

Versammlungsberichte

GDCh-Ortsverband Hannover

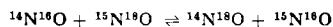
am 9. Februar 1961

K. CLUSIUS, K. SCHLEICH und M. VECCHI, Zürich:
Die Tieftemperaturdestillation von Stickoxyd als Quelle zur gleichzeitigen Gewinnung der Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O .

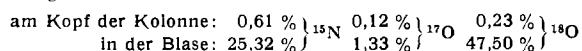
Bei 118 °K und 550 mm Hg liegt der Dampfdruck der isotopen Stickoxyde gegenüber dem der häufigsten und leichtesten Molekelsorte $^{14}\text{N}^{16}\text{O}$ um folgende Prozentsätze niedriger:

$^{15}\text{N}^{16}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{18}\text{O}$	$^{14}\text{N}^{17}\text{O}$	$^{15}\text{N}^{17}\text{O}$
2,82 %	3,88 %	6,70 %	1,94 %	4,76 %

Diese Werte sind 4–7 mal größer als bei anderen zweiatomigen Gasen ähnlichen Siedepunkts. Sie kommen dadurch zustande, daß bei so tiefen Temperaturen Stickoxyd im Gaszustand praktisch monomer, in der Flüssigkeit aber fast vollständig zu $(\text{NO})_2$ dimerisiert ist, so daß verschiedene Isotopieeffekte sich addieren. Diese einzigartigen Eigenschaften rufen geradezu nach der Ausarbeitung eines Anreicherungsverfahrens für die Isotope ^{15}N , ^{17}O und ^{18}O durch Tieftemperaturdestillation von Stickoxyd. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß für eine Kolorone von 2,65 m Füllkörperlänge und 12 mm Weite wegen der großen Trennfaktoren 5 bis 10 m³ NO-Gas notwendig sind, um einen Gleichgewichtszustand herzustellen, bei dem am Kolonnenkopf die normale Isotopenkonzentration aufrecht erhalten bleibt. Derartig große Gasmengen könnten in einem wissenschaftlichen Labor nur schwierig dargestellt und gehandhabt werden. Daher wurde an die Kolonne ein Austauschersystem angeschlossen, in dem das an schweren Isotopen verarmte Stickoxyd durch Berieselung mit schwach salpetersaurer Natriumnitrat-Lösung wieder normalisiert wurde. Auf diese Weise kam man mit dem hundertsten Teil des sonst notwendigen Stickoxyds aus und benutzte letzten Endes Wasser und technisches Natriumnitrat als Lieferanten für die schweren Isotope, die das Stickoxyd als Arbeitsmedium dann mit großem Trennfaktor aufkonzentriert. Die nach wärmetechnischen Gesichtspunkten durchgebildete Kolonne befindet sich im Hochvakuum. Sie wurde mit flüssigem Stickstoff gekühlt und arbeitete monatelang störungsfrei bei vollautomatischer Steuerung. Die theoretisch zu erwartenden Konzentrationsverläufe des isotopen 6-Komponentensystems wurden für verschiedene Arbeitsbedingungen durchgerechnet. Es ist wichtig, daß sich das isotope Gleichgewicht mit genügender Ge-



schwindigkeit einstellt, um die beiden hauptsächlich interessierenden Isotope ^{15}N und ^{18}O gleichzeitig in Form von $^{15}\text{N}^{18}\text{O}$ zu erhalten. Erleichtert wird diese Bedingung durch den Umstand, daß sich zufällig die anfänglichen Transporte der Molekelsorten $^{15}\text{N}^{16}\text{O}$ und $^{14}\text{N}^{18}\text{O}$ wie 96:82 oder nahe wie 1:1 verhalten. Es wurden Produktions- und Konzentrationsversuche gemacht, bei denen sich die NO-Rektifikation allen bisher bekannten Verfahren zur Anreicherung von ^{15}N und ^{18}O weit überlegen zeigte. Man erhielt im Gleichgewichtszustand z. B.



Dadurch werden die schweren N- und O-Isotope künftig billiger und in größerer Menge zugänglich werden als bisher. Gerade für

Stickstoff und Sauerstoff ist dies von besonderer Bedeutung, weil bei diesen für die gesamte Physik, Chemie und Biologie wichtigen Elementen radioaktive Leitisotope brauchbarer Halbwertszeit ganz fehlen. [VB 446]

Hanauer UV-Tagung

am 6. Januar 1961

Aus den Vorträgen:

K. FLEMMING, Greifswald: Vergleich von Strahlenschutzstoffen bei Anwendung von ultraviolettem Licht und Röntgenstrahlen.

Eine Anzahl von Stoffen wurde in vitro, an der UV- und an der Röntgenhämolyse, auf ihre Strahlenschutzwirkung geprüft. Die UV-Hämolyse wird nicht nur durch reduzierende, sondern auch durch nichtreduzierende Stoffe gehemmt. Für die Schutzwirkung der nichtreduzierenden Stoffe ist die durch die Eigenabsorption verursachte Filterwirkung entscheidend wichtig. Dieser einfache physikalische Mechanismus spielt auch bei den reduzierenden Verbindungen die Hauptrolle, jedoch läßt sich dabei auch eine chemische Komponente der Schutzwirkung nachweisen, welche offenbar auf der Hemmung von Photooxydationen beruht.

Die Schutzstoffe gegen Röntgenhämolyse lassen sich ihrer Wirksamkeit nach in drei Gruppen einteilen: 1. Nichtreduzierende aliphatische Verbindungen mit schwacher Wirkung. 2. Reduzierende aliphatische Verbindungen mit starker Wirkung. 3. Nichtreduzierende aromatische Verbindungen mit sehr starker Wirkung. Eine physikalische Filterwirkung ist an dem Schutz gegen Röntgenstrahlen nicht beteiligt. Der Mechanismus der Schutzwirkung ist bei Gruppe 1 und 2 chemischer Natur und beruht wahrscheinlich auf dem Abfangen oxydierender Radikale. Bei der Gruppe 3 spielen darüber hinaus vermutlich noch andere Vorgänge mehr physikalischer Natur eine Rolle (Anregungs- und Ionisationsübertragungen, Energieübertragung durch Resonanz).

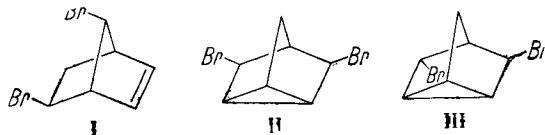
Wenn man die an UV- und Röntgenhämolyse gepräften nichtreduzierenden Stoffe ihrer Wirksamkeit nach ordnet, ergibt sich bei beiden Strahlenarten die gleiche Reihenfolge in der Schutzwirkung, obwohl an dem Schutz gegen Röntgenstrahlen, anders als an dem Schutz gegen UV-Licht, eine physikalische Filterwirkung nicht beteiligt ist. Dieser Befund läßt sich in zweifacher Weise deuten: a) An dem Zustandekommen der biologischen Röntgenwirkungen sind direkte Strahleneffekte in stärkerem Maße beteiligt, als man heute allgemein annimmt. b) Der chemische Schutzmechanismus des Radikalfangs im Falle der Röntgenstrahlen ist an die gleichen Moleküleigenschaften gebunden wie der physikalische Filterschutz gegen UV-Licht.

A. WISKEMAN, Hamburg: Lichtentzündung und Lichtpigmentierung.

Die kurze Zeitige Erhöhung der Dosisleistung bei der Hg-Hochdrucklampe auf das 18-fache der Grundstrahlung bleibt ohne Einfluß auf die Erythemschwellendosis. Es ließen sich weder eine verstärkte Hyperpigmentierung noch eine Herabsetzung des Gewöhnungsfaktors feststellen. Bei vernünftiger Dosierung, welche die Ausbildung einer Lichtschwiele ermöglicht, ist auch nach regelmäßigen Kurzzeitbestrahlungen keine Krebsbildung zu befürchten. [VB 432]

Rundschau

Vorsicht beim Arbeiten mit Brom-Derivaten des Bicycloheptadien. S. Winstein und Mitarbeiter synthetisierten drei Bicycloheptadien-dibromide aus Brom und einem geringen Überschuß an Bicycloheptadien. In CCl_4 , CHCl_3 oder CH_2Cl_2 reagieren die Komponenten bei 0 bis -20°C zu den Verbindungen I–III. Das Olefin I wird durch KMnO_4 zu einem Dibromglykol oxydiert. Die beiden



gesättigten Verbindungen ($F_p = 3,7$ – $4,4^\circ\text{C}$ bzw. $42,5$ – $43,5^\circ\text{C}$) ließen sich durch Destillation und Kristallisation trennen. – Inzwischen wurden alle Arbeiten an diesen Substanzen eingestellt, denn von den drei daran beteiligten Chemikern starben zwei an Erkrankungen der Atemwege, während der dritte mit einer allergischen Hauterkrankung reagierte. (J. Amer. chem. Soc. [1961], im Druck). – Hg. (Rd 637)

Monomere Fluor-arsensäureester erhielten L. Kolditz und D. Hass aus Arsensäureestern und Fluorwasserstoff oder AsF_3 . Die Verbindungen bilden unter Addition von einem Molekül Alkohol die Koordinationszahl 5 aus und besitzen die Konstitution $\text{FAs}(\text{OR})_3\text{OH}$ (I) bzw. $\text{F}_2\text{As}(\text{OR})_2\text{OH}$ (II). In polaren Lösungsmitteln lösen sie sich als heteropolare Verbindungen, z. B. als $[\text{As}(\text{OR})_3\text{OH}]^+ [\text{F}_2\text{As}(\text{OR})_2\text{OH}]^-$; bei der Umlagerung in die heteropolare Form wird stets das Fluor übertragen. (Z. anorg. allg. Chem. 307, 290 [1961]). – Ko. (Rd 612)

Die Darstellung von Ameriumummonioxyd und Plutoniumoxyd beschreibt Y. Akimoto. AmO und PuO treten bei der Produktion von Am- und Pu-Metall an der Oberfläche der Metallreguli dann auf, wenn im Reduktionsystem Sauerstoff enthalten ist. AmO: 50 µg metallisches Am wurden in eine sorgfältig entgaste Quarzkapillare gegeben. Der obere Teil der Kapillare war vergrößert für die Aufnahme eines kleinen Quarzbehälters, der die stöchiometrische Menge Ag_2O enthielt. Nach grobem Vorevakuiieren wurde das System in Trockeneis-Butanol gekühlt, bis auf 10^{-8} Torr abgepumpt