

Zur Klärung des Reaktionsablaufes der Ringsynthese dienten folgende Versuche: Bis-cyclooctadien-(1.5)-Nickel(0)<sup>28</sup>) wurde in Benzol mit einem großen Überschuß an Butadien bei 20 °C zwei bis drei Tage stehen gelassen. Anschließend wurden alle flüchtigen Reaktionsprodukte im Hochvakuum abgezogen. Das Destillat enthielt neben Benzol nur Cyclododecatrien und Cyclooctadien. Als Rückstand erhielt man ein dunkelrotbraunes Öl, in dem das gesamte Nickel(0) komplex gebunden vorlag. Eine Probe des Rückstandes wurde in Hexan mit Wasserstoff geschüttelt. Neben metallischem Nickel entstand dabei n-Dodecan. Eine zweite Probe wurde auf 80–100 °C erhitzt und dann hydriert. Das Reaktionsprodukt bestand hauptsächlich aus Cyclododecan neben wenig n-Dodecan. Eine dritte Probe wurde mit Triphenylphosphin umgesetzt. Aus der Reaktionsmischung konnte jetzt Cyclododecatrien-(1.5.9) als Hauptprodukt abgetrennt werden. Auf Grund dieser Versuche darf man annehmen, daß die Ringbildung über die Zwischenstufe eines Komplexes verläuft, in dem drei Butadien-Moleküle an einem Nickelatom fixiert sind. Durch Verdrängung bzw. durch Erhitzen kann der 12-Ring geschlossen werden, während die unmittelbare Hydrierung den letzten Schritt zum Ringschluß verhindert.

VIKTOR WOLF, Hamburg: Die direkte Verknüpfung von Stickstoff mit der Kohlenstoff-Dreifachbindung.

1-Brom-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3) und Piperidin ergeben nicht 1-Piperidino-3-methyl-pentin-(1)-ol-(3), sondern  $\beta,\beta$ -Methyläthyl-acrylsäurepiperidid, Butanon, 3-Methyl-pentanol-(3)-on 2 und Essigsäurepiperidid. Zur Gewinnung echter Acetylenyl-amine wurden Phenyl-brom-acetylen und Diäthylamin umgesetzt, doch ergab sich zu 44 %  $\omega,\omega$ -Bis-diäthylamino-styrol (I). Da sich also freies Amin vor oder nach der Substitution des Bromatoms an die Dreifachbindung addiert, wurde N-Chlor-diäthylamin mit Lithium-phenylacetylen umgesetzt. Der Austausch von Chlor und Lithium überwiegt. Durch Reaktion des gebildeten Phenyl-chlor-acetylen mit Lithium-phenylacetylen entsteht daneben Diphenyl-diacetylen. Durch aminierende Kondensation wird auch 1-Diäthylamino-phenylacetylen (II) gebildet, das auch aus Phenylacetylen-magnesiumbromid und Chlor-diäthylamin entsteht. IR-Spektrum,

Hydrierung zu Phenäthyl-diäthylamin, Addition von Diäthylamin zu I und Hydratisierung zu Phenylessigsäure-diäthylamid sichern die Konstitution von II.

*MAX ZIEGLER, Göttingen: Analytische Fällungs- und Extraktions-Verfahren für Silber und Gold.*

Durch die Anwendung schwerlöslicher Fällungsreagentien oder der Flüssig-flüssig-Extraktion sind eine Reihe von Trennungsverfahren für Silber und Gold von anderen Übergangsmetallen möglich, wodurch geringe Mengen der erstgenannten Elemente bestimmbar sind.

Als Fällungsreagentien wurden Dowex-1-saccharinat,  $As_2S_3$  und  $CdS$  benutzt, als extraktionsfördernde Mittel zur Abtrennung von Acidokomplexen der genannten Metalle die Tributylammoniumsalze (TBA) oder Polyäthylenglykole (PAG).

Fällungsmittel bzw. extrahierte Verbindung	Trennungsmöglichkeit bis zum Verhältnis
Dowex-I-saccharinat	Ag/Pb = 1:200
As <sub>2</sub> S <sub>3</sub> .....	Ag/Co, Pb, Cu = 1:500:2000:4000
CdS .....	Ag/Pb = 1:10000
Ag <sub>2</sub> S .....	Au/Pb = 1:5000
[TBA] <sub>3</sub> [Ag (SCN) <sub>4</sub> ] ..	Ag/Pb, Bi = 1:2000:1200
[TBA] [Ag Saccharin <sub>2</sub> ]	Ag/Pb,Cu,Bi,Ni,Fe = 1:1000000:250:100:100:75
[PAG] [Au Br <sub>4</sub> ] .....	Au/Pb, Cu, Fe = 1:5000:1000:10000
[PAG] [Au Saccharin <sub>2</sub> ]	Au/Pt, Bi, Sb, Cu, Pb = 1:2000:2000:1500:6000:50000
[PAG] [Au Cl <sub>4</sub> ] .....	Au/Pt, Pd, Rh, Ru

Durch die Fällungsreaktionen können die Metallionen noch aus Verdünnungen von  $1:10^6$  quantitativ abgeschieden werden. Das Gold wird in der nichtwässrigen Phase in der Form der genannten Komplexe photometrisch bestimmt. Das Silber wird aus den nichtwässrigen Phasen als formelreines  $\text{Ag}_2\text{S}$  gefällt und kann direkt ausgewogen oder in kolloidaler Verteilung in der nichtwässrigen Phase photometriert werden. [Vp 388]

[VB 388]

## Chemische Wirkungen von Kernumwandlungen

Prag, 24.-27. Oktober 1960

An diesem von der Internationalen Atomenergieagentur mit Sitz in Wien veranstalteten Symposium<sup>1)</sup> nahmen ca. 170 Wissenschaftler aus 24 Ländern teil. Es wurden insgesamt ca. 90 Arbeiten vorgelegt.

### Aus den Vorträgen:

D. URGH und R. WOLFGANG, New Haven, Conn.: Reaktion heißer Wasserstoff-Atome mit Alkenen.

Bei der Einwirkung von heißen Tritium-Atomen aus der Reaktion  ${}^3\text{He}(n,p) {}^3\text{T}$  auf Alkene entstehen im wesentlichen HT, tritium-markiertes Ausgangsalken und eine Reihe tritium-markierter Alkene geringerer Kohlenstoffzahl, die charakteristisch für das Ausgangsalken sind. HT entsteht durch Angriff von Rückstoß-Tritium auf H in Richtung der C—H-Bindung unter Abspaltung des Wasserstoffs ( ${}^3\text{T} \rightarrow \text{H}—\text{R} = \text{HT} + \cdot\text{R}$ ;  ${}^3\text{T}$  bedeutet energiereiches bzw. angeregtes T), markiertes Alken hingegen durch Angriff senkrecht zur C—H-Bindung durch Umbesetzung des Wasserstoffs ( ${}^3\text{T} \rightarrow \text{H} = \text{T} + \cdot\text{H}$ ). Für Alkane sind die Reaktionsmögl

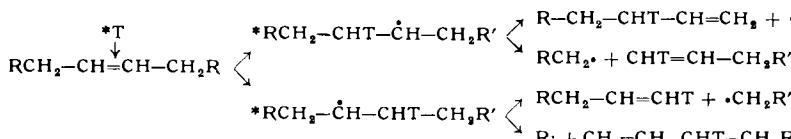
lichkeiten damit im wesentlichen erschöpft, für Alkene verbleibt noch der direkte Angriff des Tritiums auf die Doppelbindung. Die dabei entstehenden energiereichen Radikale zerfallen dann in für das Ausgangsalken charakteristische markierte Alkene kürzerer Kohlenstoffkette und Restradikale

und -Ausbeute nicht, was beweist, daß die Reaktion schnell und über angeregte Zwischenzustände und nicht über thermische Radikale verläuft.

*G. STÖCKLIN, F. SCHMIDT-BLEEK und W. HERR, Mainz und Jülich: Untersuchung der organischen Halogenrückstoßprodukte in flüssigen Alkylchloriden, -bromiden und -jodiden unter besonderer Berücksichtigung des Einflusses von Aminen als Radikalfänger.*

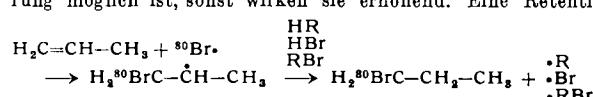
Das Ziel dieser Arbeit war der Vergleich des Rückstoßverhaltens der drei Halogene in Alkylhalogeniden bei Variation verschiedener Versuchsbedingungen. Während die Retention von n-Propylchlorid bis zu  $10^7$  r ziemlich konstant bleibt, steigt sie für das Bromid und Jodid ab  $10^4$  r wegen der Reaktion von radiolytisch erzeugten Radikalen mit HX stark an. Für n- $C_3H_7J$  nimmt die Retention ab ca.  $5 \cdot 10^5$  r jedoch wieder ab, da durch die Strahlung freigesetztes Jod als Radikalfänger wirkt. Die die Neutronenstrahlung begleitende  $\gamma$ -Strahlung führt zu folgenden Isomerisierungen der markierten Propylhalogenide: n- $C_3H_7Cl \rightarrow i-C_3H_7Cl$  und i- $C_3H_7Br \rightarrow n-C_3H_7Br$ . Die Bromid-Isomerisierung kann durch Reaktion von radiolytisch erzeugtem Propylen mit thermischen Rückstoßbromatomen erklärt werden.

In den drei n-Propylhalogeniden steigt die organische Retention vom Chlorid zum Jodid an, der Anteil der Ausgangssubstanz beträgt 32 % für das Chlorid, 62 % für das Bromid und  $\text{CH}_3 + \cdot\text{R}'$  89 % für das Jodid. Es werden keine Dijodide gefunden. Daraus folgt wegen der vom Chlor zum Jod steigenden Aktivierungsenergien für die jeweiligen Bildungsreaktionen, daß Dihalogenide und höhere Homologe nur über thermische Radikale entstehen. In Übereinstimmung damit steigt in gleicher Richtung die Wirkung der freien Halogene als Radikalfänger. Verschiedene Stoffe wurden auf ihre "scavenger"-Wirkung untersucht. Primäre und sekundäre Amine erniedrigen die Retention (außer für Jodide).



In Übereinstimmung mit diesen Vorstellungen ist wegen des weitgehend statistischen Angriffs des  ${}^3T$  der Anteil von  $HT$  und markiertem Ausgangsalken um so größer, je mehr gesättigte  $C-C$ -Bindungen das Monoalken enthält. Alkene, die nicht dem geschilderten Reaktionsweg entstammen, entstehen auf Seitenwegen in einer um eine Größenordnung geringeren Menge. Als Radikalfänger zugesetzter Sauerstoff beeinflußt die Alken-Zusammensetzung

<sup>1)</sup> Vgl. Angew. Chem. 71, 738 [1959].



erhöhung bis zu 100 % bewirken quaternäre Ammoniumsalze und andere Oniumsalze bereits bei Konzentrationen von  $10^{-2}$  bis  $10^{-3}$  Mol %.

R. M. LEMMON, R. T. MULLEN und F. L. REYNOLDS, Berkeley, Calif.: *Reaktionen beschleunigter  $^{14}\text{C}^+$ -Ionen mit Benzol.*

$^{14}\text{CO}_2$  wird in einer Bogenentladung zerlegt, und die u. a. erzeugten  $^{14}\text{C}^+$ -Ionen werden durch geeignete elektromagnetische Felder abgetrennt und mit einer Endenergie zwischen 90 und 5000 eV und einer Stromstärke von ca. 1  $\mu\text{A}$  auf Benzol von  $-160^\circ\text{C}$  gelenkt. Man erhält folgende markierte Produkte: Benzol (ca. 2 %), Toluol (ca. 1 %), Cycloheptatrien (ca. 2 %), nicht identifizierte Verbindungen mit weniger als 6 C-Atomen (ca. 90 %).  $\text{C}_6$ -Verbindungen wurden nicht gefunden. 87 % der Aktivität des Toluols sind in der Methyl-Gruppe lokalisiert. Die Ausbeute an  $\text{C}_6$ - und  $\text{C}_7$ -Verbindungen sinkt etwas mit fallender Energie der  $^{14}\text{C}^+$ -Ionen.

K. J. Mc CALLUM und W. J. EDWARDS, Saskatoon: *Chemische Wirkungen der Reaktion  $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ .*

Bei der Bestrahlung von Natriumformiat mit 23 MeV- $\gamma$ -Quanten entstehen  $^{11}\text{C}$ -Rückstoßatome mit einer Anfangsenergie von 0,5 MeV. Nach Auflösen in Wasser verteilt sich die Aktivität auf folgende Stoffe: 5 %  $\text{CO}$ , 4 %  $\text{CO}_2$ , 15 %  $\text{HCOOH}$ , 6 %  $(\text{COOH})_2$ , 11 %  $\text{CHO-COOH}$ , 31 %  $\text{CH}_3\text{OH-COOH}$ , 15 %  $\text{CHO-CHO}$ , 14 %  $\text{CH}_2\text{OH-CHO}$ . In den unsymmetrischen Verbindungen ist auch die Aktivitätsverteilung unsymmetrisch. 15 min Erhitzen auf

$\text{CHO}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{COOH}$	$\text{CH}_3\text{OH}-\text{CHO}$
55 %	45 %	75 % 25 % 20 % 80 %

$315^\circ\text{C}$  führt zu folgender Aktivitätsverteilung: 21 %  $\text{CO}_2$ , 45 %  $\text{HCOOH}$ , 14 %  $(\text{COOH})_2$ , 15 %  $\text{CH}_3\text{OH-COOH}$  und neu gebildeten 3 %  $\text{CH}_2\text{OH-CH}_2\text{OH}$ .

A. HALPERN und R. SOCHACKA, Warschau: *Rückstoßchemie von durch  $\beta$ -Zerfall entstandenen aktivierten Atomen. I. Der chemische Zustand von  $^{131}\text{J}$  aus mit  $^{131}\text{Te}$  markiertem Dibenzyltellur.*

Ein noch weitgehend ungelöstes Problem der Rückstoßchemie ist, ob die beobachteten Reaktionen durch die kinetische Energie des Rückstoßteilchens oder aber durch dessen oft recht hohe positive Ladung eingeleitet werden. Im Falle des  $(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2)_2$   $^{131}\text{Te}$  läßt sich errechnen, daß in ca. 40 % der Zerfälle die Rückstoßenergie nicht ausreicht, um die Bindung an das C-Atom zu sprengen; in diesen Fällen sollte man also  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2$   $^{131}\text{J}$  als Reaktionsprodukt erwarten. Experimentell wurde jedoch gefunden, daß die Benzyljodid-Ausbeute in festem Dibenzyltellur nur 2 %, in organischen Lösungsmitteln 10–20 % beträgt. Nach Zusatz von Radikalfängern wie Allyljodid oder Jod zu den Lösungen sinkt die Ausbeute auf 3 bis 9 %, dagegen steigt die Menge an  $\text{CH}_3\text{J}$  und  $\text{J}^-$ . Aus diesen Ergebnissen folgt: 1. Das Dibenzyltellur-Molekül zerfällt nicht wegen des Rückstoßes des Zentralatoms, sondern wegen dessen positiver Aufladung. 2. Weitere Reaktionen des  $^{131}\text{J}$  verlaufen nach dem epithermischen Modell von Libby.

T. R. SATO und H. H. STRAIN, Argonne, Ill.: *Chemische Wirkungen der Neutronenbestrahlung in Phosphor-Verbindungen.*

Während sich in Phosphor-Verbindungen mit P–H-Bindungen die  $^{31}\text{P}$ -Atome auf verschiedene Fraktionen verteilen, führt die Bestrahlung von Phosphaten praktisch nur zur Markierung der Ausgangsstanz, d. h. die Retention beträgt 100 %. Das Fehlen von polymeren Phosphaten zeigt, daß durch das  $(\text{n}, \gamma)$ -Ereignis keine genügend langdauernde Erhitzung begrenzter Bereiche auftritt. Entsprechendes gilt, wenn Pyrophosphate oder Trimetaphosphate mit Neutronen bestrahlt werden. Diese Ergebnisse werden erklärt durch die spektrale Verteilung der stoßenden  $\gamma$ -Quanten und die ungewöhnlich hohe Stabilität der Phosphat-Gruppe.

D. J. APERS und P. C. CAPRON, Löwen: *Chemische Folgen von Kernumwandlungen in Festkörpern: Raum-, Isotopen- und Ausheilungseffekte in Cobalt-, Kupfer- und Zink-phthalocyanin.*

Bei der Neutronenbestrahlung von Zink-phthalocyanin entstehen die beiden Zink-Isotope  $^{65}\text{Zn}$  und  $^{69}\text{Zn}$ . Die Retention beträgt für  $^{65}\text{Zn}$  29 %, für  $^{69}\text{Zn}$  42 %. Diese Unterschiede erklären sich aus den verschiedenen Rückstoßenergien, die sich aus den  $\gamma$ -Spektren des  $(\text{n}, \gamma)$ -Prozesses angenähert zu 447 eV für  $^{65}\text{Zn}$  und 238 eV für  $^{69}\text{Zn}$  errechnen lassen. Daraus ergibt sich weiter eine mittlere freie Weglänge von 32 bzw. 20 AE. In Übereinstimmung damit steht das Ausheilverfahren bei Erwärmung. Während die Retention des  $^{65}\text{Zn}$  ansteigt, ist das  $^{69}\text{Zn}$  offensichtlich schon so weit fortgeflogen, daß eine Rekombination nicht mehr möglich ist. Eine zweite Möglichkeit liegt in der stärkeren Zerstörung der Umgebung durch die höhere Rückstoßenergie. Für Zink-phthalocyanin  $\cdot 2$  Py-

ridin beträgt die Retention 5 % für  $^{65}\text{Zn}$  und 14 % für  $^{69}\text{Zn}$ . Die Erniedrigung der Retention gegenüber dem freien Zink-Komplex erklärt sich aus der zusätzlichen Umhüllung durch Pyridin-Moleküle, die die sofortige Rekombination nur wenig fortgeschleuderter Zink-Rückstoßatome verhindert. Auch bei dieser Verbindung ist im wesentlichen nur das  $^{69}\text{Zn}$  thermisch ausheilbar.

R. M. IYER und G. R. MARTIN, Durham: *Untersuchungen von Rückstoßreaktionen in Gemischen von Alkyljodiden.*

Werden organische Jodide mit thermischen Neutronen bestrahlt, so findet sich ein Teil des radioaktiven  $^{25}\text{min}^{-129}\text{J}$ , die sogenannte Retention, in Form des ursprünglichen Jodids wieder. Diese Retention setzt sich im wesentlichen aus einem primären Anteil zusammen, der dadurch entsteht, daß einige Moleküle trotz des Jod-Rückstoßes nicht zerfallen bzw. die Bruchstücke sofort wieder rekombinieren, und einem zweiten Anteil, der durch Reaktion des Rückstoßjods mit der Umgebung entsteht. Es gelang nunmehr erstmalig, zwischen diesen beiden Retentionsanteilen experimentell zu unterscheiden, und zwar durch Verwendung des praktisch inaktiven ( $t_{1/2} = 1,7 \cdot 10^7 \text{ a}$ )  $^{129}\text{J}$ , das aus alten Spaltstoffelementen gewinnbar ist und durch Neutroneneinfang in das 12,6 h  $^{130}\text{J}$  übergeht. Es wurden drei Gemische bestrahlt 1.  $\text{CH}_3$   $^{127}\text{J} + \text{C}_2\text{H}_5$ ,  $^{127}\text{J} + ^{129}\text{J}_2$ ; 2.  $\text{CH}_3$   $^{127}\text{J} + \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $^{129}\text{J}$ ; 3.  $\text{CH}_3$   $^{129}\text{J} + \text{C}_3\text{H}_7$ ,  $^{127}\text{J}$  und die Verteilung von  $^{128}\text{J}$  und  $^{130}\text{J}$  auf die Methyl- und Propyljodid-Fraktionen bestimmt. Aus den Ergebnissen von 1. folgt, daß ein rückstoßendes  $^{129}\text{J}$  bei gleichen molaren Mengen um einen Faktor 3,3 mehr als Methyl- denn als Propyljodid erscheint. Unter Verwendung dieses Wertes folgt aus den Meßergebnissen von 2. und 3., daß 12 %  $\text{C}_3\text{H}_7$ ,  $^{130}\text{J}$  und 16 %  $\text{CH}_3$ ,  $^{130}\text{J}$  als primäre Retention anzusprechen sind. Eine Verfälschung der Ergebnisse durch Strahlenschädigung konnte experimentell ausgeschlossen werden. Die Zahlenwerte sind überraschend hoch.

HORST MÜLLER, Freiburg: *Der Einfluß von Phasenumwandlungen auf das Ausheilungsverhalten neutronenbestrahlter Kristalle.*

Es ist ein allgemeines Kennzeichen der Rückstoßchemie, daß die Retention in neutronenbestrahlten Kristallen beim Erhitzen wieder ansteigt. Nach einer Theorie von Harbottle und Sutin wird das damit erklärt, daß das Rückstoßteilchen in seiner Umgebung einen Bereich ungeordneter Atomanordnung erzeugt, der beim Erhitzen rekristallisiert, wobei auch die Rückstoßatome zum Teil wieder in ihre Ausgangsverbindung zurückverwandelt werden. Ein gleiches Verhalten war nun für einen Kristall zu erwarten, der bei einer Temperatur einen Phasenwechsel erleidet, bei der noch keine thermische Ausheilung eintritt. Zur Prüfung dieser Theorie wurde Calciumbromat bei Zimmertemperatur zu Calciumbromatmonohydrat hydratisiert. Dabei steigt die Retention von 15 auf 20 %. Anschließende Entwässerung bei  $163^\circ\text{C}$  läßt die Retention auf 44 % steigen. Ein solches Verhalten steht im Gegensatz zum Modell, das einen starken Retentionsanstieg für die mit einem Phasenwechsel verbundene Hydratation und keine weitere Veränderung bei der anschließenden Entwässerung erwarten lassen würde.

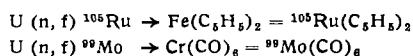
N. SATO, I. TOMITA, M. FURUKAWA und R. SHIMOMI, Tokio: *Anreicherung von heißen Atomen durch Neutronenbestrahlung beladener Anionenaustauscher.*

Arsenat-Ionen wurden aus saurer Lösung an Anionenaustauscher Dowex-1X8 adsorbiert, und das Harz wurde nach dem Trocknen mit thermischen Neutronen bestrahlt. Nach dem Aufschämmen in Wasser enthält die Lösung ca. 50 % des  $^{76}\text{As}$  in Form von As(III) mit einem Anreicherungsfaktor von ca. 1500. Auswaschen mit  $\text{H}_2\text{O}$ , 8 n HCl und 1 n HCl liefert jeweils je weitere ca. 6 % der Aktivität in Form von As(III), As(V), As(III) mit Anreicherungsfaktoren von ca. 60; 0,1; 6. Restliche 30 % der Aktivität bleiben an das Harz gebunden und lassen sich nicht auswaschen (Anreicherungsfaktor 100). Die am meisten interessierende spezifische Aktivität der ersten wässrigen Fraktion sinkt bei Übergang zu Arsenat-Lösungen höheren pH-Wertes. Aus mit Bromat oder Jodat beladenem Austauscher lassen sich mit 2 M  $\text{KNO}_3$  ca. 99 % der Aktivität in Form von Halogenid mit einem Anreicherungsfaktor von mehreren hundert abtrennen.

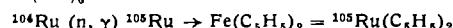
F. BAUMGÄRTNER und P. REICHOLD, München: *Durch Resonanzneutroneneinfang und Kernspaltung erzielte Rückstoßmarkierung in Gemischen von Festkörpern.*

Rückstoßmarkierung in Gemischen von Festkörpern gelingt nur, wenn die Rückstoßteilchen eine erhebliche Energie haben, da sonst ihre Reichweite zu klein ist, um von einem Korn in das andere zu gelangen. Teilchen mit genügender Energie werden bei der Kernspaltung erzeugt, und es wurden auf diese Weise aus Rückstoß-

Ruthenium und Ferrocen Ruthenocen und aus Rückstoß-Molybdän und Chromhexacarbonyl Molybdänhexacarbonyl hergestellt.



Im Falle des Ruthenocens tritt darüber hinaus auch noch  $^{181}\text{J}$  in den aromatischen Ring ein. — Überraschenderweise wurde Ruthenocen auch erhalten, wenn Gemische von Ferrocen und  $\text{RuO}_2$  oder  $\text{K}_4\text{Ru}(\text{CN})_6$  mit Neutronen bestrahlt wurden.



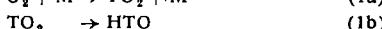
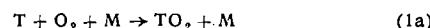
Die Ausbeute an markiertem Ruthenocen betrug ca. 0,1%<sub>oo</sub>. Für diese erstaunlich hohe Ausbeute sind jedoch nicht thermische, sondern im wesentlichen Resonanzneutronen verantwortlich, die ihre kinetische Energie auf die Ruthenium-Kerne übertragen und deren Reichwerte im Festkörper damit erhöhen.

*A. N. MURIN, W. P. NEFEDOW, W. M. SAITZEW und S. A. GRASHEW, Moskau: Anwendung der beim  $\beta$ -Zerfall von RaE auftretenden chemischen Veränderungen zur Synthese organischer Polonium-Verbindungen.*

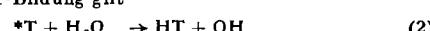
RaE ( $^{210}\text{Bi}$ ) zerfällt unter  $\beta$ -Strahlung in RaF ( $^{210}\text{Po}$ ). Liegt es in Form einer organischen Verbindung vor, so findet sich auch das entstehende Polonium zum Teil organisch gebunden. Die zumeist gewichtslosen Mengen verraten sich auf Grund der  $\alpha$ -Strahlung des Poloniums. Die chemische Identität ergibt sich durch Vergleich der R<sub>F</sub>-Werte geeigneter Chromatogramme mit solchen bekannter Tellur-Verbindungen. Es gelang, aus  $^{210}\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3$  und  $^{210}\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$  die beiden Verbindungen  $\text{Po}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$  und  $\text{Po}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cl}_2$  bis zu max. 20 % der gesamten Polonium-Aktivität abzutrennen.

*F. S. ROWLAND, L. HATHAWAY und T. KAMBARA, Lawrence, Kans.: Chemische Wirkungen von Kernumwandlungen in Systemen von geochemischem Interesse.*

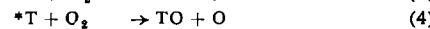
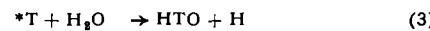
Bei allen chemischen Untersuchungen zur geologischen Altersbestimmung wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß die durch Kernumwandlung entstandenen Stoffe in gleicher chemischer Form vorliegen. Diese Annahme bedarf einer gesonderten Bestätigung. So hat sich jüngst herausgestellt, daß 1 % des durch Kernreaktionen in der Atmosphäre entstehenden Tritiums in Form von HT vorliegt bei einem T: H-Verhältnis von  $10^{-14}$ , während in den 99 % HTO dies Verhältnis nur  $10^{-17}$  beträgt. HTO entsteht aus thermischen Tritium-Atomen über



während für die HT-Bildung gilt



in Konkurrenz zu



Diese Reaktionen sind nur mit angeregten Atomen möglich. Mit wässrigen Lösungen von Lithiumsalzen wurde die Reaktion (2)

verifiziert. 10 % des der Reaktion  ${}^4\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  entstammenden Tritiums bilden HT, der Rest HTO. Das Verhältnis ist unabhängig von Salz- und Radikalfängerzusätzen, was den heißen Charakter der Reaktion beweist. Auch in wasser dampfhaltigen Gasgemischen bildet ein Teil des Tritiums aus  ${}^3\text{He}(n, p)\text{T}$  die Kombination HT.

Weitere Beachtung verdient die chemische Natur der drei Blei-Isotope  ${}^{206}\text{Pb}$ ,  ${}^{207}\text{Pb}$ ,  ${}^{208}\text{Pb}$ , die durch nicht identische Kernumwandlungen aus ihren Muttersubstanzen entstehen ( $\alpha$  5,3 MeV;  $\beta$  1,4 MeV; 64 %  $\alpha$  8,8 MeV + 36 %  $\beta$  1,8 MeV +  $\gamma$  2,6 MeV). In Modellversuchen wurde die Wertigkeit des  ${}^{210}\text{Pb}$  (RaD) bestimmt, das durch einen 7,68 MeV  $\alpha$ -Übergang aus  ${}^{214}\text{Po}$  (RaC') entsteht. Während in Pechblende und Uraninit praktisch das gesamte  ${}^{210}\text{Pb}$  als Pb(II) vorliegt, verteilt es sich in Carnotit zu etwa gleichen Mengen auf Pb(II) und Pb(IV).

*C. JECCH, Prag: Methode zur Bestimmung der Reichweite niederenergetischer Ionen.*

Radioaktive  ${}^{85}\text{Kr}$ -Ionen wurden mit Energien von 2, 4 oder 6 keV auf Platinbleche geschossen, die mit dünnen Nickel- oder Formvar-Folien bedeckt waren. Die Bestimmung der abgebremsten Krypton-Atome geschah autoradiographisch. Im Falle der Nickel-Folien wurde einmal die gesamte Filmschwärzung und einmal die nach Ablösen des Nickels verbleibende gemessen. Die in Formvar gebremsten Ionen diffundieren schnell aus der Folie heraus; hier wird die Filmschwärzung verglichen mit jener, die bei gleichzeitiger Bestrahlung einer nicht bedeckten Platinoberfläche erhalten wird. 2,5  $\mu\text{g}$  Ni/cm<sup>2</sup> werden von 25 % der 4 keV- und von 40 % der 6 keV-Kr-Ionen durchschlagen, für 2,5  $\mu\text{g}$  Formvar/cm<sup>2</sup> sind die entsprechenden Zahlen 20 % bzw. 10 %. Die gemessenen Werte sind etwas größer, als sich nach der Theorie von Nielsen errechnet.

*G. TRAMMELL, Oak Ridge, Tenn.: Beugung von  $\gamma$ -Strahlen durch Resonanzkerne.*

Um einen kurzlebigen Zustand eines Kernes anzuregen, bedient man sich am besten eben des  $\gamma$ -Überganges dieses angeregten Kernes in den Grundzustand. In der Praxis scheitert dieses Verfahren jedoch daran, daß sowohl bei der  $\gamma$ -Emission als auch bei der  $\gamma$ -Absorption auf die beiden beteiligten Kerne ein Impuls übertragen wird, der das  $\gamma$ -Quant so weit schwächt, daß die Resonanzbedingung nicht mehr erfüllt ist. Durch thermische oder mechanische Bewegung der Quellen- oder Absorberatome läßt sich diese Komplikation teilweise beheben (Doppler-Verbreiterung). Vor zwei Jahren fand Mössbauer, daß die Energieübertragung auf Strahler und Target aufgehoben werden kann, wenn beide auf tiefe Temperaturen abgekühlt werden, da die  $\gamma$ -Quanten dann zwischen quasi starren Wänden übergehen und keine Energie verlieren. Dieser nach dem Entdecker benannte Resonanzeffekt läßt sich dazu verwenden, die Lage von bestimmten Atomen in Kristallgittern festzulegen, da die Resonanzkerne erheblich stärker streuen als die ebenfalls streuenden Elektronen der übrigen Atome. So läßt sich z. B. das 14,4 keV-Niveau des  ${}^{57}\text{Fe}$  durch die über dieses Niveau verlaufende Strahlung des  ${}^{57}\text{Co}$  anregen.

[VB 395]

## Deutsches Atomforum

Auf der 1. Technischen Tagung des Deutschen Atomforums vom 11. bis 13. Oktober 1960 in Karlsruhe<sup>1)</sup> wurde in einer Vortragsserie über neuere Reaktorwerkstoffe berichtet.

*K. ETZEL, Frankfurt/M.-Griesheim: Reaktorgraphit, ein neuer Konstruktionswerkstoff.*

Der deutschen Industrie wurde erst 1955 der Weg für die Entwicklung von Reaktorgraphit freigegeben. Die heutige deutsche Kapazität liegt bei ca. 4000 jato. Dem steht in Westeuropa eine stark ausgebauten britische Kapazität von ca. 20000 jato und eine französische von ca. 3000 jato gegenüber. Allerdings sind diese Kapazitäten in fast allen Ländern nicht voll ausgenutzt.

Es werden Typen mit verschiedenem Reinheitsgrad gefertigt, wobei die reinste Qualität einen Gesamtaschegehalt von nur 20 ppm besitzt. Das Raumgewicht kann auf 1,75—1,8 g/cm<sup>3</sup> gebracht werden und ist somit erheblich höher als das von handelsüblichem, künstlichem Graphit. Künstlicher Graphit kann praktisch in jeder gewünschten Form gefertigt werden. Die größten Formate sind zur Zeit Blöcke mit einem Querschnitt von 340×340 mm und Längen bis zu 2 m. Die Bearbeitung kann mit der gleichen Präzision erfolgen wie bei Metallen (Toleranz  $\pm 0,01$  mm).

*E. WEGE, Bad Godesberg: Neue Entwicklungsergebnisse auf dem Gebiete der Nuclear-Graphite aus Naturgraphit.*

Die Elektrographitvarianten der Werkstoffgruppe Graphit finden seit Beginn der technischen Kernenergienutzung Anwendung

<sup>1)</sup> Vgl. Nachr. Chem. u. Technik 9, Heft 1 [1961].

als Moderator und Reflektor. Die Dichte dieser Elektrographite beträgt 1,65—1,75 g/cm<sup>3</sup> (ideal 2,26); dichtere Graphitkörper ermöglichen Einsparungen an Brennstoff-Elementen und Moderatormaterial. Rohstoff für Formkörper mit Dichten von 2,0 g/cm<sup>3</sup> und darüber ist chemisch gereinigter Naturgraphit (Asche — 170 ppm, B — 0,3 ppm) von dem Vorkommen Kropfmühl bei Passau. Durch Steuerung des Einregelungsgrades der Graphitschuppen erhält man Körper mit „Quasi-Einkristall-Struktur“, die dort von Vorteil sind, wo ein anisotroper Energiesfluß aufrechterhalten werden soll, ebenso, wie solche mit praktisch isotropem Verhalten. Bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb 100 °C überträgt sich die Gitterdehnung in der [0001]-Richtung wegen der kleineren Porosität stärker auf die makroskopischen Dimensionen als bei Kunstgraphiten. Versuche über das Verhalten bei höheren Temperaturen sind noch nicht abgeschlossen.

Für Hochtemperaturreaktoren mit Graphit-Canning werden kleine Diffusionsgeschwindigkeiten der gasförmigen Spaltprodukte in der Graphitschale gefordert. Naturgraphitkörper können durch pyrolytische Zersetzung gasförmiger Kohlenstoffverbindungen an den Porenwandungen gedichtet werden. Das Verfahren ist kontinuierlich, der Permeabilitätsabfall folgt einem logarithmischen Zeitgesetz. Die erreichten Permeabilitätskoeffizienten bis zu  $10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/sec ändern sich bei der Bestrahlung nicht.

Oxydative Verunreinigungen des Kühlgaskreislaufes können auch in edelgas-gekühlten Reaktoren nicht vollständig ausgeschlossen werden. Spuren von  $\text{CO}_2$  bedingen einen Kohlenstoff-