

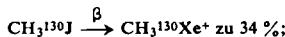
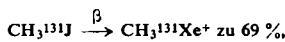
# Chemische Folgen von Kernumwandlungen[1]

Amsterdam, vom 1. bis 3. Mai 1963

Auf Einladung von *A. H. W. Aten jr.* und *L. Lindner* fand eine Diskussionstagung statt, an der 40 auf diesem Gebiet tätige Wissenschaftler aus 15 Ländern teilnahmen.

## Allgemeines

Bei der bisherigen Betrachtung des Verbleibs von Rückstoßatomen haben neben rein mechanischen Vorstellungen (Billardballstoße) vor allem solche über Reaktionen energiereicher Atome von etwa 10 eV eine große Rolle gespielt (epi-thermische; heiße und thermische Reaktionen). In den letzten Jahren ist jedoch deutlich geworden, daß auch Ionen sowohl im Grundzustand, als auch angeregt, von wesentlicher Bedeutung sind. Direkte Kenntnis über Ionen nach Kernprozessen erhält man, wenn man den radioaktiven Zerfall direkt im Massenspektrometer ablaufen läßt.  $\beta^-$ -Zerfall führt meist nur zur Erzeugung des entsprechenden einfach positiv geladenen Ions, das unter Umständen weiter reagiert. Beispiele:



im zweiten Fall ist die Ausbeute des Primärlions kleiner, da die Rückstoßenergie etwa sechsmal so groß ist. Es sind auch Fälle bekannt, bei denen sekundär ein neutrales Edelgasatom und ein einfach positiv geladenes organisches Radikal entstehen. Jedoch kommt es auch, vorzugsweise in der Valenzschale, zu der *shake-off* genannten Erscheinung, bei der durch die plötzliche Änderung der Kernladung eine größere Anzahl von Elektronen verloren geht. Die positiven Ionen können in höheren Schwingungszuständen vorliegen, wie im Falle des Übergangs  $T_2 \xrightarrow{\beta^-} {}^3\text{He}^+$ , jedoch reicht die Anregungsenergie meist nicht zum direkten Zerfall der primären Ionen aus. Beim mit innerer Konversion verbundenen Isomerenübergang entsteht wegen des *Auger-Effekts* innerhalb von ca.  $10^{-15}$  sec eine positive Ladung von 7–10 Einheiten, die sich nach  $10^{-14}$  bis  $10^{-13}$  sec teilweise über das Molekül verteilt hat, das dann wegen innerer Coulomb-Abstoßung auseinanderfliegt. Analoges Verhalten mit jedoch geringerer Aufladung wird beim K-Einfang beobachtet, bei dem Ionisierung ebenfalls infolge des *Auger-Effekts* eintritt.

Sehr gering sind die Kenntnisse über die Ladung von Atomen nach  $(n,\gamma)$ -Reaktionen. Man weiß, daß in der Regel mehrere  $\gamma$ -Quanten emittiert werden, daß viele davon geringe Energie haben und mit großer Wahrscheinlichkeit konvertiert werden, so daß das Rückstoßatom positiv aufgeladen wird, was auch schon gemessen wurde. Da die einzelnen  $\gamma$ -Quanten „in Kaskade“ und nicht „gleichzeitig“ emittiert werden, ist Impulsvernichtung nicht sehr wahrscheinlich, so daß ein großer Teil der maximal (d. h. bei hypothetischer Abgabe nur eines  $\gamma$ -Quants) möglichen Rückstoßenergie auch wirklich zur Verfügung steht. Wenn also der Kernprozeß  ${}^{81}\text{Br}(n,\gamma){}^{82}\text{Br}$  und der Kernisomerenübergang von  ${}^{80m}\text{Br}$  zu gleichen chemischen Produkten führen, kann nicht die Rückstoßenergie, sondern nur die Aufladung entscheidend sein. Ähnliches gilt für andere Fälle, bei denen chemisch gleiche Rückstoßatome, durch sehr verschiedene Kernreaktionen erzeugt, dennoch gleiche Reaktionsprodukte liefern (*S. Wexler*, Argonne, Ill., USA). Andererseits kann verschiedene Aufladung von zerfallenden Isotopen unterschiedliche Reaktionen hervorrufen, z. B.  ${}^{131}, {}^{132}\text{TeCl}_4 \xrightarrow{\beta^-} {}^{131}, {}^{132}\text{J}$ , das mit Toluol reagiert. (*A. Halpern*, Warschau).

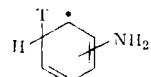
In Festkörpern sind darüber hinaus die Kenntnisse über die Art der Energieabgabe sehr gering; bei Energietransfer

[1] Vgl. *Angew. Chem.* 71, 738 (1959); 73, 34 (1961).

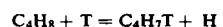
durch fokussierte Stöße könnten auch größere Rückstoßenergien in das Gitter abgegeben werden, ohne daß am Ort des  $(n,\gamma)$ -Prozesses Schäden auftreten. Bei den geringen Reichweiten spielt ferner deren Verteilungsfunktion eine wichtige Rolle. Spaltfragmente der Uran-Spaltung, die anfänglich sehr hohe positive Ladungen von 20–23 Einheiten aufweisen, liegen zum Schluß bevorzugt reduziert vor, z. B. als  ${}^{135}\text{J}^-$ , wenn es sich um Primärfragmente handelt. Dieser Effekt verschwindet für spätere Glieder einer Zerfallsfolge, z. B.  ${}^{131}\text{JO}_3^-$ . Als Erklärung wird angegeben, daß die hochenergetischen Atome so viel Energie an ihre Umgebung abgeben, daß dort Elektronen abgespalten werden und auf das Rückstoßatom übertragen werden können. Auch ist die Schädigung der Umgebung längs des gesamten Weges von Spaltatomen gleich, was dafür spricht, daß die Zersetzung nicht durch Atomzusammenstöße, sondern durch elektronische Anregung hervorgerufen wird, da die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen zu Anfang sehr klein ist. Es erscheint vernünftig anzunehmen, daß elektronische Anregung sehr leicht möglich ist. (*G. N. Walton*, Harwell).

## Tritium

In Gemischen von Anilin mit Aceton oder Äthanol ist nach Tritium-Markierung mittels  ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{T}$  die spezifische Aktivität von Aceton bzw. Äthanol unabhängig von der Zusammensetzung der Mischung. Für Anilin fällt sie mit zunehmendem Anilin-Gehalt um einen Faktor 2 bis 3. Das Reaktionsmodell macht folgende Annahmen: 1. T reagiert jeweils mit nur einem einzigen Molekül, die Nachbarmoleküle haben keinen Einfluß. 2. Die Gesamtreaktionswahrscheinlichkeit ist proportional der Molekülzahl, multipliziert mit einem Korrekturfaktor für die Molekülgröße. 3. Die Reaktionswahrscheinlichkeit ist dem Reaktionswirkungsquerschnitt proportional. 4. Die mittlere Energieabnahme pro Stoß bei ausbleibender Reaktion ist für alle Moleküle gleich. – Das Ansteigen der spezif. T-Aktivität für geringe Anilinkonzentrationen wird darauf zurückgeführt, daß der Energiebereich, in dem Reaktionen stattfinden können, sich zu niederen Energien erstreckt als im Falle der Aliphaten. Als verantwortlich dafür wird die leichte Bildung des Radikals angesehen.



Eine Abschätzung der Energie heißer Reaktionen erlaubt Versuche mit Cyclobutan. Dieses Molekül zerfällt in einer Reaktion 1. Ordnung in zwei Moleküle Äthylen, wofür eine Aktivierungsenergie von 62,5 kcal/Mol erforderlich ist. Die Reaktion ist bei  $450^\circ\text{C}$  gut meßbar. Bei Beschuß mit Tritium-Atomen läuft sie auch schon bei Zimmertemperatur ab. Daraus folgt, daß die Reaktion



das tritierte Molekül mit wenigstens der Aktivierungsenergie angeregt zurück läßt. Das Maximum des Reaktionsbereiches dürfte bei 5 eV liegen. Dies ist ein direkter chemischer Beweis, daß die Substitution von H durch T mit energiereichen Atomen geschieht und nicht durch thermische, welch letztere durch Sauerstoff-Zusatz zum System weggefangen werden. (*R. S. Rowland*, Lawrence, Kansas (USA))

Nicht ganz geklärt ist die Ursache der verschiedenen HT:RT-Verhältnisse aus den Reaktionen



(1) erfolgt bevorzugt bei T-Angriff in Richtung der C-H-Bindung, (2) bei Angriff senkrecht dazu. Nach der sterischen Erklärung ist die Substitution um so erschwerter, je mehr Alkylgruppen noch an dem betreffenden C-Atom hängen. (R. Wolfgang, New Haven). Nach einer anderen bindungs-energetischen Erklärung ist jedoch die H-Abstreifung erleichtert, da Alkylgruppen die C-H-Bindung schwächen. Für die zweite Erklärung sprechen Versuche an  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_4\text{H}_{10}$ -Gemischen, wo die spezifischen Aktivitäten der tritiierten Verbindungen sich wie 1:2,5 verhielten (Rowland), dagegen andere an  $\text{CH}_3\text{F}$  und  $\text{CD}_3\text{F}$ , wo der beobachtete Isotopeneffekt für das Verhältnis der Reaktionen (1) und (2) um eine Größenordnung zu klein ist und in die falsche Richtung weist.

Bei der Substitution eines Alkylrestes durch T nach



wird vorzugsweise das kleinere Bruchstück markiert. So entstehen aus Neopentan ( $\text{CH}_3)_3\text{CT}$  und  $\text{TCH}_3$  im Verhältnis 1:8. Für eine echte Substitution bewegt sich jedoch das Bruchstück  $\text{R}'$  so langsam fort, so daß das Tritiumatom nicht gebunden werden sollte. Da das doch geschieht, muß man annehmen, daß das Spaltstück  $\text{R}'$  sich so dreht, daß dem T-Atom ein Orbital zugewendet wird. In der zur Verfügung stehenden kurzen Zeit von  $10^{-14}$  sec ist dies aber nur kleinen Bruchstücken möglich, vorzugsweise dem  $\text{CH}_3$ -Rest, bei dem nur die H-Atome in neue Lage zu schwingen brauchen. Entsprechend dieser Erklärung erhält man aus  $\text{H}_3\text{C}-\text{CF}_3$ ,  $\text{H}_3\text{CT}$  und  $\text{TCF}_3$  im Verhältnis 20:1, da die Relaxationszeit für eine Umorientierung der F-Atome zu groß ist. Weiter wird in  $\text{CH}_2\text{F}_2$  und  $\text{CHF}_3$  ein H-Atom leichter ersetzt als ein F-Atom. Auch Reaktionen mit Waldenscher Umkehr werden nie beobachtet, da das Umlappen zu viel Zeit erfordern würde. Dies ist eine Analogie zum Franck-Condon-Prinzip: Substitutionsreaktionen durch heiße Atome sind verboten, wenn damit eine Bewegung schwerer Atome gekoppelt ist.

### Festkörper

Zum Verständnis der chemischen Folgen von Kernumwandlungen in Festkörpern sind folgende Punkte von Bedeutung (A. G. Maddock, Cambridge; G. Harbottle, Upton):

1. Mechanismus der Bildung der Fragmente und ihrer Energieverteilung
2. Identifizierung der Fragmente, bei denen es sich meist um metastabile Formen im Gitter handeln dürfte, in bezug auf ihren chemischen Charakter, ihren elektronischen Zustand und den räumlichen Zustand ihrer Umgebung
3. Zahlenmäßige und räumliche Verteilung der verschiedenen Fragmentarten
4. Art der Reaktionen innerhalb des Festkörpers (Ausheilung)
5. Einflüsse der Bestrahlungsbedingungen und der speziell untersuchten Verbindung.

Charakteristisch für Festkörper ist das Ausheilverhalten; metastabile Fragmente verwandeln sich unter dem Einfluß

von Wärme, ionisierender Strahlung, UV, Druck und Ultraschall (N. Getoff, Wien) in die Ausgangssubstanz zurück (Erhöhung der Retention). Die Ausheilkurven lassen sich nur analysieren, wenn man sie als Kombination von Reaktionen erster Ordnung ansieht, die sich in Aktivierungsenergie und Frequenzfaktor unterscheiden. Andere Ausheilreaktionen laufen nur in einer Stufe ab. Stufenweise Ausheilreaktionen lassen sich besser bei isochronem Ausheilen beobachten. Eine Vand-Primak-Analyse isothermer Ausheilkurven liefert das Spektrum der beteiligten Aktivierungsenergien. Die Geschwindigkeit der Ausheilreaktion ist abhängig von Kristaldefekten, die durch ionisierende Strahlung, Zerreissen, Dotierung (z. B. Ersatz von  $2 \text{ K}^+$  in  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  durch  $\text{Ca}^{2+}$  + Leerstelle) oder Einfrieren von höheren Fehlstellenkonzentrationen durch Abschrecken erzeugt werden können. Andererseits erniedrigen hohe Defektkonzentrationen zunächst die Retention, da sie die Rekombination der Fragmente blockieren. Die thermische Ausheilung verläuft zwischen den Rückstoßfragmenten unter Beteiligung von Fehlstellen in einem kugelförmigen Bereich, dessen Radius mit der Temperatur wächst. Die schnelle Reaktion erfaßt solche Fragmente, deren Reaktionsbereich auch eine Fehlstelle enthält. Sie ist dementsprechend erster Ordnung. Die langsame Reaktion erfaßt Fragmente, die mit in den Reaktionsbereich eindiffundierenden Defekten reagieren und ist entsprechend nullter Ordnung. Erzeugt man nach Abschluß der schnellen Ausheilung durch Bestrahlung mit  $\gamma$ -Quanten neue Defekte, wovon ein Teil notwendigerweise in den Reaktionsbereichen liegt, so kann man einen neuen Anteil schneller thermischer Ausheilung erhalten. Der Durchmesser des Reaktionsbereiches und die Reichweite der Rückstoßatome wurde in  $\text{K}_2\text{ReBr}_6$  und  $\text{K}_2\text{OsBr}_6$  zu 5 Å ermittelt (H. Müller, Freiburg). Ohne Defekte gibt es überhaupt keine Ausheilung, wie aus Versuchen an neutronenaktiviertem  $\text{C}_2\text{Br}_6$  „ohne“ begleitende  $\gamma$ -Strahlung folgt. Weiterhin muß aus den Ergebnissen der  $^{32}\text{P}$ -Ausheilung in  $\text{KCl}$  geschlossen werden, daß dabei nur elektronische Defekte an der thermischen Ausheilreaktion beteiligt sind (in diesem Falle F-Zentren), da eine Ausheilung nur nach Reaktorbestrahlung möglich ist, nicht jedoch nach Aktivierung mit Neutronen aus der D + T-Reaktion, die ohne begleitende  $\gamma$ -Strahlung verläuft (I. G. Campbell, Manchester). Bei der Strahlenausheilung reagieren die Fragmente miteinander unter Mitwirkung einer elektronischen Fehlstelle, z. B. eines Excitons. Erzeugt man durch andere Methoden weitere Defekte, so konkurrieren diese mit den Rückstoßfragmenten um die Excitonen, so daß die Ausheilung langsamer wird und evtl. ganz erlischt. Andererseits kann man strahlenchemisch erzeugte Defekte thermisch schon bei Temperaturen zum Verschwinden bringen, wo noch keine thermische Ausheilung stattfindet, so daß anschließende Strahlenausheilung dann voll wirksam werden kann. Die Ansicht, daß es sich auch bei der Strahlenausheilung letzten Endes um eine thermische Ausheilung handelt, erscheint weniger belegt.

[VB 706]

## Sechste Tagung über elementaren Kohlenstoff

vom 17. bis 21. Juni 1963 in Pittsburgh, Pa., USA

Während dieser Tagung, die das U.S. Bureau of Mines und das American Carbon Committee gemeinsam veranstalteten, wurden nahezu 180 Vorträge gehalten; hierbei stand an erster Stelle das Problem der Graphitierung. Die zuverlässigste Methode zur Bestimmung des Graphitierungsgrades ist die Röntgenbeugung, auch wenn sie einige Einschränkungen und Unsicherheiten besitzt, wie S. Ergun (Pittsburgh, Pa., USA) sowie O. J. Guentert (Waltham, Mass., USA) berichteten. Die erheblichen Änderungen der elektrischen und chemischen Eigenschaften, die während der Graphitierung auftreten, kön-

nen zu den Ergebnissen der Röntgenstrukturanalyse in Beziehung gesetzt werden. Bei Kohlen mit noch schlecht ausgebildetem Graphitgitter deutet die Elektronenspin-Resonanz auf die Anwesenheit freier Radikale oder auf die beginnende Bildung graphitischer Bezirke mit Leitfähigkeitselektronen. R. C. Seymour (Bristol, England) stellte fest, daß die Zahl dieser Spin-Zentren und die katalytische Leistung bei der Umwandlung von para- in ortho-Wasserstoff recht gut übereinstimmen. Die Entwicklung von Spin-Zentren in Verkohlungsprodukten und ihre Beeinflussung durch verschiedenartige chemische Be-