der Neutronenbremsung sind als Kationen  $\text{Be}^{2+}$  und  $^7\text{Li}^+$  geeignet. In Oak Ridge plant man einen Flüssigkeits-Reaktor, der im Kern eine Lösung von  $^{235}\text{UF}_4$  in 70%  $^7\text{LiF}$  und 30%  $\text{BeF}_2$  (Fp 464 °C) enthält, die von einem Mantel aus einem eutektischen  $\text{ThF}_4$ - $^7\text{LiF}$ -Gemisch (Fp 582 °C) umgeben ist.

Aus den besprochenen Verwendungsmöglichkeiten von Lithium geht die Bedeutung hervor, die der Isotopen trennung beim Lithium zuzumessen ist. Hierüber soll deshalb noch einiges gesagt werden.

### Anreicherung der Li-Isotope

Die Möglichkeiten für Isotopenanreicherungs-Verfahren beim Lithium sind beschränkt, weil es kein Li-haltiges Gas gibt. Die molekulare Destillation von Li (Kp 1370 °C) brachte mäßige Erfolge und wurde deshalb aufgegeben. In Lösungen hält das Li seine Hydrathülle hartnäckig fest. Sie maskiert den Isotopenunterschied. Deshalb brachten Trennversuche mittels Ionenaustausch an mineralischen und Harzaustauschern, mittels Austausch zwischen wässrigen und organischen Lösungen sowie mittels Thermo diffusion und Ionenwanderung in wässrigen Lösungen wenig Erfolg.

Dieser Situation Rechnung tragend hat die *Atomic Energy Commission* ihre Calutrons, die während des Krieges zur Herstellung von  $^{235}\text{U}$  betrieben worden waren, vor der Stilllegung eine Zeit lang zur Produktion von  $^6\text{Li}$  verwendet. Inzwischen haben die USA, England und Rußland geheimgehaltene Verfahren entwickelt, die getrennte Li-Isotope in technischen Mengen zu produzieren gestatten. Der Lithium-Bedarf der US-Atomenergiekommission z. B. ist so groß, daß gegenwärtig von den US Lithium-Herstellern auch an die zivile Industrie mehr Lithium als je zuvor geliefert werden kann. Und zwar bieten diese Firmen an  $^6\text{Li}$  verarmtes Lithium an, welches sie von der Atomic Energy Commission zurückhalten haben.

Ein erfolgreichen, publizierten Verfahren zur Isotopen trennung beim Lithium seien das der Ionenwanderung in geschmolzenem LiCl und das Li-Amalgam-Verfahren erwähnt.

<sup>3)</sup> Nucleonics, August 1957, S. 64.

### Ionenwanderung in geschmolzenem LiCl

Das Verfahren beruht darauf, daß die Li-Isotope in geschmolzenem LiCl bei 650 °C verschiedene elektrolytische Wanderungsgeschwindigkeiten besitzen<sup>4)</sup>. Der Unterschied beträgt 2,2% und beruht auf der größeren thermischen Geschwindigkeit bzw. der höheren Vibrationsfrequenz des  $^6\text{Li}$  im Vergleich zum  $^7\text{Li}$ . Bild 2 zeigt das Prinzip des

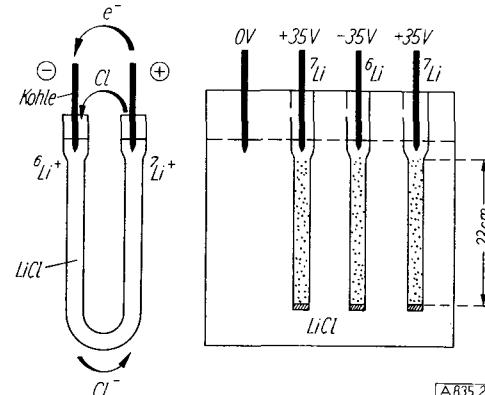


Bild 2

Prinzip des Verfahrens zur Anreicherung der Li-Isotope durch Ionenwanderung in geschmolzenem LiCl. Links: Schema des Stoffumsatzes, rechts: Praktische Anordnung

Verfahrens. Die mit Diaphragmapulver gefüllten, unten durch poröse Platten abgeschlossenen Trennelemente sind 23 cm lang. Aus ihren Elektrodenräumen werden regelmäßig die angereicherten LiCl-Mengen abpipettiert, während entsprechend viel normales LiCl in die Wanne nachgefüllt wird. Für den stationären Betrieb gelten folgende Daten:

	Entnahme %	Trennelemente %	Konz. % $^6\text{Li}$	Strombedarf kWh/g Li
Kathodisch .	8,2	33	90	60
Anodisch ...	91,8	67	0,026	11

Tabelle 4

Die Anlage benötigt eine Anlaufzeit von mehreren Wochen, ehe Li mit der gewünschten Isotopenzusammensetzung entnommen werden kann. Die Wanne kann durch den Elektrolysestrom selbst auf der notwendigen Temperatur (613 °C) gehalten werden.

Man hat erwogen, wegen des niedrigeren Schmelzpunktes  $\text{LiNO}_3$  statt LiCl zu verwenden. Es zeigte sich aber, daß der Unterschied der Wanderungsgeschwindigkeiten in  $\text{LiNO}_3$  nur 0,7% beträgt<sup>5)</sup> (statt 2,2% in LiCl).

### Li-Amalgam-Verfahren

Bei leichten Elementen wie Li sind die molekularen Vibrationsfrequenzen so hoch, daß sie bei Zimmertemperatur noch nicht voll angeregt sind. Die Isotopie-Unterschiede der Nullpunktsenergien sind deshalb in den freien Enthalpien noch bemerkbar. Somit treten bei den chemischen Austauschgleichgewichten der leichten Elemente Isotopieeffekte auf. Es ist besonders ökonomisch, solche Gleichgewichtseffekte zur Isotopen trennung auszunutzen.

Im Fall des Lithiums ist es notwendig, eine Isotopen austauschreaktion zu finden, bei der die Solvathülle des Li abgestreift wird. Als solche kommt der Austausch von Li zwischen einer alkoholischen Li-Lösung und einem Li-Amalgam in Frage:

$$\frac{[^6\text{Li}_{\text{Hg}}]}{[^7\text{Li}_{\text{Hg}}} \cdot \frac{[^7\text{Li}^{\ddagger}_{\text{Alkohol}}]}{[^6\text{Li}^{\ddagger}_{\text{Alkohol}}]} \geq 1,025 .$$

<sup>4)</sup> A. Klemm, H. Hintenberger u. P. Hoernes, Z. Naturforsch. 2a, 245 [1947]; A. Klemm u. E. U. Monse, ebenda 12a, 319 [1957].

<sup>5)</sup> A. Lundén, E. U. Monse u. N. G. Sjöberg, Z. Naturforsch. 11a, 75 [1956].

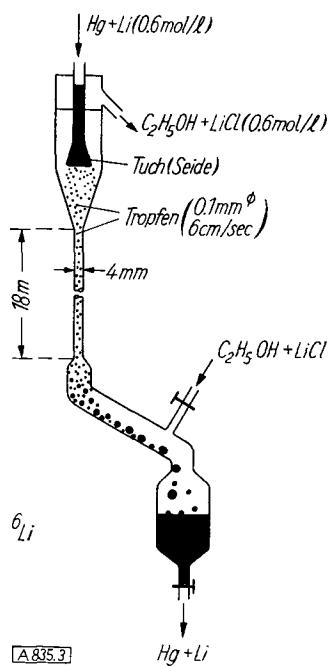


Bild 3

Prinzip des Verfahrens zur Anreicherung von  $^6\text{Li}$  durch Li-Austausch zwischen Quecksilber und Alkohol nach Lewis und MacDonald<sup>6)</sup>

Dieser Austausch ist von Lewis und MacDonald<sup>6)</sup> in dem Apparat, den Bild 3 zeigt, ausgenutzt worden. Die vollständige Überführung von Lithium aus dem Quecksilber in den Alkohol am Fuß der Kolonne geschah durch Waschen des Amalgams mit einem Gemisch aus HCl und Alkohol. Die Fallgeschwindigkeit der Amalgam-Tropfen lag, obwohl man die Tropfen so klein wie möglich gemacht hatte, weit oberhalb der optimalen Geschwindigkeit. Bei einem Gegenstromverfahren wie diesem erhält man nach einer Faustregel die schärfste Trennung, wenn das austauschende Atom die Austauschstrecke (hier den Tropfendurchmesser  $r$ ) in der gleichen Zeit ( $\tau$ ) durch Diffusion (Diffusionskonstante =  $D$ ) wie durch Konvektion (Fallgeschwindigkeit =  $v$ ) zurücklegt, wenn also

$$\tau = \frac{r^2}{D} = \frac{r}{v}, \text{ d. h. } v = \frac{D}{r}.$$

Hier sind  $D = 10^{-4} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$  und  $r = 10^{-2} \text{ cm}$ , also  $v_{\text{opt}} = 10^{-2} \text{ cm/sec}$ . Die tatsächliche Geschwindigkeit war 600 mal größer. Lewis und MacDonald erhielten in einer 18 m langen Säule Lithium mit 16,3%  $^6\text{Li}$ .

Eingegangen am 9. Oktober 1957 [A 835]

<sup>6)</sup> G. N. Lewis u. R. T. MacDonald, J. Amer. chem. Soc. 58, 2519 [1936].

## Zuschriften

### Ätherate der Halogensäuren des zweiwertigen Zinns

Von Dr. A. G. GALINOS und Dipl.-Chem. I. M. TSANGARIS  
Chemisches Laboratorium der Nationalen T. H. Athen

Halogensäuren des Zinns in Form ihrer Hydrate sind bekannt ( $\text{HSnCl}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}^1$ ,  $\text{H}_2\text{SnCl}_4^2$ ). Unsere Versuche haben bewiesen, daß man Ätherate der Trichlorzinnsäure isolieren kann, und daß diese Polymerisations- und Veresterungsreaktionen hervorrufen.

$\text{HSnCl}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ . Löst man Zinn in einem Überschuß konz. ätherischer Chlorwasserstoffsäure unter Umschütteln und Kühlung, so scheidet sich in ca. 85 proz. Ausbeute eine schwere, farblose, ölige Flüssigkeit ab. Die ölige Schicht wird abgetrennt und im Vakuum vom überschüssigen Äther befreit. Das Öl raucht an der Luft, erstarrt bei tiefer Temperatur glasig, ist unlöslich in Äther und Benzol, löslich in Alkoholen und Nitrobenzol. Die Lösungen leiten den elektrischen Strom gut, reagieren langsam mit Wasser und können Polymerisationen des Styrols und des Pinens sowie Veresterungsreaktionen einleiten. Die Analyse ergibt als Zusammensetzung  $\text{HSnCl}_3 \cdot 2\text{R}_2\text{O}$ , wobei  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ .

$\text{H}_2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{R}_2\text{O}$ . Die Verbindung wird analog durch Lösen von Zinn in einem Überschuß von ätherischer Bromwasserstoffsäure erhalten. Die Verbindung ist ein hellgelbes Öl, das im Scheidetrichter abgetrennt und im Vakuum getrocknet wurde. Die freie Tetra-bromzinnssäure zeigt in Form ihres Ätherats ähnliche Eigenschaften, wie die beschriebene Chlor-Verbindung. Die Analyse der Verbindung ergab die Zusammensetzung  $\text{H}_2\text{SnBr}_4 \cdot 3\text{R}_2\text{O}$ .

Eingegangen am 7. Oktober 1957 [Z 541]

<sup>1)</sup> M. Engel, Ann. Chim. phys. (6) 17, 338 [1889]. — <sup>2)</sup> Young, J. Amer. chem. Soc. 23, 450 [1901].

### Zur Kenntnis homologer Alkohole der Terpen- und Sesquiterpen-Reihe

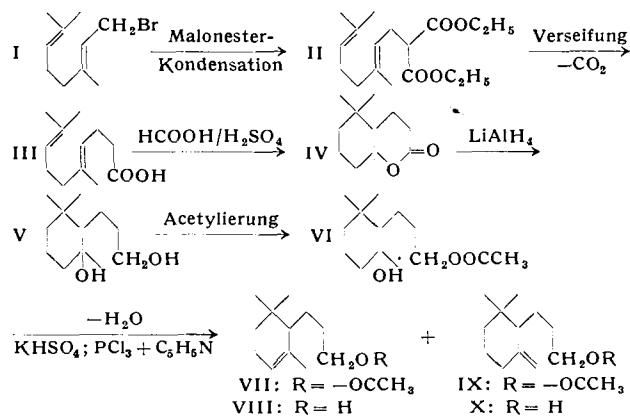
IX. Mitt.<sup>1)</sup> Synthese von 1.1-Dimethyl-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)-3-methylen-cyclohexan und 1.1.3-Trimethyl-2-( $\gamma$ -hydroxypropyl)-cyclohexen-(3).

Von Dr. G. OHLOFF und G. SCHADE  
Laboratorium der Dragoco, Holzminden

Die Mitteilung von C. F. Seidel und M. Stoll<sup>2)</sup> über die Entdeckung des  $\gamma$ -Cyclo-homo-geraniols im grauen Ambra und seine Synthese, sowie die Lithiummalanat-Reduktion des von D. Stauffacher und H. Schinz<sup>3)</sup> dargestellten 1.1-Dimethyl-2-( $\beta$ -carboxyäthyl)-3-methylenecyclohexans zu X, sind Anlaß über eigene Ergebnisse des letzten Jahres zu berichten.

Als Ausgangsmaterial für die Synthese der beiden homologen Cyclo-geranirole VIII und X stand uns das von G. Stork und A. W. Burgstahler<sup>4)</sup> als Flüssigkeit beschriebene Lacton IV zur Verfügung. Säure III ( $K_{p_5} \text{ mm} 163^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 0,9403$ ;  $n_D^{20} 1,474$ ) wurde

über II<sup>5)</sup> ( $K_{p_3} \text{ mm} 163-166^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 0,9685$ ;  $n_D^{20} 1,4614$ ) aus Geranyl-bromid (I) in 70 proz. Ausbeute gewonnen. Läßt man das Cyclisierungsgemisch aus  $\text{HCOOH}/\text{H}_2\text{SO}_4$  (20:1) auf die zweifach



homologe Geraniumsäure III nicht 2 Tage lang bei 0 °C einwirken, sondern 1 h bei 60 °C, dann steigt die Ausbeute an IV von 25 % auf 95 %. Dabei erhält man das  $\delta$ -Lacton IV ( $K_{p_2} \text{ mm} 131^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 1,034$ ;  $n_D^{20} 1,487$ ) als teilweise kristallisierende Verbindung ( $F_p 48-50^\circ\text{C}$ ), die nach Lithiummalanat-Reduktion in V ( $F_p 72-74^\circ\text{C}$ ) überging.

Überraschenderweise acetylierte nur die primäre Hydroxyl-Gruppe von V zum Glykol-mono-acetat VI ( $K_{p_{0,8}} \text{ mm} 105^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 0,9703$ ;  $n_D^{20} 1,4793$ ). Die sterisch stark behinderte tert. Hydroxyl-Gruppe konnte mit KHSO<sub>4</sub> partiell dehydratisiert werden. Dabei wurde fast quantitativ ein Gemisch aus Acetat VII und IX ( $K_{p_{0,8}} \text{ mm} 96^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 0,952$ ;  $n_D^{20} 1,473$ ) erhalten. Die Anwesenheit von etwa 50 %  $\gamma$ -Isomerem IX unter den Dehydratisierungsprodukten von VI gilt nach Auswertung des IR-Spektrums als gesichert, denn die mittelstarken Banden bei 890 und 1650  $\text{cm}^{-1}$  müssen einer semicyclischen Doppelbindung zugeordnet werden. Zum gleichen Ergebnis führte die Wasserabspaltung beim Behandeln von VI mit  $\text{PCl}_3$  in Pyridin<sup>6)</sup>. Mit der Trennung der durch Verseifung von VII und IX dargestellten doppelbindungsisoneren Alkohole VIII und X ( $K_{p_{3,5}} \text{ mm} 121-125^\circ\text{C}$ ;  $d_4^{20} 0,931$ ;  $n_D^{20} 1,490$ ) sind wir beschäftigt. Eingegangen am 31. Oktober 1957 [Z 543]

<sup>1)</sup> VIII. Mitt.: G. Ohloff, H. Farnow u. G. Schade, Arch. Pharmaz. Ber. dtsch. pharmaz. Ges. 290/62, 318 [1957]. — <sup>2)</sup> Helv. chim. Acta 40, 1990 [1957]. — <sup>3)</sup> Helv. chim. Acta 37, 1227 [1954]. — <sup>4)</sup> J. Amer. chem. Soc. 77, 5068 [1955]. — <sup>5)</sup> J. Dupont u. L. Labaune, Ber. Roure-Bertrand Fils, April 1971, 1. — <sup>6)</sup> J. chem. Soc. [London] 1956, 4262.