

(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 bindungsenergetischen 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 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-

handlung wurden von *J. Mering* (Paris, Frankreich), *K. Antonowicz* (Thorn, Polen), *S. Mrozowski* (Buffalo, N.Y., USA) sowie *L. S. Singer* (Parma, Ohio, USA) ausführlich untersucht. Die Graphitierung oberhalb 1200 °C wurde durch Geschwindigkeit und Ausmaß mehrerer „lamellarer“ Einlagerungsreaktionen verfolgt. Brom bildet mit Graphit eine Einlagerungsverbindung, bei der sich zwischen jeweils zwei Kohlenstoffschichten eine monomolekulare Brom-Schicht befindet; mit schwach graphitiertem Kohlenstoff reagiert es nach *J. Maire* (Paris, Frankreich) sowie *A. R. Ubbelohde* (London, England) weniger gut. Für eine quantitative Bestimmung des Graphitierungsgrades benutzte *M. Oberlin* (Paris, Frankreich) eine andere Einlagerungsreaktion. Mit einer erhitzten Mischung von Silberdichromat und Schwefelsäure werden nach *J. Mering* alle Kohlenstoff-Arten anscheinend zuerst zu einer Schichtverbindung und dann weiter zu Kohlendioxyd oxydiert. Das Reagens scheint zwischen die Kohlenstoff-Schichten einzudringen und einzelne Schichten oder manchmal auch nur Teile der Schichten anzugreifen, wobei die Reaktionsgeschwindigkeit der Fehlerlosigkeit der Schichten umgekehrt proportional ist. So läßt sich das Verhältnis von völlig ungeordneten, teilweise geordneten und vollständig geordneten Schichten bei jeder Erscheinungsform des Kohlenstoffs bestimmen. Sogar Graphit mit Strahlenschäden konnte analysiert werden.

Die Mechanismen der Graphitierung und den Graphitierungsgrad von Kohlenstoff, der durch Pyrolyse gewonnen wurde, untersuchten *J. Maire*, *R. H. Bragg* (Palo Alto, Cal., USA), *D. B. Fischbach* (Pasadena, Cal., USA) sowie *J. F. Rakaszewski* (Niagara Falls, N.Y., USA). Sie beschrieben mehrere Bedingungen, die die Bildung von Graphit mit einer sehr weitgehenden Ausrichtung der Kristalle begünstigten, z. B. Hochtemperaturbehandlung mit gleichzeitiger mechanischer Beanspruchung oder Pressung. Die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der besten pyrolytisch hergestellten Graphite wiesen auf Strukturfehler, die auch bei der üblichen Hochtemperaturbehandlung nicht entfernt werden konnten. Hierdurch unterscheidet sich nach *C. A. Klein* (Waltham, Mass., USA) pyrolytischer Graphit von Naturgraphit.

Die optischen Konstanten des sehr stark anisotropen Graphits bei mehreren Wellenlängen bestimmten *S. Ergun*, *J. T. McCartney* (beide Pittsburgh, Pa., USA) sowie *G. Rupprecht* (Waltham, Mass., USA) durch Absorptions- und Transmissionsmessungen an Einkristallen und an pyrolytischem Graphit. Über das Reflexions- und Emissionsvermögen polykristalliner Graphite bestand in zahlreichen Veröffentlichungen der letzten Zeit Unstimmigkeit. Sehr sorgfältige Messungen führte *M. R. Null* (Parma, Ohio, USA) in einem Ofen aus, in dem die hohe Temperatur durch das Spiegelbild eines pulsierenden Lichtbogens erzeugt wurde. Aus ihnen ging hervor, daß einer der Gründe für die mangelnde Übereinstimmung in der ungewöhnlich kleinen Wärmeleitfähigkeit maschinell bearbeiteter Graphitoberflächen liegt. Wurden die Zeitabstände zwischen den Strahlungsimpulsen hinreichend klein gehalten, so zeigten sogar rauhe Graphitoberflächen übereinstimmend mit der Theorie ein wellenlängenunabhängiges Emissionsvermögen.

*M. S. Dresselhaus* und *J. G. Mavroides* (beide Lexington, Mass., USA) untersuchten die Bänderstruktur von Graphit durch Präzisionsmessungen der optischen Reflexion an Spaltflächen von Einkristallen im veränderlichen Magnetsfeld. Bei

wachsender Feldstärke treten als Folge einer Bündelung von besetzten und unbesetzten Elektronenzuständen im Leitfähigkeitsband und dem nächst höheren unbesetzten Band abwechselnd Maxima und Minima des Reflexionsvermögens auf. Das Reflexionsvermögen durchläuft ein Minimum, wenn die Wellenlänge des monochromatischen reflektierten Lichtes dem Energieunterschied solcher gebündelter Zustände entspricht. Am gründlichsten wurden die chemischen Eigenschaften des Graphits bei den Oberflächenreaktionen mit O<sub>2</sub> und CO<sub>2</sub> untersucht. Die Kinetik dieser Reaktionen ist immer noch nicht vollständig bekannt. Eines der unerklärten Phänomene dabei bleibt der Wert von ca. 0,5 für die Reaktionsordnung, der sich noch dazu je nach Vorbehandlung des Graphits ändert, wie *J. B. Lewis* et al. (Harwell, England), fanden. Ebenfalls nicht geklärt ist die Rolle der Oberflächenoxyde, die stets auf Graphit gebildet werden; *F. M. Lang* (Gif-sur-Yvette, Frankreich) sowie *H. Le Bail* (Paris, Frankreich) beobachteten, daß die Oberfläche jedoch nur zu einem kleinen Prozentsatz davon bedeckt wird. *F. M. Lang* fand, daß die Oxyde teilweise sogar in unzugänglichen, geschlossenen Poren vorhanden sind. Vielleicht besteht ein Zusammenhang zwischen diesen Oberflächenoxyden oder anderen kurzlebigen Oberflächenzuständen und Hysterese-Erscheinungen, der Beschleunigung oder der teilweisen Hemmung der Oxydation nach dem Entgasen und/oder Erhitzen. Auch die wiederholt weit oberhalb von 1000 °C beobachtete Abnahme der Reaktionsgeschwindigkeit könnte damit zusammenhängen (*J. M. Lang* sowie *R. F. Strickland-Constable*, London, England).

Ganz anders geartete chemische Reaktionen liegen bei der Einlagerung von „Lamellar-Reagentien“ in das Graphitgitter vor. In Sonderfällen reagierten die Substanzen nur bei tiefer Temperatur (*R. Juza*, Kiel), irreversibel (*J. G. Hooley*, Vancouver, Kanada), bildeten besonders gut geordnete Überstrukturen oder sie reagierten unvollständig, so daß das Ausmaß oder die Schwellenwerte der Reaktion den Kristallbaufehlern des Graphits zugeordnet werden konnten (*A. R. Ubbelohde*). – Bei vollkommen ausgebildetem Graphitgitter konnten *R. J. Borg* (Livermore, Cal., USA) sowie *J. R. Wolfe* (Livermore, Cal., USA) keine Diffusion von U-Spaltproduktien oder anderen Stoffen senkrecht zu den Schichten beobachten.

Die Energieschwelle für die Versetzung eines Atoms im Graphitgitter, die *M. W. Lucas* und *E. W. J. Mitchell* (beide Reading, England) wie üblich durch Bestrahlung mit monoenergetischen Elektronen ermittelten, war früher experimentell und theoretisch zu ca. 25 eV bestimmt worden; nunmehr wurden ca. 60 eV gefunden. Elektronenmikroskopische Arbeiten von *C. Baker* (Cambridge, England), *G. Hennig* (Argonne, Ill., USA), *A. E. B. Presland* sowie *W. N. Reynolds* (London, England) über Strahlungsschäden ergaben, daß sich die durch Bestrahlung erzeugten Leerstellen während des Temperns nicht in einem für die Auflösung mit dem Elektronenmikroskop genügenden Ausmaß zusammenlagern. Die C-Atome auf Zwischenschichtplätzen lagern sich hingegen zusammen. Die Haufen, die genug groß sind, um elektronenmikroskopisch aufgelöst zu werden, enthalten jedoch nur einen kleinen Bruchteil der insgesamt fehlgeordneten Atome und tragen nur sehr wenig zu den Veränderungen der physikalischen Eigenschaften des Graphits bei.

[VB 744]