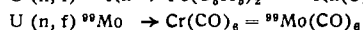
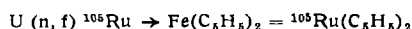
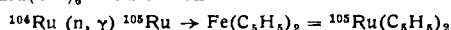


Ruthenium und Ferrocen Ruthenocen und aus Rückstoß-Molybdän und Chromhexacarbonyl Molybdänhexacarbonyl hergestellt.



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  $\text{K}_2\text{Ru}(\text{CN})_6$  mit Neutronen bestrahlt wurden.



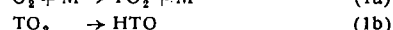
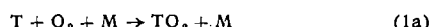
Die Ausbeute an markiertem Ruthenocen betrug ca.  $0,10\%$ . Für diese erstaunlich hohe Ausbeute sind jedoch nicht thermische, sondern im wesentlichen Resonanzneutronen verantwortlich, die ihre kinetische Energie auf die Ruthenium-Kerne übertragen und deren Reichweite im Festkörper damit erhöhen.

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.

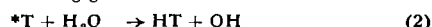
RaE ( ${}^{210}\text{Bi}$ ) zerfällt unter  $\beta$ -Strahlung in RaF ( ${}^{210}\text{Po}$ ). Liegt es in Form einer organischen Verbindung vor, so findet sich auch das entstehende Polonium zum Teil organisch gebunden. Die zumeist gewichtslosen Mengen verraten sich auf Grund der  $\alpha$ -Strahlung des Poloniums. Die chemische Identität ergibt sich durch Vergleich der  $R_F$ -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  $\text{Po}(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{Cl}_2$  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.

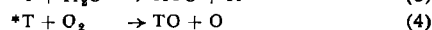
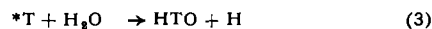
Bei allen chemischen Untersuchungen zur geologischen Altersbestimmung wird von der Voraussetzung ausgegangen, daß die durch Kernumwandlung entstandenen Stoffe in gleicher chemischer Form vorliegen. Diese Annahme bedarf einer gesonderten Bestätigung. So hat sich jüngst herausgestellt, daß 1 % des durch 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  ${}^6\text{Li}(n, \alpha)\text{T}$  entstammenden Tritiums bilden HT, der Rest HTO. Das Verhältnis ist unabhängig von Salz- und Radikalfängerzusätzen, was den heißen Charakter der Reaktion beweist. Auch in wasserdampfhaltigen 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 Bleisotope  ${}^{206}\text{Pb}$ ,  ${}^{207}\text{Pb}$ ,  ${}^{208}\text{Pb}$ , 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. J. ECH, Prag: Methode zur Bestimmung der Reichweite niederenergetischer Ionen.

Radioaktive  ${}^{86}\text{Kr}$ -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.  $2,5 \mu\text{g Ni/cm}^2$  werden von 25 % der 4 keV- und von 40 % der 6 keV-Kr-Ionen durchschlagen, für  $2,5 \mu$  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 Vortragsreihe 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 t. Dem steht in Westeuropa eine stark ausgebaute britische Kapazität von ca. 20000 t und eine französische von ca. 3000 t 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  $1,75\text{--}1,8 \text{ g cm}^{-3}$  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  $340 \times 340 \text{ mm}$  und Längen bis zu 2 m. Die Bearbeitung kann mit der gleichen Präzision erfolgen wie bei Metallen (Toleranz  $\pm 0,01 \text{ mm}$ ).

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  $1,65\text{--}1,75 \text{ g cm}^{-3}$  (ideal 2,26); dichtere Graphitkörper ermöglichen Einsparungen an Brennstoff-Elementen und Moderatormaterial. Rohstoff für Formkörper mit Dichten von  $2,0 \text{ g cm}^{-3}$  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 Energiefluß aufrechterhalten werden soll, ebenso, wie solche mit praktisch isotropem Verhalten. Bei Bestrahlungstemperaturen unterhalb  $100^\circ\text{C}$  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 Porenwänden gedichtet werden. Das Verfahren ist kontinuierlich, der Permeabilitätsabfall folgt einem logarithmischen Zeitgesetz. Die erreichten Permeabilitätskoeffizienten bis zu  $10^{-8} \text{ cm}^3/\text{sec}$  ändern sich bei der Bestrahlung nicht.

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

transport von heißeren in kältere Zonen. Die Abbrandgeschwindigkeit gedichteter Naturgraphitkörper ist bei gleicher Reaktionsordnung erheblich geringer als von Elektrographiten. Zwischen 500 und 1000 °C ist sie oberflächenproportional.

**E. FITZER, Meitingen: Gas- und flüssigkeits-undurchlässige Graphite für den Reaktorbau.**

Gas- und flüssigkeits-undurchlässigen Graphit für den Reaktorbau kann man durch Verschließung der Poren von Graphit-Formkörpern herstellen. Durch Kunstharz gedichtete Graphite liegen seit etwa 20 Jahren als technische Produkte vor. Die Forderung nach thermischer Beständigkeit auch bei höchsten Temperaturen kann durch Verschließen der Poren mit Hilfe reinen Kohlenstoffes erfüllt werden:

1. Flüssigimprägnierung, d. h. die Imprägnierung von Graphitformkörpern mit Kohlenstoffverbindungen und anschließender thermischer Zersetzung dieser Verbindungen zu reinem Kohlenstoff.

2. Gasimprägnierung, d. h. Pyrolyse gasförmiger Kohlenwasserstoff-Verbindungen in den Poren.

Die erstere Dichtungsmöglichkeit führt zu über den ganzen Querschnitt gleichmäßig gedichteten Formkörpern mit Permeabilitäten um  $10^{-8}$  bis  $10^{-7}$  cm<sup>2</sup>·sec<sup>-1</sup>.

Für die Flüssigimprägnierung sind die Struktur des Ausgangsmaterials und die Größe und Verteilung der Poren entscheidend. Deshalb wurden eigene strang- und gesenkgepreßte Feinkornmarken für Imprägnierzwecke entwickelt. Zur Zeit werden die Verfahren im halotechnischen Maßstab ausgeführt. Die durch Flüssigimprägnierung hergestellten Graphite mit verringerter Durchlässigkeit ähneln in den physikalischen Eigenschaften den Ausgangskörpern. Lediglich das Raumgewicht ist bis 1,95 g/cm<sup>3</sup> gesteigert. Das Restporenvolumen von etwa 15 % stellt auch in imprägnierten Körpern die hervorragenden Temperatur-Wechsel-

beständigkeitseigenschaften sowie die Beständigkeit gegen schlagende Beanspruchung sicher. Auch die geringe thermische Ausdehnung bleibt durch das Restporenvolumen erhalten, ebenso wie die geringe Ausdehnung unter Neutronenbestrahlung, wie in eigenen Bestrahlungsversuchen festgestellt werden konnte. Aus der Gasphase können Porenfüllungen und dünne Oberflächenschichten aufgebaut werden, welche Permeabilitäten um  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup>·sec<sup>-1</sup> aufweisen. Schließlich wird neuerdings dieser aus der Gasphase abgeschiedene Kohlenstoff (Pyrolyt-Kohlenstoff) zur Herstellung extrem anisotroper Formkörper, wie Düsenrohre, versuchsweise verwendet. Bei letzteren Produkten handelt es sich um äußerst interessante, jedoch extrem teure Stoffe, mit einem Raumgewicht von 2,2 g/cm<sup>3</sup> und einer Wärmeleitfähigkeit in Schichtrichtung von 350 kcal·h<sup>-1</sup>·m<sup>-1</sup>·°C, die quer zur Schichtrichtung nur 1 % dieses Wertes beträgt.

**R. LESSER und E. ERBEN, Hanau: Europium-Legierungen<sup>2)</sup>** (vorgelegt von R. Lesser).

Die günstigen Absorbereigenschaften des Europiums für thermische und epithermische Neutronen sind bekannt, doch waren zur Verwendung des Metalls der Preis und die Korrosionsanfälligkeit zu hoch. Der Preis konnte in den letzten Jahren erheblich herabgesetzt werden. Durch umfangreiche Legierungsversuche gelang es nun auch, Europium-Legierungen mit Silberbasis zu entwickeln, die wegen ihrer guten mechanischen und kernphysikalischen Eigenschaften sowie ihrer hohen chemischen Beständigkeit gegenüber Druckwasser von 360 °C den bisher verwendeten Materialien für Kontroll- und Regelstäbe in mancher Hinsicht überlegen sind. Die besten Eigenschaften zeigten Legierungen mit 5 Gew. % Europium, 10 % Cd und 85 % Ag. Untersuchungen über die Strahlenfestigkeit der Legierung bei hohem Neutronenfluß sind geplant.

[VB 396]

<sup>2)</sup> Vgl. Nachr. Chem. Technik 8, 169, 294 [1960].

## Internationale Kautschuk-Tagung

4.—7. Oktober 1960 in Berlin

Die Deutsche Kautschuk-Gesellschaft (Wissenschaftliche Vereinigung der Kautschuk-Chemiker und -Ingenieure e.V.) hielt am 4. Oktober 1960 in der Westberliner Kongreßhalle ihre ordentliche Hauptversammlung ab, auf der der bisherige Vorsitzende, Dr. Guido Fromandì, Leverkusen, wiedergewählt wurde. Die Gesellschaft hatte ferner zu einer anschließenden Vortragstagung geladen, auf der 2 Plenar- und 58 Fachvorträge gehalten wurden.

Aus den Vorträgen:

### Elastomere

**F. ENGEL, Hüls: Entwicklung und Bedeutung der Polybutadiene.**

Die ersten Polybutadiene waren die Zahlenbuna-Typen der I.G.-Farben, die im Blockpolymerisationsverfahren mit Alkalimetall erhalten worden sind. Versuche, die Emulsions-Polymerisation auf reines Butadien anzuwenden, sind fehlgeschlagen: es entstanden hochmolekulare, sehr stark vernetzte Produkte („Schneiderkreide“). Die neuere Entwicklung der Polybutadiene ist durch eine Lösungsmittel-Polymerisation charakterisiert, wobei zwei Katalysator-Typen verwendet werden: Metallkoordinationskomplexe vom Ziegler-Typ und metallorganische Lithium-Verbindungen, z. B. Butyllithium. Beide Polymerisat-Typen sind z. Z. in der Erprobung. Ziegler-Katalysatoren liefern hohe cis-1,4-Anteile (über 90 %), Lithium-Verbindungen solche von z. B. 30–35 %, der Rest ist trans-1,4. Der Gehalt an 1,2-Polymerisat ist in beiden Fällen sehr klein, womit die sehr geringe Vernetzung (Gelgehalt praktisch 0) aller dieser Polymerisate im Gegensatz zu den Polybutadienen älteren Typs in Zusammenhang steht. Die neuen Polybutadiene sind für sich allein relativ schlecht verarbeitbar (z. B. schlechte Spritzbarkeit) und daher vor allem für den Verschnitt mit Naturkautschuk vorgesehen. Es können daraus unter guten Verarbeitungsbedingungen Lastwagenreifen hergestellt werden. In solchen Verschnitten gibt Polybutadien gegenüber reinem Naturkautschuk erhöhte Abriebbeständigkeit, hervorragende Hysteresiseigenschaften (d. h. geringe Wärmeaufnahme bei dynamischer Beanspruchung), gute Kältebeständigkeit und verbesserte Stabilität gegen Rißbildung. Vortr. diskutierte die Eigenschaften der in Hüls entwickelten Polybutadiene „Hüls I“ und „Hüls II“ im Vergleich zu Typen amerikanischer Provenienz, wobei dem mit einer Aluminium-Alkyl-Halogenid/Schwermetallkomplexverbindung polymerisierten Material Hüls II der Vorzug gegeben wird. Die in USA im

Aufbau befindliche Kapazität wird mit insgesamt 190 000 jato angegeben. Hüls plant eine Produktion von mindestens 20 000 jato. Ein Hauptproblem der großtechnischen Synthese war die Steigerung der Raumzeitausbeute, die beim älteren Polybutadien ca. 600 kg/m<sup>3</sup> je h betrug. Heute werden 3500 kg/m<sup>3</sup> pro h und mehr erreicht.

**G. ALLIGER, B. L. JOHNSON und L. E. FORMAN, Akron (USA): Diene Rubber: A linear Polybutadiene.**

Vortr. befaßten sich vor allem mit dem mit Alkylolithium polymerisierten Polybutadien und wiesen nach, daß die technologischen Eigenschaften der mit solchen Polymeren hergestellten Vulkanisate relativ wenig vom cis-1,4-Gehalt abhängen, daß also ein Polymeres mit relativ niedrigem cis-1,4-Gehalt zu ebenso brauchbaren Vulkanisaten führt wie ein mit Ziegler-Katalysatoren hergestelltes Material mit hohem cis-1,4-Gehalt. Die erprobten Ansätze ergaben im wesentlichen ein echtes amorphes Mischpolymerisat aus cis- und trans-Form mit sehr enger Molegewichtsverteilung. Von den Eigenschaften der Vulkanisate diskutierten Vortr. neben Hysteresis, Abrieb usw. auch den verringerten Rollwiderstand bei Verwendung im Reifen, was geringeren Benzinverbrauch bedingt. Außer dem Verschnitt Polybutadien/Naturkautschuk wurde auch der Verschnitt Polybutadien/Styrol-Butadienkautschuk untersucht, wobei ebenfalls geringere Wärmeentwicklung bei mechanischer Beanspruchung gefunden wurde als mit reinem SBR. Analog ging auch hier der Rollwiderstand zurück.

**G. NATTA, G. CRESPI und M. BRUZZONE, Mailand: Kautschukelastische Eigenschaften der Äthylen-Propylen-Copolymere.**

Mischpolymerisate von Äthylen-Propylen mit anionischen, nicht stereospezifisch wirkenden Katalysatoren führen zu einem amorphen Polymerisat, das durch bestimmte Chemikalien zu kautschukelastischen Produkten vulkanisiert werden kann. Vortr. diskutierten neben den viscoelastischen Eigenschaften des Materials hauptsächlich die möglichen Vulkanisationsmethoden (die übliche Schwefelvulkanisation kommt wegen des Fehlens von Doppelbindungen im Regelfall nicht in Frage). Solche Methoden sind:

1. Vernetzung mit Metalloxyden oder Thioharnstoff nach vorausgegangener Sulfochlorierung des Äthylen-Propylen-Mischpolymerisates analog zur Herstellung und Vulkanisation von Hypalon®.