

ESR-Spektroskopischer Nachweis eines Schwefelradikals nach Markierung mit ^{33}S

Von Dr. W. Rundel und Dr. K. Scheffler

Chemisches Institut der Universität Tübingen

In Lösungen von 2.4.6-Tri-tert.butylthiophenol (1) lassen sich nach UV-Bestrahlung ESR-spektroskopisch Radikale nachweisen, die bei Raumtemperatur einige Zeit beständig sind. Der g-Faktor (2,0104) und das Fehlen einer Hyperfeinstruktur im ESR-Spektrum deuten auf eine weitgehende Lokalisierung des Radikalelektrons am Schwefel [1]. Sicher läßt sich die Beteiligung des Schwefels am Radikalzustand aus der ESR-Hyperfeinstruktur der ^{33}S -markierten [2] Verbindung ermitteln.

Mit einer Probe von (1), die 11,5% ^{33}S enthielt, fanden wir symmetrisch zum ESR-Hauptsignal ($g = 2,0103 \pm 0,0001$) ein dem Isotopenverhältnis $^{33}\text{S}/^{32+34}\text{S}$ entsprechendes schwächeres Quartett (Intensitätsverhältnis 100:12; aus dem Isotopenverhältnis berechnet: 100:13) mit einer Aufspaltung

a(^{33}S) = 14,75 Gauss bei einer Linienbreite von 2,8 Gauss, das von der Wechselwirkung des Radikalelektrons mit dem kernmagnetischen Isotop ^{33}S herrührt. Damit ist bewiesen, daß ein echtes Schwefelradikal, sehr wahrscheinlich das Tri-tert.butylphenylschwefel-Radikal, vorliegt [3].

Zur genauen Vermessung des ESR-Spektrums wurde die benzolische Lösung der markierten Verbindung (1) mit Dibenzoylperoxyd in der Meßzelle auf 80°C erwärmt. Unter diesen Bedingungen läßt sich eine relativ große stationäre Konzentration des Radikals längere Zeit erhalten [4].

Eingegangen am 15. Januar 1965 [Z 896]

[1] W. Rundel u. K. Scheffler, Z. Naturforsch. 18b, 984 (1963).

[2] Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für Mittel zur Beschaffung des Schwefelisotops.

[3] Weitere Versuche mit einem ^{13}C -markierten Phenylkern sollen sicherstellen, daß die Radikale nicht von losgelöstem Schwefel gebildet werden.

[4] Die Aufarbeitung nach beendeter Reaktion ergab neben wenig unverändertem (1) praktisch nur das Disulfid und Benzoesäure.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Symposium über radiochemische Analysenmethoden

Das „Symposium on Radiochemical Methods of Analysis“ der International Atomic Energy Agency (IAEA) vom 19. bis 23. Oktober 1964 in Salzburg wurde von mehr als 300 Teilnehmern aus 25 europäischen und überseeischen Ländern besucht [*].

In etwa 60 Vorträgen wurde über die Möglichkeiten, Bedeutung und Anwendungsgebiete radiochemischer Analysenmethoden berichtet.

H. Spenke, Wien (Österreich), berichtete über eine Borbestimmung in Stahl, die, auf dem hohen Neutroneneinfang von ^{10}B basierend, mit der Bestimmung der je nach Borgehalt verringerten Aktivierung von ^{59}Fe zerstörungsfrei möglich ist. Bei einem Borgehalt von 0,1% wird die Aktivierung von ^{59}Fe um etwa 10% verringert. Die Nachweisgrenze liegt bei 0,008% Bor. Die Borverteilung kann autoradiographisch ermittelt werden.

Eine vorteilhafte aktivierungsanalytische Ermittlung von Spurenelementen im Bleiweiß bei der Altersbestimmung von Gemälden zeigte J. P. W. Houtman, Delft (Niederlande), auf. Die im Bleiweiß vorhandenen Verunreinigungen hängen eng mit den Reinigungsmethoden für das Ausgangsmaterial Blei zusammen. Diese aber haben sich insbesondere im 19. Jahrhundert erheblich geändert, so daß die Gehalte an Ag, Hg, Zn und Cu eine eindeutige Aussage darüber zulassen, ob das verwendete Bleiweiß vor oder nach 1850 hergestellt wurde. Die mit sehr geringen Problemengenen ausgeführten Aktivierungsanalysen geben auch Aufschluß über die Gehalte an Co, Cr, Ba und Sb. Für die notwendigen Trennoperationen wurden sowohl Fällungs- als auch Extraktionsmethoden herangezogen.

H. Stärk, München, beschäftigte sich mit der aktivierungsanalytischen Bestimmung von Ta und W in Niob, von dem noch keine analysierten Standardproben vorliegen.

Die Neutronenaktivierung führt zu dem kurzlebigen $^{94\text{m}}\text{Nb}$. Nach dessen Abklingen sind die interessierenden Nuklide ^{182}Ta und ^{187}W auch in hochreinem Niob-Metall ohne chemische Abtrennung γ -spektroskopisch gut zu bestimmen. Die vielfältigen Schwierigkeiten bei der aktivierungsanalytischen Bestimmung von Spuren an Cu, Zn, As, Sb und Au in

hochreinem Indium für Halbleiterzwecke erwähnte J. V. Jakovlev (Sowjetunion). Die Abtrennung der hochaktiven Matrix gelingt schnell und wirksam durch kontinuierliche Extraktion aus 4,5 N HBr-Lösung mit Diisopropyläther. Die einzelnen Verunreinigungen werden durch Destillation, Extraktion und Fällung getrennt. Bei einer Probenmenge von 100 mg und 12-stündiger Aktivierung ($8,7 \cdot 10^{12} \text{n/cm}^2$) konnten für die genannten Elemente Empfindlichkeiten zwischen 10^{-6} und $10^{-8}\%$ erreicht werden. Die Schwierigkeiten resultierten im wesentlichen aus der hohen Aktivität und der merklichen Selbstabschirmung der Matrix.

Über die Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff, Stickstoff und anderer Verunreinigungen in Beryllium, Calcium, Natrium und Bor durch γ -Aktivierung mit einem Linearbeschleuniger (28 MeV Elektronen) berichtete Ch. Engelmann, CEN Saclay (Frankreich). Weitgehende Automation der Zählansordnungen ermöglichte in den meisten Fällen eine zerstörungsfreie Analyse bei Empfindlichkeiten zwischen 1 und 100 ppm. Für die empfindliche Bestimmung von Sauerstoff, Kohlenstoff, Fluor und anderer leichter Elemente insbesondere in hochreinen Materialien (Halbleiter) bieten sich mit Vorteil (p,n)-, (p, α)- und (p,pn)-Reaktionen im Cyclotron an. Hier werden Empfindlichkeiten bis 0,001 ppm erreicht.

Fehlerquellen sowohl bei der quantitativen als auch bei der qualitativen γ -Spektroskopie zeigte W. S. Lyon, Oak Ridge (USA), auf. Die Vielzahl und Komplexität der die Spektren möglicherweise verfälschender Einflüsse läßt die in jüngster Zeit angestrebten automatisierten Untersuchungen, die auf reiner γ -Spektrometrie beruhen, recht störanfällig erscheinen. Von der Abhängigkeit der Spektren von der geometrischen Anordnung des Detektors und der Quelle, über die mögliche Beeinflussung der Spektren durch Bremsstrahlung bis zu Reaktionen energiereicher γ -Quanten mit den abschirmenden Wänden wurden Beispiele erörtert und Möglichkeiten zur Erkennung und gegebenenfalls auch zur Behebung der Fehlerquellen besprochen.

Die analytischen Möglichkeiten einer mehrdimensionalen γ -Spektrometrie untersuchte R. W. Perkins, Richland (USA). Die Meßanordnung (Impulshöhenanalysator mit 4096 Kanälen) arbeitet mit Antikoinzidenz-Abschirmung und großen Detektoren, um sowohl den Untergrund niedrig zu halten, als auch eine maximale Zählausbeute zu erreichen. Die Bei-

[*] Die Vorträge und Diskussionsbemerkungen sollen von der IAEA in 4 bis 6 Monaten veröffentlicht werden.