

Bildungsgeschwindigkeit der OH-Radikale und die Geschwindigkeit der Energieproduktion berechnen. Die aus dem OH-Absorptionspektrum bestimmten Rotationstemperaturen stimmen mit den gemessenen (Thermoelement) Temperaturen überein. Die aus dem OH-Emissionspektrum bestimmte „Rotationstemperatur“ ist davon verschieden. Bei den Wasserstoff-Sauerstoff-Flammen erreicht die Geschwindigkeit der Energieproduktion ihr Maximum vor dem Maximum der OH-Bildungsgeschwindigkeit. Die OH-Emission ist nicht der OH-Konzentration proportional; das Maximum der OH-Emission liegt vor dem Maximum der OH-Konzentration.

P. HARTECK, P. RENZEPIS und S. DONDES, Troy (USA): Spektroskopische Untersuchungen mit Hilfe von Polonium- α -Teilchen.

Unter Verwendung von Po- α -Quellen wurde das gasförmige System N₂—O₂ spektroskopisch untersucht. Sowohl die Lichtemission der einzelnen reinen Gase als auch die Anregung und Dissoziation von N₂ und O₂ durch angeregte Edelgas-Atome wurden studiert. An Edelgasen wurden He, Ne, Ar, Kr und Xe zugesetzt. Aus dem Emissionsspektrum konnten die Anregungszustände der Gase, aus dem Ionenstrom die absorbierte Energie an α -Strahlung bestimmt werden. Die Intensität der Lichtemission wurde mit einem Photomultiplier gemessen. Das bei den Vorgängen gleichzeitig gebildete Ozon sowie die Oxyde des Stickstoffs wurden bestimmt. Durch Anlegen einer äußeren Spannung an das mit Po- α -Strahlen beschossene Gas wurde bei einer Feldstärke von 5000 bis 10000 V/cm die Wirkung der ionisierenden Strahlung um Zehnerpotenzen verstärkt.

P. HARTECK, G. MANELLA und R. REEVES, Troy (USA): Über die Bildung von angeregtem NO und N₂ durch Wandkatalyse.

Leitet man über reine Co- oder Ni-Bleche Argon (Druck \sim 1 Torr), in dem neben undissoziertem N₂ und O₂ einige % N- und O-Atome enthalten sind, so zeigt sich reproduzierbar eine helle Leuchterscheinung, deren Ursache die oberflächenkatalysierte Bildung von angeregten N₂- und NO-Molekülen ist. Mit dem Verhältnis der Konzentrationen der N- und O-Atome variiert die Farbe der Leuchterscheinung. Bei überschüssigen N-Atomen lässt sich eine rötlich-blaue Mischfarbe beobachten. Während an Co-Oberflächen N-Atome allein eine rote, allerdings geschwächte Lichtemission zeigen, konnte an Ni-Oberflächen mit N- oder O-Atomen allein keine Emission festgestellt werden. Die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle wurde zu etwa 10⁻⁴ sec bestimmt. Die Anregungszustände des N₂(B³Pg) und des NO(B²P) liegen energetisch unter ihrer Dissoziationsenergie. Leitet man aber N-Atome über reines Cu, so wird eine Emission der 2. positiven Gruppe des N₂ beobachtet, deren Ausgangsniveau von 11,2 eV um etwa 1,4 eV über der Dissoziationsenergie des N₂ liegt. Im Unterschied zu den Ni- und Co-Oberflächen war die Cu-Oberfläche nach dem Vorgang merklich angegriffen.

R. HAUL, H. MOESTA und D. JUST, Bonn: Oberflächentransport adsorbierter Moleküle an Zinkoxyd (vorgetr. von H. Moesta).

Ein Preßling aus Zinkoxyd-Kristallen (durch Oxydation des Metall-Dampfes hergestellt) wurde der Anteil der Oberflächediffusion aus dem gemessenen Stofftransport durch Abzug der im Porenraum erfolgenden Knudsen-Strömung ermittelt, die sich aus Messungen mit Helium ergab. Drei Methoden wurden angewendet: (a) Druckausgleich zwischen zwei Gasvolumina bei Durchströmung des Preßlings; durch Verwendung eines empfindlichen Membran-Kondensator-Manometers konnten die erforderlichen Druckdifferenzen und damit Änderungen der Oberflächenbedeckung möglichst klein gehalten werden. (b) Geschwindigkeit der Adsorption aus einem konstanten Gasvolumen, wobei der zeitliche Verlauf der Druckänderung während der Aufnahme einer Adsorptionsisotherme gemessen wurde. (c) Geschwindigkeit des Austausches von markierten, z. B. deuterierten, Molekülen zwischen gasförmigem und adsorbiertem Äthylen. Die so ermittelten „effektiven“ Diffusionskoeffizienten stimmen überein, wenn berücksichtigt wird, daß bei (a) und (b) die Diffusion unter dem Einfluß eines chemischen Potentials erfolgt, dagegen bei (c) die Selbstdiffusion gemessen wird.

Die Oberflächediffusionskoeffizienten steigen in der Nähe der Monoschicht sehr steil an (z. B. bei 172 °K von 5 · 10⁻⁵ cm²/sec bei einem Bedeckungsgrad $\Theta = 1/2$ auf 170 · 10⁻⁵ cm²/sec bei $\Theta = 1,4$) und durchlaufen dann ein Maximum. Der Befund, daß die Diffusionskoeffizienten mit wachsender Oberflächenbedeckung trotz der gleichzeitigen Zunahme der Aktivierungsenergie ansteigen, wurde im Zusammenhang mit Adsorptionsentropien diskutiert, die sich aus der Analyse der Isothermen ergeben.

K. HEINE und W. HERR, Köln: Die Ausheilung von Strahlungsdefekten in neutronenbestrahlten Hexahalogen-Komplexen des Iridiums und Osmiums.

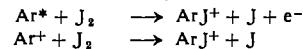
Bei Zufuhr thermischer Energie können die durch (n, γ)-Prozeß in Kristallen von K₂IrCl₆ und (NH₄)₂IrCl₆ gebildeten ¹⁹²Ir-Kernrückstoßfragmente die Ausgangsverbindung zurückbilden. Quantitative Untersuchungen mit Hilfe der Papierelektrophorese zeigten, daß bei 143, 180 und 210 °C der gleiche Grenzwert des Ausheilungsvermögens erreicht wird. Zu einem ähnlichen Ergebnis führen auch mehrstufige Ausheilungsversuche bei den gleichen Temperaturen. In K₂IrCl₆ und K₂O₂ beobachtet man eine ähnliche Verteilung der ¹⁹²Ir- und ¹⁹¹Os-Kernrückstoßfragmente, obwohl diese in einer Kationenreihe, wie den Alkali-Salzen des Hexachloroalatats, sehr unterschiedlich ist. Die quantitative Verteilung der ¹⁹²Ir-Rückstoßprodukte ist abhängig von der Vorbehandlung der Kristalle, die Anzahl der Fragmente bleibt jedoch erhalten. Diese Befunde bestätigen den Einfluß von Gitterdefekten auf die Stabilisierungsreaktionen der Rückstoß-Atome.

A. HENGLEIN, Berlin und G. A. MUCCINI, Pittsburgh (USA): Neue Ion-Molekül-Reaktionen und ihre Bedeutung für die Strahlenchemie.

Bei massenspektroskopischen Untersuchungen von Gasmischnungen des Radikalfängers Jod mit Methan, Wasser, Argon und Krypton wurden Ionen vom Typus CH_nJ⁺ (n = 0 bis 4, bei Jod-Methan-Mischungen), CH₄OJ⁺ und H₂OJ⁺ (bei Jod-Methan-Wasser-Mischungen) sowie ArJ⁺ bzw. KrJ⁺ (bei Jod-Edelgas-Mischungen) beobachtet. Als Vorstufe des CH₄J⁺-Ions wird ein angeregtes Jod-Ion angenommen:



Diese Reaktion ist endotherm, wenn sie durch ein Jod-Ion ohne Anregungsenergie eingeleitet wird. J₂^{**} ist ebenfalls Vorstufe der Ionen CH₄OJ⁺ und H₂OJ⁺. Die Ionen ArJ⁺ und KrJ⁺ scheinen nach dem folgenden Mechanismus gebildet zu werden:



Die beobachteten Reaktionen positiver Ionen mit Jod haben Wirkungsquerschnitte von ca. 50 Å². Jod erscheint deshalb als ein sehr effektiver Fänger, nicht nur für freie Radikale, sondern auch für positive Ionen. Dies ist bei strahlenchemischen Versuchen zu beachten, bei denen Jod als Radikalfänger verwendet wird.

W. HOFFMEISTER, J. LANGHOFF und W. HERR, Mainz und B. HIRT und J. GEISS, Bern: Untersuchungen über die Anwendbarkeit der Re-Os-Methode zur Datierung von Eisenmeteoriten.

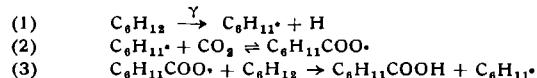
Konventionelle Methoden zur Altersbestimmung geologischen Materials wie die K/Ar-, U/He/Pb-Methode usw. versagen bei der Datierung von Eisenmeteoriten, vor allem, weil u. a. auch die Gase He und Ar über Spallationsprozesse der kosmischen Strahlung entstehen. Daher wurde in 10 Eisenmeteoriten durch Neutronenaktivierungsanalyse der Rhenium-Gehalt zwischen 0,01 und 0,4 ppm bestimmt. Re besitzt das natürliche β -aktive Isotop ¹⁸⁷Re, dessen Halbwertzeit in der Größenordnung von 6 · 10¹⁰ a liegt. Als Tochter bildet sich das stabile ¹⁸⁷Os. Die Isotopenhäufigkeit des ¹⁸⁷Os in meteoritischem Material wurde gegenüber irdischen Proben erhöht gefunden. Aus einer Os-Bestimmung durch Neutronenaktivierung und der massenspektrometrischen Messung der ¹⁸⁷Os-Häufigkeit wurde versucht, die Ur- oder „prämodiale“ Häufigkeit des ¹⁸⁷Os zu bestimmen. Diese lässt sich unter den üblichen Voraussetzungen für geologische Datierungen angeben. Die Extrapolation ergab für das ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os-Verhältnis den Wert 0,882. Bemerkenswerterweise wurde dieser Wert annähernd auch in einer irdischen Os-Probe, einem Osmiridium-Mineral von Witwatersrand (Südafrika), gemessen.

Da in einigen Eisenmeteoriten zum Teil beachtlich höhere ¹⁸⁷Os/¹⁸⁶Os-Verhältnisse gefunden wurden (1,41 am Tocopilla), war es naheliegend, die experimentell gefundenen Daten zur Abschätzung der sog. Re/Os-Minimalalters heranzuziehen. Danach würde im Durchschnitt den Eisenmeteoriten ein Alter von etwa 4,5 · 10¹⁰ a zukommen. In einem besonderen Fall wurden 5,7 · 10¹⁰ a als Minimalalter gefunden.

D. HUMMEL und H. BARZYNSKI, Köln: Reaktionen des Cyclohexans und anderer Kohlenwasserstoffe mit CO₂ unter dem Einfluß von ⁶⁰Co- γ -Strahlung.

Flüssige Kohlenwasserstoffe und gasförmiges CO₂ wurden bei \sim 20 °C mit γ -Strahlen einer etwa 70 °C starken ⁶⁰Co-Quelle bestrahlt. Mit Cyclohexan bildeten sich folgende Substanzen (G-Werte in Klammern): Cyclohexancarbonsäure (0,15), nichtdienitisierte Mono- und Dicarbonsäuren (0,2), Cyclohexanon und Cyclohexanol (ca. 0,05), Dicyclohexyl und schwerflüchtige Ke-

tone (ca. 0,9), braunes, harzartiges Gemisch höherer Kohlenwasserstoffe neben wenig höheren Carbonyl-Verbindungen (4 bis 6). Als Mechanismus für die Bildung der Cyclohexancarbonsäure wird angenommen:



Wegen der anderen Reaktionsmöglichkeiten des Cyclohexyl-Radikals bildet sich aus (2) und (3) keine längere Kette. Cyclohexanon und Cyclohexanol entstehen entweder durch Reaktion des Cyclohexans mit dem bei der Radiolyse des CO_2 entstehenden Sauerstoff (0,03) oder bei strahlenchemischen Folgereaktionen. Mit zunehmendem CO_2 -Druck steigt die Ausbeute an sauerstoffhaltigen Produkten um etwa 50 % bis zu einem Grenzwert (30 atm.), die Ausbeute an Dicyclohexyl und anderen höheren Kohlenwasserstoffen ist unabhängig vom CO_2 -Druck. Gesamt-G-Wert bei der Carboxylierung anderer Kohlenwasserstoffe: n-Hexan (2,12), n-Heptan (2,16), Isooctan (2,24), Benzol (0,33), Toluol (0,37).

R. LESSER, Hanau: *Nachweis von gaschromatographisch getrennten, sehr kleinen Mengen anorganischer Gase mit einem Ionisationsdetektor.*

Zum Nachweis gaschromatographisch getrennter Gase dient als Detektor u. a. der kürzlich entwickelte Ionisationsdetektor. Mit diesem läßt sich bei Verwendung von Argon als Trägergas durch die ionisierende Eigenschaft angeregter Argon-Atome eine sehr hohe Empfindlichkeit beim Nachweis organischer Moleküle erreichen. Wegen der relativ hohen Ionisationsenergien anorganischer Gase wie H_2 , O_2 , N_2 , CO usw. war es nicht möglich, diese hohe Empfindlichkeit auch zum Nachweis der genannten Gase zu benutzen. Wenn jedoch dem Detektor zusätzlich sehr kleine konstante Mengen gasförmiger organischer Bestandteile zugeführt werden, so lassen sich auch anorganische Gase bis zu Mengen von etwa 10^{-5} ml noch einwandfrei nachweisen. Als organischer Zusatz wird z. B. 1,2,4,5-Tetrachlorbenzol verwendet, das in ein Röhrchen eingeschmolzen und zwischen der chromatographischen Säule und dem Detektor eingeführt wird. Entsprechend dem Dampfdruck der organischen Verbindungen nimmt das Argon bei konstanter Temperatur gleichbleibende Mengen der Verbindung mit, die unter Mitwirkung der angeregten Argon-Atome den beschriebenen Effekt verursachen. Die einzelnen Vorgänge könnten theoretisch noch nicht eindeutig geklärt werden.

K. H. LIESER, Darmstadt: *Radiochemische Untersuchung von Fällungsreaktionen.*

Die Fällung von SrSO_4 (markiert mit trügerfreiem $^{60}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$) verläuft mit der gleichen Halbwertzeit wie der heterogene Isotopenaustausch im System $^{90}\text{Sr}^{2+}$ (gelöst)/ SrSO_4 (fest). Demnach ist der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Oberflächenreaktion in beiden Fällen der gleiche. Aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten ergibt sich die Aktivierungsenergie für diese Oberflächenreaktion zu etwa 19 kcal/Mol. Wahrscheinlich wird diese Aktivierungsenergie zur Abstreifung der Hydrathülle der Ionen benötigt.

Während der Fällung von BaSO_4 wurde der heterogene Isotopenaustausch im System $^{140}\text{Ba}^{2+}$ (gelöst)/ BaSO_4 (fest) in der Weise gemessen, daß kleine Mengen von trügerfreiem $^{140}\text{Ba} + ^{140}\text{La}$ (im radiochemischen Gleichgewicht) in bestimmten Abständen nach Beginn der Fällung zugesetzt wurden; der Aktivitätsabfall in der Lösung wurde als Funktion der Zeit verfolgt. Die Änderung der spezifischen Aktivität in der Lösung ist ein Maß für die Oberfläche der im Wachstum begriffenen Bariumsulfat-Kristalle bzw. für den Umfang der Reifung. Bei der Fällung aus 0,01 m Lösungen steigt die Gesamtobерfläche der Kristalle steil an, fällt dann infolge der Ostwaldschen Reifung langsam ab und bleibt nach etwa 10 min praktisch konstant. Die mittlere Kristallgröße steigt im gleichen Zeitraum langsam auf einen Endwert. Bei der Fällung aus 0,001 m Lösungen tritt der Bodenkörper als neue Phase erst nach etwa 1 min auf. Die Ostwaldsche Reifung ist nach etwa 20 min weitgehend beendet. Die mittlere Kristallgröße ist zunächst verschwindend klein und steigt erst nach 1 min an.

R. LINDNER, H.J. MATZKE und F.R. FRANZ, SCHMITZ, Göteborg: *Spaltprodukt-Diffusion und Selbstdiffusion in Hochtemperatur-Kernbrennstoffen.*

Die Diffusion der Spaltgase ^{133}Xe und ^{85}Kr wurde in reaktorreinen (<0,1 ppm B und <100 ppm Na und Ca) Uranoxiden verschieden Sauerstoff-Gehalts und in Uranmonocarbid UC mit 4,8 Gew.-% C untersucht. Als Ausgangsmaterial dienten Einkristalle von 10^{-5} bis 10^{-4} cm Korngröße, die durch Erhitzen in Argon- bzw. H_2 -Atmosphäre (1000 °C, 24 h) rekristallisiert worden waren. Diese wurden im Stockholmer Reaktor R 1 mit einer Dosis

von etwa 10^{17} n/cm² in argon-gefüllten Quarz-Ampullen bestrahlt. In einer Zirkulationsapparatur (Argon bzw. H_2 von 10 bis 20 Torr Überdruck) wurde durch schnelles Erhitzen auf eine jeweils bestimmte Temperatur die Aktivität des entweichenden Spaltgases in Abhängigkeit von der Zeit mit einem Zählrohr gemessen. Aus der graphischen Darstellung (Aktivität gegen \sqrt{t}) wurden die Diffusionskoeffizienten ermittelt. Die Diffusionskoeffizienten für ^{133}Xe und ^{85}Kr nehmen mit steigendem Sauerstoff-Gehalt innerhalb der UO_2 -Phase ($\text{UO}_{2,0}$ bis $\text{UO}_{2,14}$) linear zu, während die Aktivierungsenergien konstant etwa 50 kcal/Mol betragen. Die Diffusionskoeffizienten für ^{133}Xe sind im Bereich 800 bis 1600 °C durchweg etwas kleiner als für ^{85}Kr . In U_3O_8 erfolgt die Diffusion rascher mit einer Aktivierungsenergie von nur 19,7 kcal/mol. Auch in UC liegen die Diffusionswerte über denen in UO_2 geringen Sauerstoff-Überschusses. Beim UC ist jedoch auch bei größeren Kristallen für das Diffusionsverhalten die äußere Korngröße maßgeblich, so daß das Carbid dem Oxyd, bei dem auch scheinbar dichtes Material aus Mikrokristalliten zusammengesetzt ist, in bezug auf gehemmte Spaltgas-Abgabe überlegen sein kann.

W. KUTZELNIGG und *R. MECKE*, Freiburg i. Brsg.: *Infrarotspektroskopische Untersuchungen an organischen Kationen.*

Bei den Salzen organischer Basen, insbesondere den Hydrochloriden, liegen im allgemeinen sehr starke Wasserstoff-Brücken zwischen Kation und Anion vor, die im IR-Spektrum Anlaß zu sehr breiten und stark strukturierten Absorptionen geben. Von Salzen mit komplexen Anionen, z. B. SbCl_6^- oder PtCl_6^{4-} , erhält man dagegen nahezu die Spektren der ungestörten Kationen. In derartigen Salzen lassen sich primäre, sekundäre und tertiäre Ammonium- sowie Immonium- und Oxonium-Salze eindeutig unterscheiden. Außer den Wasserstoff-Brücken zum Anion sind auch solche zum Kristallwasser sowie zu einem weiteren Molekül Base (in den sog. anomalen Salzen) möglich. Ihr Einfluß auf das IR-Spektrum wurde an Salzen des Harnstoff-Kations, das ein Oxonium-Ion ist, demonstriert.

HANS MEIER und *A. HAUS*, Bamberg: *Zum Problem organischer Photodioden* (vorgetr. von H. Meier).

Die Einteilung der photoelektrisch aktiven organischen Farbstoffe in p- und n-Leiter, deren Stromübertragung (wie Messungen der Gasabhängigkeit von Photo- und Dunkelstrom, Thermokraft, Kristallphotoeffekt u. a. beweisen) in der Hauptsache durch Defektelektronen oder Elektronen erfolgt, führte zur Prüfung des organischen pn-Übergangs. In Übereinstimmung zur anorganischen pn-Struktur besitzt ein aus einem p- und n-leitenden Farbstoff zusammengesetztes System (z. B. Merocyanine/Triphenylmethan-Farbstoffe) die Eigenschaft einer Photodiode, die bei Belichtung mit sichtbarer Strahlung einen Kurzschlußstrom I_0 und eine Leerlaufspannung E_∞ ohne äußere Hilfsspannung ergibt. Charakteristische Merkmale dieser Photoelemente sind: Reversibilität von I_0 und E_∞ ; weitgehend trägeloses Einsetzen und Abklingen (unter 10^{-2} sec); Konstanz der Photoaktivität bei langer Belichtung (>15 min); Größenordnung des Photostroms bis maximal 10^{-7} A bei einer Quantenausbeute von etwa 10^{-2} ; maximale Photoaktivität bei verminderter Druck (Grenze: $5 \cdot 10^{-8}$ Torr); Proportionalität zur Lichtintensität; Vergrößerung oder Verkleinerung von I_0 durch eine verschiedene gepolte Hilfsspannung; Unabhängigkeit des Effekts vom Elektrodenmaterial (Ag, Au, Rh); Stromrichtung im Zellinneren vom p- zum n-leitenden Farbstoff. Die Erklärung des Effekts gelingt mit dem für den festen organischen Farbstoff entwickelten elektronischen Leitungsmodell: An der Berührungszone der durch den Leitungscharakter voneinander abweichenden Farbstoffe entsteht eine Raumladung und ein inneres elektrisches Feld durch Ausgleich der Fermi-Niveaus, das die bei der Strahlungsabsorption innerhalb der Farbstoff-Grenzschicht erzeugten Elektronen-Defektelektronen-Paare trennt und in den äußeren Kreis übertragen läßt. Die Theorie erklärt nicht nur die allgemeinen Eigenschaften dieser Photoelemente, sondern erlaubt auch die Ableitung und Vorhersage der Stromrichtung aus dem p- und n-Charakter der Farbstoffe.

HORST MÜLLER, Freiburg/Brsg.: *Wärme- und Strahlenausheilung von reaktorbestrahltem Calciumbromat.*

82 % der durch Reaktorbestrahlung von CaBrO_3 gebildeten ^{82}Br -Aktivität läßt sich nach Zusatz von Br als Träger durch Extraktion mit CHCl_3 von der Ausgangsverbindung abtrennen. Der Rest von 18 % verbleibt als Retention beim CaBrO_3 . Durch Zufuhr thermischer Energie oder ionisierender Strahlung läßt sich die Retention stark erhöhen. Eine Behandlung der CaBrO_3 -Kristalle mit 1,8-MeV-Elektronen vor der Neutronenbestrahlung erniedrigt die Anfangsretention, jedoch sind Dosen über 10 Megarad kaum noch von Einfluß. Dieser Befund legt die Abhängigkeit der Retentionsänderungen von Gitterfehlstellen nahe. Die vorbestrahlten

CaBrO_3 -Kristalle weisen bei gleicher Temperatur einen höheren Grenzwert des thermischen Ausheilungsvermögens auf als die unbeschädelten. Ein bei einer bestimmten Temperatur ausgeheilter Kristall wird durch eine Elektronenbestrahlung, die selbst nur eine geringe Retentionsänderung bewirkt, zu erneuter thermischer Ausheilung angeregt. Einen erheblichen Einfluß auf die Retention hat die Entwässerung des $\text{CaBrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

F. PLÖGER und H. ZIEHL, Wolfgang b. Hanau: *Die Uran-Extraktion bei der Herstellung von Kernbrennstoffen.*

Uran wird aus Konzentrat-Lösungen mit Tri-n-butylphosphat (TBP) in Kolonnen mit in der Senkrechten bewegten Einbauten extrahiert, die im Gegensatz zu sonst bekannten Extraktionsapparaturen wie „mixer-settler“, „pumper-decanter“, Pulskolonnen für alle drei Extraktionsstufen (Extraktion, Waschung und Reextraktion) verwendet werden können. Die Einbauten müssen nach Form und Abstand auf die Faktoren abgestimmt werden, die den Stoffaustausch und mögliche Emulsionsbildungen in den Kolonnen bestimmen. U. a. haben sich sternförmige Einsätze aus Polyäthylen bewährt. Experimentell läßt sich eine optimale Frequenz der Auf- und Abbewegung der Einbauten ermitteln. Bei dieser Frequenz erreicht man das Maximum der Uran-Konzentration in der organischen Phase, die für die Abreicherung von Verunreinigungen besonders wichtig ist, gleichzeitig erreicht man ein Minimum der Uran-Konzentration in den ausgetriebenen Lösungen. Verglichen mit Angaben anderer Forscher über Pulskolonnen ist bei gleicher Länge die Anzahl der theoretischen Austauschstufen in Kolonnen mit bewegten Einbauten größer.

A. RASSOUL und J. LANGHOFF, Mainz und W. HERR, Köln: *Neutroneninduzierte Kernreaktionen zum Nachweis von geochemisch bedeutsamen Spurenelementen in Mineralien* (vorgetr. von J. Langhoff).

Verlässliche Altersbestimmungen kleiner Substanzproben nach der K/Ar-Methode waren bisher lediglich mit Hilfe des Massenspektrometers möglich. Neuerdings erwies sich die Neutronenaktivierungstechnik als geeignet, Mikromengen von radioaktivem ^{40}Ar (10^{-8} g/g) über die Kernreaktion $^{40}\text{Ar}(\text{n},\gamma)^{41}\text{Ar}$ sicher zu erfassen. Das Argon wird quantitativ aus den Mineralproben extrahiert, gereinigt, und in Quarzampullen 8 bis 10 h bei einem Fluß von 10^{12} therm. Neutronen/ $\text{sec} \cdot \text{cm}^2$ bestrahlt. Spurenverunreinigungen durch „normales“ Luft-Argon lassen sich durch die $^{36}\text{Ar}(\text{n},\gamma)^{37}\text{Ar}$ -Reaktion bestimmen, so daß eine Korrektur möglich wird. Das Verfahren wurde sowohl an trügerfreiem ^{37}Ar überprüft als auch durch Kontrollbestimmungen an Rb-haltigen Proben.

Die Kernreaktion $^{40}\text{Ca}(\text{n},\alpha)^{37}\text{Ar}$ ermöglicht, das Studium des Diffusionsverhaltens von ^{37}Ar sowie eine elegante Ca-Bestimmung.

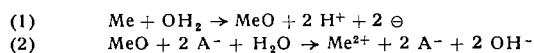
GÜNTHER SCHMIDT und W. HERR, Köln: *Über die beim ^{80}Br -Kernisomeren-Übergang stattfindenden chemischen Folgereaktionen in anorganischen Komplexen.*

Beim Kernisomeren-Übergang ^{80m}Br (4,4 h) \rightarrow ^{80g}Br (18 min) erhält das Tochteratom nach Aussendung von Konversions- und Auger-Elektronen eine durchschnittliche Ladung von + 10, deren Folge eine chemische Differenzierung des Tochteratoms sein kann. Es wurden die mit ^{80m}Br markierten Hexabromo-komplexe der vierwertigen Metalle Re, Os, Ir und Pt untersucht. Nach Ausfällen der sauer gelösten Komplexe mit Cs^+ -Ionen ließen sich im Filtrat je nach Komplexsalz bis zu 90 % der ^{80g}Br -Aktivität nachweisen. Im Kristall wurde keine merkliche ^{80g}Br -Trennung beobachtet. Um reproduzierbare Werte zu erhalten, mußte der normale Br-Isotopenaustausch klein gehalten werden. Die Hexabromo-Komplexe des Re, Os und Ir tauschen bei Zimmertemperatur mit freien Br⁻-Ionen nur sehr langsam aus, die Aktivierungsenergie wurde beim Re- und Os-Komplex zu 29,4 kcal/Mol bestimmt. K_2PtBr_6 tauscht dagegen auch bei Zimmertemperatur rasch mit freien Br⁻-Ionen aus. Dieser Austausch läßt sich durch Zusätze beeinflussen. Licht beschleunigt, als Inhibitoren wirken besonders stark Oxydationsmittel (freie Halogene, $\text{K}_2\text{Fe}(\text{CN})_6$, K_2IrCl_6 , AuCl_3 , H_2O_2 , KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) auch in kleiner Konzentration. Diese Austausch-inhibitoren beeinflussen beim PtBr_6^{2-} die ^{80g}Br -Ausbeute (in H_2SO_4 -saurer Lösung je nach Inhibitor 55 bis 70 %). Ferner steigt bei diesem Salz die ^{80g}Br -Ausbeute mit zunehmender Br⁻- oder Cl⁻-Konzentration auf einen Grenzwert von 85 % an. Es wird eine Aktivierung des Isotopenaustausches zwischen freien Br⁻-Ionen und dem als Folge des Kernisomeren-Überganges noch angeregten „Komplex-Brom“ angenommen.

K. SCHWABE, C. H. WEISSMANTEL und W. NOWAK, Dresden: *Aufnahme von markierten Ionen durch Metallocberflächen.*

Die Aufnahme von Anionen an Metallocberflächen (insbesondere Platin und Nickel) wird durch Markierung gemessen. Bei den Ionen $^{38}\text{Cl}^-$, $^{38}\text{ClO}_4^-$, H^{35}S^- , $\text{H}^{35}\text{SO}_4^-$ bzw. $^{35}\text{SO}_4^{2-}$ gelingt es, die Sorption in der Lösung zu messen, so daß Fehler durch Spülen usw. ausgeschlossen sind. Aus der Kinetik der Aufnahme muß ge-

schlossen werden, daß es sich nicht um eine Adsorption, sondern um eine Verdrängung von chemisorbiertem Sauerstoff handelt. Dies ergibt sich auch daraus, daß sauerstoff-freie Metallocberflächen die Anionen fast momentan aufnehmen. Die Adsorptionsfestigkeit nimmt in der Reihenfolge HS^- , Cl^- , SO_4^{2-} , ClO_4^- ab. Autoradiographien an polykristallinen Blechen und Einkristallen zeigen, daß die Anionen in erster Linie an den Korngrenzen aufgenommen werden und daß sie auch bei hohen Temperaturen praktisch keine Oberflächenbeweglichkeit zeigen. Durch Messungen mit Sauerstoff-18 wird der Austausch des Sauerstoffs von chemisorbierten Schichten und Phasenoxyden verglichen. Nach einer neuen Auffassung über die Passivität der Metalle tritt bei der anodischen Polarisation von Metallen mit großer Durchtrittsüberspannung eine



Konkurrenz passivierender (Gl. 1) und aktivierender (Gl. 2) Vorgänge auf, wobei die Adsorptionsfähigkeit des Anions von entscheidender Bedeutung ist.

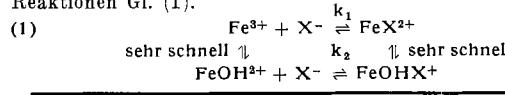
K. E. SEYB und G. HERRMANN, Mainz: *Trennung von Spaltprodukten an Ionenaustauschern.*

Für ein Verfahren zur einfachen, schnellen und quantitativen Trennung der Spaltprodukte wurde ihr Verhalten an Ionenaustauschersäulen untersucht. J- und Ru-Aktivitäten zeigten an Austauschersäulen kein reproduzierbares Verhalten, wie auch aus Arbeiten von K. A. Kraus und japanischen Forschern bekannt. Die beiden Elemente wurden abdestilliert und das verbleibende Gemisch mit Hilfe von Ionenaustauschern in drei Fraktionen zerlegt.

Von den Elementen mit mehr als 1 Tag Halbwertszeit werden Cd, Zr, Mo, Nb, Np, Pu, U, Te, Sn und Sb aus konzentrierter HCl an einem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert und im wesentlichen durch Elution mit HCl und HF abnehmender Konzentration getrennt. Aus verdünnter HCl werden dann die Elemente Ag und Rh an einem stark basischen Anionenaustauscher adsorbiert und mit HCl steigender Konzentration selektiv eluiert. Bei Isotopengemischen nahezu gleicher Intensität ergaben sich Ausbeuten > 95 % mit über 95-proz. Reinheit. Cs, Y, Seltene Erden (La bis Tb), Sr und Ba (nicht hingegen As) werden an einem stark sauren Kationenaustauscher adsorbiert. Man eluiert mit NH_4Cl und α -Hydroxyisobuttersäure.

H. WENDT und H. STREHLOW, Göttingen: *Untersuchungen chemischer Relaxationsvorgänge in Eisen(III)-Salzlösungen mit der Drucksprungmethode.*

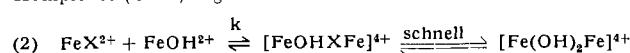
Mit der Drucksprungmethode¹⁾ wurden bei 25 °C die schnellen Reaktionen des Fe^{3+} -Ions mit verschiedenen Anionen und bei variiertem pH untersucht. Dabei konnten zwei Gruppen von Reaktionen mit Relaxationszeiten der Größenordnung 10^{-3} sec bzw. 10^{-1} sec beobachtet werden. Der schnellere Vorgang entsprach den Reaktionen Gl. (1).



Anion X ⁻	k_1 (1 mol ⁻¹ sec ⁻¹)	k_2 (1 mol ⁻¹ sec ⁻¹)
Cl ⁻	9,6	$1 \cdot 10^4$
SCN ⁻	$1,2 \cdot 10^2$	$1 \cdot 10^4$
SO ₄ ²⁻	$\approx 10^3$	$2 \cdot 10^5$

Tabelle 1. k_1 und k_2 für Gl. (1)

Die langsame Reaktion konnte der Bildung eines zweikernigen Komplexes (Gl. 2) zugeordnet werden.



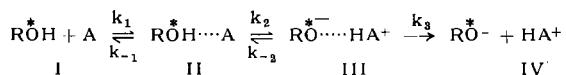
Anion X	k (1 mol ⁻¹ sec ⁻¹)
OH ⁻	180 ± 20
Cl ⁻	30 ± 5
Br ⁻	25 ± 10
SCN ⁻	30 ± 5
SO ₄ ²⁻	25 ± 10

Tabelle 2. k für Gl. (2)

K. H. GRELLMAN und A. WELLER, Stuttgart: *Messung der Bildungsgeschwindigkeit von Wasserstoffbrücken-Assoziaten im angeregten Zustand.*

Durch Fluoreszenzuntersuchungen mit 3-Hydroxypropan (ROH) in nichtwäßrigen Lösungsmitteln konnte gezeigt werden, daß protonolytische Reaktionen im angeregten Zustand (ROH*) mit geeigneten Protonenacceptoren (A) nach

¹⁾ H. Strehlow u. M. Becker, Z. Elektrochem. 63, 457 [1959].



verlaufen, wobei die Zwischenzustände II und III Wasserstoffbrücken-Assoziate sind. Die vom angeregten Hydroxypyren in den Zuständen I bis IV emittierten Fluoreszenzspektren sind verschieden und können in Übereinstimmung mit theoretischen Überlegungen diesen Zuständen eindeutig zugeordnet werden.

Durch Variation der Reaktionsbedingungen konnten die einzelnen Reaktionsschritte, insbesondere die Bildung des H-Brücken-Assoziats II, untersucht werden. Verwendet man nämlich als Acceptor Pyridin oder Pyridin-Derivate, dann ist das H-Brücken-Assoziat fluoreszenzunfähig. Die Gesamtreaktion wird dadurch bei Zustand II abgebrochen, so daß k_1 aus Messungen der Fluoreszenzintensität ermittelt werden kann. Dieser Reaktionsschritt verläuft im wesentlichen diffusionsbestimmt, kann aber durch Solvationseffekte verlangsamt werden. So ist k_1 in Benzol um den Faktor 2 und in Dioxan um den Faktor 20 kleiner als in Methylcyclohexan.

Im Gegensatz zu wäßrigen Lösungen, wo das Proton die Hydrathülle rasch durchwandern kann, ist in nichtwäßrigen Lösungen ein direkter Kontakt der Reaktionspartner notwendig, damit sich das Gleichgewicht $\text{II} \rightleftharpoons \text{III}$ einstellen kann, wofür nach Messungen an innermolekularen Protonenübergängen²⁾ bei Zimmertemperatur weniger als 10^{-11} sec benötigt werden.

²⁾ A. Weller, Z. Elektrochem. 60, 1144 [1956].

FRAZ E. WITTIG und E. GEHRING, München: Das Verhalten der Mischungswärmen in den binären flüssigen Systemen des Antimons mit anderen B-Metallen.

Es wurde ein Hochtemperaturkalorimeter zur Messung von Reaktionswärmen mit einer Genauigkeit von 1 bis 2% bei Temperaturen zwischen 600 und 1000 °C entwickelt und die Mischungswärmen in den flüssigen binären Systemen des Antimons mit Zink, Cadmium, Indium, Thallium, Zinn, Blei und Wismut im ganzen Konzentrationsbereich bestimmt. Die aus den Mischungswärmen HM gemäß $\xi = \frac{HM}{x(1-x)}$ berechneten ξ -Kurven wurden nach der Position des zweiten Partners im Periodensystem zusammengestellt. Übereinstimmend mit früher von uns aufgestellten Regeln für diesen Bereich des Periodensystems fanden wir in der 5. Periode in der Folge Sb-Sn-In-Cd eine zweimalige Verschiebung der ξ -Kurven nach negativeren Werten (ausgehend von Sb-Sb mit $\xi = 0$ über Sb-Sn bis zum Minimum bei Sb-In) und eine umgekehrte Verschiebung nach positiveren Werten für Sb-Cd. In der 6. Periode ergibt sich der gleiche Verlauf bei durchweg positiveren Werten. Ein ähnliches Verhalten kann in der 4. Periode erwartet werden.

In den Systemen des Antimons mit Zink, Cadmium und Indium zeigen die ξ -Kurven in Abhängigkeit von der Konzentration ein ausgeprägtes Minimum im Sinne einer Verfestigung der A-B-Bindung. Elektrische Leitfähigkeit und diamagnetische Suszeptibilität zeigen ein ähnliches Verhalten, vermutlich bedingt durch eine stärkere Kopplung der p-Elektronen zur Verfestigung der A-B-Bindung.

[VB 363]

Chemie-Dozenten-Tagung

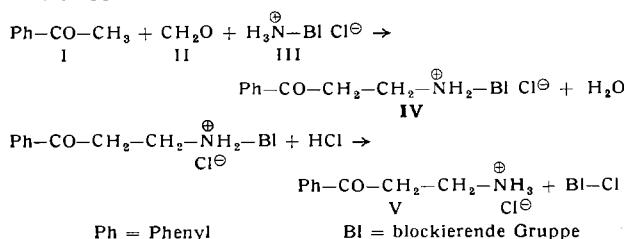
31. Mai bis 2. Juni 1960 in Jena

Aus den Vorträgen:

H. BECKER, E. FANGHÄNEL und W. ECKNIG, Dresden: Untersuchungen zur Mannich-Reaktion. Eine einfache Darstellung sekundärer Mannich-Basen.

Prim. und sek. Mannich-Basen $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ bzw. $\text{RCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHR}'$ sind bisher nur in Ausnahmefällen durch die direkte Mannich-Reaktion synthetisierbar.

Es wurden zunächst Modellversuche an Acetophenon beschrieben, prim. Mannich-Basen über am Stickstoff reversibel durch Alkylgruppen blockierte sekundäre Mannich-Basen darzustellen:



Als Blockade-Gruppen dienen Alkylreste, die relativ energiearme Kationen zu bilden vermögen und deshalb eine monomolekulare Abspaltung aus der blockierten Mannich-Base erwarten lassen: Bl = tert.-Butyl- (a), Benzhydryl- (b), 4-Methoxy-benzhydryl- (c), 4,4'-Dimethoxy-benzhydryl- (d) und Trityl- (e). Diese Gruppen schirmen durch ihren sperrigen Bau die Amin-Funktion der Mannich-Base IV außerdem so weit ab, daß die sonst normale Weitereaktion zur tert. Mannich-Base ausbleibt. Die durch eine der Gruppen a-e blockierten sek. Mannich-Basen IV bilden sich sehr glatt mit Ausbeuten von 80-90%, während die Schutzgruppen d bzw. e bereits in der Mannich-Reaktion I → IV praktisch vollständig abgespalten werden, so daß mit weiterem Acetophenon und Formaldehyd tert. Mannich-Basen entstehen. Umgekehrt sind die Mannich-Basen IV mit den Schutzgruppen a bzw. b gegen konz. HCl bei 150 °C beständig, und nur c liefert unter diesen Bedingungen glatt die prim. Mannich-Base mit 74% Ausbeute (V). Das Verfahren erwies sich als ungeeignet zur Darstellung sek. Mannich-Basen, da diese unter den Bedingungen der Hydrolysereaktion analog IV nicht stabil sind. Es wurde jedoch gefunden, daß sek. Mannich-Basen, z. B. $\text{R}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NHCH}_3$, glatt entstehen, wenn man in die Mannich-Reaktion nicht das Methylamin-chlorhydrat sondern das saure Oxalat einsetzt. Als saure Oxalate wurden erhalten: $\text{PhCOCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 161-163 °C; 73%), $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 141-143 °C; 60%), $\text{CH}_3\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 136-138 °C; 69%), $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COCH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{NHCH}_3$ (Fp 164-166 °C; 74%).

Die Struktur wurde bewiesen durch Überführung in die N-p-Tosyl-Derivate, die auch durch Michael-Addition der entspr. Vinylketone an N-p-Tosyl-methylamin erhältlich sind.

L. BIRKOFER, CHRISTEL MARGOT KAISER und H. KOSMOL, Köln: Neue Inhaltsstoffe der Blüten von *Petunia hybrida* (vorgetr. von Chr. Kaiser).

Im Rahmen genetischer Untersuchungen wurden im Botanischen Institut der Universität Köln Pflanzen von *Petunia hybrida* gezüchtet. Ihre Blüten enthalten, wie die chromatographische Auftrennung zeigt, neben Anthocyane und Flavonen eine Reihe von im UV-Licht leuchtend blau fluoreszierenden Stoffen. Rf-Werte und Fluoreszenzfarben ließen das Vorliegen von Chlorogensäuren und der entspr. Ester der Chinasäure mit Ferula- und p-Cumarsäure vermuten. Nach der alkalischen Hydrolyse wurde jedoch neben Kaffee-, Ferula- bzw. p-Cumarsäure als zweites Spaltstück keine Chinasäure, sondern Glucose bzw. Gentiobiose gefunden, was gegen Substanzen vom Chlorogensäure-Typus sprach. Die positive Hydroxamsäure-Probe und die Empfindlichkeit gegen 1-proz. Salzsäure und Natronlauge bei Raumtemperatur weisen auf eine esterartige Bindung der hydroxylierten Zimtsäuren mit dem C₁-Atom der Zucker hin. Zum Beweis wurden die bisher unbekannte 1-Kaffoyl-β-D-glucose, 1-Kaffoyl-β-gentiobiose und 1-Feruloyl-β-D-glucose hergestellt. Sie sind UV-spektroskopisch, fluoreszenz-analytisch und papierchromatographisch [Rf-Werte (Butanol-Eisessig-Wasser 40:10:22): 0,54; 0,30; 0,58] mit den entspr. Verbindungen aus Petunienblüten identisch. Neben diesen in ihrer Struktur gesicherten Estern wurden Stoffe mit den Rf-Werten 0,35; 0,40; und 0,62 isoliert, von denen Vortr. aus Analogiegründen annehmen, daß es sich um 1-Feruloyl-, 1-p-Cumaroyl-gentiobiose und 1-p-Cumaroyl-β-D-glucose handelt.

In diesen Zuckeresten liegt ein neuer, natürlich vorkommender Verbindungstyp der im Pflanzenreich weitverbreiteten Kaffee-, Ferula- und p-Cumarsäure vor, dessen Auftreten, wie Vortr. inzwischen festgestellt haben, nicht auf Petunien beschränkt ist.

H. G. DÄSSLER, Tharandt: Zur Rauchschadendiagnostik. Bestimmung von SO_2 auf Pflanzenleisten.

Die Polarographie erlaubt die qualitative und quantitative Ermittlung auf Pflanzenteilen niedergeschlagener Schwefeldioxyd-Mengen. Die schweflige Säure wird mit 0,01 n-Natronlauge von den Zweigen abgewaschen und unmittelbar vor dem Polarographieren mit 5 n-Salzsäure in Freiheit gesetzt. Fixieren des Schwefeldioxyds mit Wasser ergibt Verluste beim Entlüften der polarographischen Zelle und damit ungenaue Werte. Zur Feststellung der vorhandenen SO_2 -Mengen dienen Testpolarogramme, die teils durch Begasen von Versuchspflanzen mit definierten SO_2 -Luftgemischen, teils durch Einleiten bestimmter Gasmengen in 0,01 n-Natronlauge hergestellt werden. Die Stufenhöhe von Lösungen mit unbekanntem Gehalt an schwefriger Säure wird mit den Testpolarogrammen verglichen und somit auf den wirklichen Schadgasgehalt geschlossen. Der bisher tiefste, einwandfrei ermittelte Wert lag bei 0,011 mg. Das Verfahren eignet sich zur Bestimmung von Rauchschäden in der Forstwirtschaft.