

Chemische Folgen von Kernumwandlungen in Festkörpern

VON HORST MÜLLER^[*]

Kernreaktionen und radioaktive Zerfälle bieten die Möglichkeit, chemische Reaktionen „nackter“ Atome zu untersuchen. Das Interesse an derartigen chemischen Folgeprozessen von Kernumwandlungen fand seinen Niederschlag in bereits zwei internationalen Symposien^[1,2]. In Festkörpern verlaufen die chemischen Reaktionen von Rückstoßkernen mit weniger als 1 keV Energie nicht über Schmelzzustände, sondern über Bereiche geringer Fehlordnung.

I. Einleitung

In Kernreaktionen erzeugte oder bei radioaktiven Zerfällen entstehende Nuklide können infolge ihrer kinetischen Energie und ihrer Ladung aus ihrem Stamm-Molekül entweichen und in chemische Reaktionen eintreten. Die Untersuchung solcher Reaktionen, d.h. des Weges eines Atoms vom Augenblick der Kernumwandlung bis zu dem Zeitpunkt, zu dem es endgültig eine neue chemische Bindung eingegangen ist, ist möglich, wenn der neue Kern radioaktiv ist und sich somit von der großen Menge der nicht betroffenen Atome unterscheidet.

1934 fanden Szilard und Chalmers^[3], daß das bei der Neutronenaktivierung von Äthyljodid durch die Kernreaktion $^{127}\text{J}(\text{n},\gamma)^{128}\text{J}$ entstehende radioaktive ^{128}J in anorganischer Form (J_2/J^-) vorliegt und durch Ausschütteln mit Wasser von der um viele Zehnerpotenzen größeren Menge nicht umgewandelten organisch gebundenen Jods abgetrennt werden kann. Ähnliche, nach den Entdeckern als „Szilard-Chalmers-Prozeß“ benannte Versuche wurden in der Folgezeit vielfach angestellt, um radioaktive Nuklide hoher spezifischer Aktivität – im Idealfall trägerfrei, also unverdünnt durch das nichtaktive Mutternuklid – herzustellen. Eine Trennung aktiver und inaktiver Isotope ist nur bei Elementen möglich, die in wenigstens zwei Ladungsstufen (z.B. $\text{BrO}_3^-\text{/Br}^-$) oder Bindungsformen (z.B. organisch gebundenes Jod/ J^-) vorkommen, jedoch darf zwischen diesen beiden Formen kein Austausch stattfinden. Große Ähnlichkeit mit dem Szilard-Chalmers-Prozeß haben die chemischen Folgereaktionen nach Isomerenumwäldungen, z.B. bei $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$. Diese Folgereaktionen bieten bis heute die einzige Möglichkeit zur Trennung von Kernisomeren.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Müller
Chemisches Laboratorium der Universität Freiburg/Brsg.
78 Freiburg/Brsg., Albertstraße 21

[1] Chemical Effects of Nuclear Transformations. Proceedings Symposium, in Prag vom 24. bis 27. Oktober 1960. Internat. Atomic Energy Agency, Wien 1961; vgl. Angew. Chem. 73, 34 (1961).

[2] Chemical Effects Associated with Nuclear Reactions and Radioactive Transformations. Proceedings Symposium, in Wien vom 7. bis 11. Dezember 1964. Internat. Atomic Energy Agency, Wien 1965; vgl. Angew. Chem. 77, 384 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 362 (1965).

[3] L. Szilard u. T. A. Chalmers, Nature (London) 134, 462 (1934).

Die vergleichsweise größten Erfolge wurden bisher bei der Untersuchung von Gasen erzielt, wobei die Reaktionen mit Tritiumatomen aus den Kernprozessen $^3\text{He}(\text{n},\text{p})^3\text{T}$ und $^6\text{Li}(\text{n},\alpha)^3\text{T}$ und mit ^{11}C -Atomen aus $^{12}\text{C}(\gamma,\text{n})^{11}\text{C}$ und anderen Kernreaktionen im Vordergrund stehen^[4–8]. Weniger erfolgreich waren Untersuchungen an Flüssigkeiten, hauptsächlich an organischen Halogenverbindungen^[9]. Am geringsten sind unsere Kenntnisse über die chemischen Folgen von Kernumwandlungen^[*] in Festkörpern^[10–14].

II. Der Kernrückstoß^[15]

Der beim Einfang eines thermischen Neutrons entstehende Zwischenkern ist um 6 bis 8 MeV energiereicher als der Kern im Grundzustand. Diese Überschußenergie wird meist als γ -Strahlung abgegeben. Ein γ -Quant der Energie E_γ hat einen Impuls

$$p = \frac{E_\gamma}{c} \quad (1)$$

(c Lichtgeschwindigkeit).

Wegen der Impulserhaltung erfährt der Folgekern den gleichen Impuls p. Die kinetische (Rückstoß-)Energie E_R eines Kerns der Masse M und der Geschwindigkeit v errechnet sich zu

$$E_R = \frac{M}{2} v^2 = \frac{p^2}{2M} = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2}; \quad (2)$$

$$E_R [\text{eV}] = \frac{536}{M} (\text{E}_\gamma \text{ in [MeV]})^2$$

[4] A. P. Wolf, Advances phys. org. Chemistry 2, 201 (1964).

[5] F. Schmidt-Bleek u. F. S. Rowland, Angew. Chem. 76, 901 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 769 (1964).

[6] C. MacKay u. R. Wolfgang, Science (Washington) 148, 899 (1965).

[7] R. Wolfgang, Progr. Reaction Kinetics 3, 97 (1965).

[8] R. Wolfgang, Annu. Rev. nuclear Sci. 16, 15 (1965).

[9] I. G. Campbell, Advances inorg. Chem. Radiochem. 5, 135 (1963).

[*] Statt „Chemische Folgen von Kernumwandlungen“ werden auch die Bezeichnungen „Rückstoßchemie“ oder „Chemie Heißer Atome“ verwendet. Sie sollten jedoch vermieden werden, da dadurch ein Teilaспект der primären Vorgänge überbetont wird.

[10] F. Baumgärtner, Kerntechnik 3, 297 (1961).

[11] G. Harbottle in: Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry. Proceedings Symposium, Kopenhagen 1960. Internat. Atomic Energy Agency, Wien 1962, Bd. 2, S. 375.

[12] G. Harbottle: Chemistry Research and Chemical Techniques Based on Research Reactors. Technical Reports Ser. No. 17. Internat. Atomic Energy Agency, Wien 1963, S. 149.

[13] A. N. Murin, R. V. Bogdanov u. S. M. Tomilov, Russian chem. Review (engl. Übersetzung von Usp. Chim.) 33, 295 (1964).

[14] G. Harbottle, Annu. Rev. nuclear Sci. 15, 89 (1965).

Die kinetische Energie von (n,γ) -Rückstoßkernen liegt danach zwischen 100 und 1000 eV.

Die meisten Zwischenkerne emittieren jedoch nicht ein γ -Quant, sondern im Mittel drei, indem sie über Zwischenzustände auf verschiedenen Wegen stufenweise in den Grundzustand übergehen; diese Zwischenzustände häufen sich in der Nähe des Grundzustandes. Der Gesamtimpuls und damit auch die Rückstoßenergie werden infolge der Aufspaltung kleiner, für zwei γ -Quanten der Energien $E_{\gamma 1}$ und $E_{\gamma 2}$ z. B. gilt

$$E_R = \frac{1}{2Mc^2} (E_{\gamma 1}^2 + E_{\gamma 2}^2 + 2E_{\gamma 1} E_{\gamma 2} \cos \Theta) \quad (3)$$

(Θ der von γ_1 und γ_2 eingeschlossene Winkel).

Bei Kenntnis der verschiedenen γ -Kaskaden und ihrer Häufigkeit läßt sich die Verteilung der Rückstoßenergien unter der – nicht streng zutreffenden – Annahme isotroper Verteilung der γ -Quanten nach stochastischen Methoden berechnen. Die bisher genaueste Rechnung dieser Art für $^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$ ergab, daß die mittlere Rückstoßenergie etwa 75 % der nach Gl. (2) maximal möglichen beträgt und daß kleine Rückstoßenergien sehr selten sind^[16]. Die verschiedenen γ -Quanten werden nicht gleichzeitig abgegeben, da die einzelnen Zwischenstufen Lebensdauern zwischen 10^{-16} und 10^{-12} sec und darüber haben. Das kann dazu führen, daß ein Rückstoßatom seine kinetische Energie infolge einer ersten γ -Emission schon verloren hat, wenn es durch eine zweite erneut in Bewegung gesetzt wird. Aus Gl. (2) errechnet sich für die Geschwindigkeit v nach γ -Emission

$$v = E_\gamma / M \cdot c \quad (4)$$

v [cm/sec] = $3,22 \cdot 10^7 E_\gamma$ [MeV]/M

Ein Rückstoßatom der Massenzahl 100 würde nach 2 MeV- γ -Emission in $2 \cdot 10^{-13}$ sec $12,5 \text{ \AA}$ zurücklegen, eine Entfernung, welche die mittlere freie Weglänge in einem Festkörper übersteigt. Der stoßbedingte Energieverlust bewegter Atome ließ sich bei Kernresonanzversuchen nachweisen^[17]. Wegen der ungleichmäßigen Verteilung der Zwischenstufen entstammt der Hauptteil der kinetischen Energie dem ersten Schritt der γ -Kaskade.

Bei durch γ -Emission in den Grundzustand übergehenden Kernisomeren ist der nach Gl. (2) berechenbare Rückstoß klein, weil die γ -Energie solcher Übergänge nur von der Größenordnung 100 keV ist; für einen Kern der Massenzahl 100 ergibt sich $E_R = 0,054$ eV.

Kernisomere können außer durch γ -Emission durch innere Konversion zerfallen. Dabei wird anstelle eines γ -Quants ein Hüllenelektron abgestrahlt, dessen Energie E_β gleich der Energie des isomeren Zustandes, vermindert um die Bindungsenergie des aus der K-, L-, ...-Schale emittierten Elektrons ist. Als Konversionsfaktor α bezeichnet man das Verhältnis der Anzahl emittierter Elektronen zur Anzahl emittierter γ -Quanten. Die Rückstoßenergie des Kerns beträgt

$$E_R = \frac{m_o + m_e}{2M} E_\beta \quad (5)$$

$$E_R [\text{eV}] = \frac{536}{M} (E_\beta [\text{MeV}]^2 + \frac{548}{M} E_\beta [\text{MeV}]$$

(m_o , m_e Ruhemasse bzw. relativist. Masse des Elektrons).

Für $M = 100$ errechnet sich mit $E_\beta = 80$ keV (Bindungsenergie des K-Elektrons ca. 20 keV) $E_R = 0,47$ eV.

[15] S. Wexler in M. Haissinsky: Actions chimiques et biologiques des radiations. 8ième Series. Masson et Cie, Paris 1965, S. 105.

[16] C. Hsiung, H. Hsiung u. A. A. Gordus, J. chem. Physics 34, 535 (1961).

[17] J. Kalus, Z. Naturforsch. 20a, 391 (1965).

Beim β^- -Zerfall setzt sich die Rückstoßenergie vektoriell aus den Beiträgen des emittierten Elektrons nach Gl. (5) und des Neutrinos zusammen. Die resultierende Rückstoßenergie hat eine Verteilung zwischen 0 und $E_R(\max)$; der maximale Wert ergibt sich beim Einsetzen der maximalen β -Energie in Gl. (5) und liegt für mittelschwere Atome und $E_\beta = 1$ MeV bei oder unter 10 eV. Die mittlere Rückstoßenergie beträgt etwa die Hälfte der maximalen.

Für Kernreaktionen, an denen energiereichere Partikel als thermische Neutronen beteiligt sind, resultieren Rückstoßenergien durchweg größer als einige 10 keV; für Fragmente der Kernspaltung erhält man Rückstoßenergien zwischen 50 und 100 MeV. Von besonderem Interesse sind dabei Kernreaktionen mit schnellen Neutronen n_f , nämlich $(n_f, 2n)$ und (n_f, γ) sowie die (γ, n) -Reaktion, die wie die (n, γ) -Reaktion isotope Kerne liefern und eine Untersuchung des Einflusses der Rückstoßenergie erlauben.

Die Rückstoßenergie verteilt sich auf die Translationsenergie und die innere Energie des Moleküls; die letztgenannte entspricht bei zweiatomigen Molekülen dem Bruchteil $m/(M+m)$ [M Masse des Rückstoßatoms, m Masse des Partners; ^[18] bei mehratomigen Molekülen kann man in roher Abschätzung für m die Masse des Molekülrestes setzen]. Nur wenn der Schwingungsanteil der inneren Energie (der Rotationsanteil für mehratomige Moleküle ist klein) die Bindungsenergie (ca. 2–3 eV) der Bindung Rückstoßatom-Molekülrest übersteigt, kann das Rückstoßatom freigesetzt werden^[19, 20]. Diese Bemerkungen gelten für Gase streng, in Festkörpern sind wegen der Behinderung der Translation und wegen der Bindung des Molekülrestes an andere Gitteratome kleinere Korrekturen zu erwarten, so daß man ohne allzu großen Fehler für eine Abschätzung mit der Nettorückstoßenergie rechnen kann.

Aus alldem folgt, daß beim (n, γ) -Prozeß nur etwa 1 % der Rückstoßatome in ihrer ursprünglichen Bindung bleiben. Beim Kernisomerenübergang ohne innere Konversion hingegen „überleben“ praktisch alle betroffenen Moleküle. Bei β^- -Zerfällen ist der maximale Rückstoß oft von der Größe der Bindungsenergie oder kleiner, so daß ein erheblicher Teil der Bindungen erhalten bleiben kann.

III. Einfluß der Ladung ^[15]

Beim β^- -Zerfall erhöht sich die Kernladung um +1, so daß der Folgekern als einfach positiv geladenes Ion vorliegt. Infolge schneller Neuordnung der Elektronenhülle kommt es in einigen Fällen zusätzlich zu Anregung und einem „Shake-off“ genannten Elektronenverlust besonders aus äußeren Schalen. Bei schweren Atomen tritt auch eine Ionisierung durch Stoß des β^- -Teilchens mit Elektronen der inneren Schalen ein. Infolgedessen liegen etwa 10–20 % der Folgekerne zweifach positiv geladen vor, in noch höherer Ladung mit rasch abnehmender Häufigkeit. Beim β^+ -Zerfall entstehen primär einfach negativ geladene Ionen, sekundär durch Abgabe von Hüllenelektronen neutrale (eventuell angeregte) Atome und positive Ionen.

[18] H. Suess, Z. physik. Chem. B 45, 312 (1940).

[19] H. Steinwedel u. J. H. D. Jensen, Z. Naturforsch. 2a, 125 (1947).

[20] C. Hsiung u. A. A. Gordus, J. chem. Physics 36, 947 (1962).

Ein Molekül, von dessen Atomen eines einen β -Zerfall erleidet, kann diese Veränderung überleben, wenn der Rückstoß zur Bindungssprengung zu schwach und die wegen der Änderung der Ordnungszahl des betroffenen Atoms entstandene neue chemische Verbindung stabil ist. Die Reaktionsfolge



liefert in markiertem Äthan, Toluol oder Äthylbenzol 47% Methylamin bzw. 98% Anilin bzw. 82% Benzylamin [21, 22]. Ähnliche Reaktionen laufen auch in Festkörpern ab:

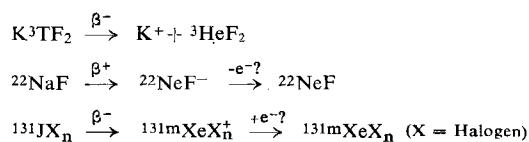
| Reaktion | Ausb. (%) | Lit. |
|--|-----------|------|
| $\text{Cs}^{51}\text{MnO}_4 \xrightarrow{\beta^+} \square^+ + \text{Cs}^{51}\text{CrO}_4[*]$ | 99,6 | [23] |
| ${}^{99}\text{Mo}(\text{C}_6\text{H}_5)_2 \xrightarrow{\beta^-} {}^{99m}\text{Tc}(\text{C}_6\text{H}_5)_2^+$ | 80–90 | [24] |
| $\text{M}_2^{125}\text{SnCl}_6 \xrightarrow{\beta^-} \text{M}^{125}\text{SbCl}_6 + \text{M}^+(\text{M} = \text{K}, \text{NH}_4)$ | 76–78 | [25] |
| $\begin{aligned} {}^{144}\text{Ce}(\text{acac})_3 &\xrightarrow{\beta^-} {}^{144}\text{Pr}(\text{acac})_3^+ \\ &+ e^-? \end{aligned}$ | 100 | [26] |
| $\text{K}^{131}\text{JO}_4 \xrightarrow{\beta^-} {}^{131m}\text{XeO}_4 (?) + \text{K}^+$ | 40 | [27] |
| $\text{K}^{131}\text{JO}_3 \xrightarrow{\beta^-} {}^{131m}\text{XeO}_3 (?) + \text{K}^+$ | >40 | [27] |
| $\begin{aligned} {}^{105}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 &\xrightarrow{\beta^-} {}^{105}\text{Rh}(\text{C}_5\text{H}_5)_2^+ \\ &+ e^-? \end{aligned}$ | ca. 10 | [28] |
| $\begin{aligned} {}^{239}\text{U}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X} &\xrightarrow{\beta^-} {}^{239}\text{Np}(\text{C}_5\text{H}_5)_3\text{X}^+ \\ &+ e^-? \end{aligned}$ | ≥ 90 | [29] |
| $\begin{aligned} \text{C}_5\text{H}_5{}^{99}\text{Mo}(\text{CO})_3 &\xrightarrow{\beta^-} \text{C}_5\text{H}_5{}^{99m}\text{Tc}(\text{CO})_3^+ \\ &+ e^-? \end{aligned}$ | | [30] |

[*] \square^+ bedeutet eine Kationenleerstelle.

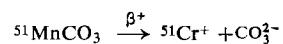
Die meist hohen Ausbeuten sprechen für eine Erhaltung der Bindung. Die β^- -aktiven Sandwich-Verbindungen wurden direkt durch Neutronenaktivierung aus den inaktiven Substanzen erzeugt. Für das Dibenzoltechnetium(I)-Kation und Rhodinocen waren die angegebenen Verfahren die ersten Synthesewege.

Zur Herstellung noch unbekannter Edelgasverbindungen sind analoge Prozesse vorgeschlagen worden [31, 32]:

- [21] R. L. Wolfgang, R. C. Anderson u. R. W. Dodson, J. chem. Physics 24, 16 (1956).
- [22] P. G. Manning u. C. B. Monk, J. chem. Soc. (London) 1962, 2573.
- [23] W. H. Burgus u. J. W. Kennedy, J. chem. Physics 18, 97 (1950).
- [24] F. Baumgärtner, E. O. Fischer u. U. Zahn, Chem. Ber. 94, 2198 (1961).
- [25] T. Andersen u. A. B. Knutsen, J. inorg. nuclear Chem. 23, 191 (1961).
- [26] R. R. Edwards u. C. D. Coryell, Report TID-13363 (1961).
- [27] A. N. Murin, I. S. Kirin, V. D. Nefedov, S. A. Grachev u. Yu. K. Gusev, C. R. Acad. Sci. USSR 161, 611 (1965).
- [28] F. Baumgärtner in [2].
- [29] F. Baumgärtner, E. O. Fischer u. P. Laubereau, Naturwissenschaften 52, 560 (1965).
- [30] F. Baumgärtner, E. O. Fischer u. U. Zahn, Naturwissenschaften 49, 156 (1962).
- [31] G. C. Pimentel, R. D. Spratley u. A. R. Miller, Science (Washington) 143, 674 (1964).
- [32] G. J. Moody u. J. D. R. Thomas, Nature (London) 206, 613 (1965).



Anomale Ladungsstufen lassen sich im Zusammenhang mit Kernumwandlungen allerdings nicht realisieren. Die Reaktion



beispielsweise läuft nicht ab, man erhält vielmehr 70% Cr^{3+} und 30% CrO_4^{2-} [23].

Das bei der inneren Konversion von Kernisomeren vorzugsweise in der K- oder L-Schale entstandene Loch kann durch Elektronen aus höheren Schalen unter Emission von Röntgenquanten aufgefüllt werden. Die Überschußenergie kann jedoch auch dazu dienen, ein weiteres Hüllenelektron zu emittieren. Dieser Prozeß kann sich, von innen nach außen fortschreitend, mehrmals wiederholen, wobei schließlich ein mehrfach positiv geladenes Atom entsteht. Im Massenspektrometer findet man ein Maximum der Ladungsverteilung zwischen +5 und +10. Dieser Prozeß wird als Auger-Prozeß (bzw. Leerstellenkaskade) bezeichnet und ist nach 10^{-15} sec abgelaufen. Er kann auch an nicht radioaktiven Atomen studiert werden, wenn man durch Röntgen- oder Elektronenstrahlung Lücken in inneren Elektronenschalen erzeugt [33]. Ein Molekül, dem ein solches Auger-Atom angehört, zerfällt wegen des Verlustes von Bindungselektronen und innerer Coulombischer Abstoßung nach Abfluß der positiven Ladung auf andere Atome des Moleküls. Die Molekülbruchstücke können dabei leicht kinetische Energien zwischen 10 und 100 eV erhalten, was die Rückstoßenergie nach Gl. (5) infolge abgestoßener Hüllenelektronen weit übertrifft.

Beim Kernisomerenübergang ohne Konversion gibt es keine Aufladung und nach Gl. (2) nur einen sehr geringen Rückstoß, so daß solche Moleküle erhalten bleiben; es ist dann auch keine Isomerentrennung möglich. Bekannte Beispiele sind ${}^{69m}\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, ${}^{127m}\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ und ${}^{129m}\text{Te}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$. Bei Konversionskoeffizienten 0,06 bzw. ≈ 100 bzw. ≈ 100 bleiben 95%, 0% bzw. 0% der Ausgangssubstanz erhalten [34, 35]. Die positive Aufladung von Atomen nach innerer Konversion drückt sich trotz der eindeutigen massenspektrometrischen Ergebnisse überraschenderweise nicht im letztlich nachweisbaren Ladungszustand aus. So finden sich bei Zerfall in einem elektrischen Feld die Folgeprodukte bevorzugt an der Anode [36, 37]. Aus ${}^{80m}\text{Br}$ entstandenes ${}^{80}\text{Br}$ reagiert nicht elektrophil [38].

Niederenergetische Zwischenzustände des (n,γ) -Prozesses zerfallen außer durch γ -Emission auch unter innerer Konversion mit anschließendem Auger-Effekt,

- [33] T. A. Carlson u. R. M. White, J. chem. Physics 44, 4510 (1966).
- [34] G. T. Seaborg, G. Friedlaender u. J. W. Kennedy, J. Amer. chem. Soc. 62, 1309 (1940).
- [35] V. D. Nefedov, E. N. Sinotova u. Shu-chen Sun, Radiochimica 4, 497 (1962).
- [36] G. J. Goldsmith u. E. Bleuler, J. physic. Colloid. Chem. 54, 717 (1950).
- [37] E. Jacobi, Helv. chim. Acta 35, 1480 (1952).
- [38] T. A. Carlson u. W. S. Koski, J. chem. Physics 23, 2410 (1955).

so daß die Rückstoßatome zusätzlich erhebliche positive Ladungen haben. Da γ -Übergänge und innere Konversion für jedes Nuklid anders verlaufen, verhalten sich auch Kerne gleicher Ordnungszahl verschieden, so daß es zu einem Isotopeneffekt kommen kann.

Experimentell wurden bei der Neutronenbestrahlung von gasförmigem Äthylbromid und -jodid folgende Anteile positiv geladener Rückstoßatome gefunden: 12% ^{80m}Br , 18% ^{80}Br und 25% ^{82}Br bzw. 50% ^{128}J [39]. Aus Oberflächen von Indium, Gold und Mangan oder Verbindungen dieser Metalle herausgeschlagene Rückstoßatome sind gut zur Hälfte positiv geladen [40, 41]. Von den bei der Reaktion von Rückstoß- ^{128}J -Atomen mit Methan gebildeten Produkten entstehen 25% über J^+ (spektroskop. Zustand: $^1\text{D}_2$) [42]. Da die Lebensdauer der tieferliegenden Zustände des Zwischenkerns größer (ca. 10^{-10} sec) ist als die der höherliegenden, tritt die Aufladung erst ein, nachdem das Rückstoßatom seine kinetische Energie bereits im wesentlichen erhalten hat und aus dem Verband seiner Nachbarn ausgetreten ist. Erfolgten Rückstoß und Aufladung gleichzeitig, so könnten aus Metallen nur neutrale Rückstoßatome emittiert werden.

Während also von den (n,γ) -Rückstoßatomen ein erheblicher Teil positiv geladen ist, hat von den wegen innerer Konversion positiv geladenen Atomen ein erheblicher Teil infolge innerer Coulombscher Abstoßung kinetische Energie. Diese Umstände erklären das in der Regel qualitativ ähnliche Verhalten solcher Nuklide.

Der von innerer Konversion begleitete (n,γ) -Prozeß führt in Festkörpern jedoch in der Regel nicht zu einem Übergang des Rückstoßatoms in eine höhere Wertigkeitsstufe, wie an Verbindungen des Sb^{3+} , As^{3+} , Ce^{3+} , Cr^{3+} und Tl^{1+} festgestellt wurde [43]. Es findet wahrscheinlich ein Elektronenaustausch statt. Auch die hohen positiven Anfangsladungen der hochenergetischen Fragmente der Kernspaltung beeinflussen deren endgültiges chemisches Schicksal nur wenig.

Von den in neutronen-bestrahltem Uranyljodat aus der U-Kernspaltung entstandenen J-Isotopen findet man 14% des ^{131}J , 18% des ^{133}J in reduzierter Form (J^- , J_2 , JO^-), den Rest als Jodat; ^{135}J ist jedoch zu 67% reduziert. Dies erklärt sich aus den chemischen Eigenschaften des Rückstoßatoms und seiner Umgebung. Jod hat ein relativ hohes Ionisierungspotential und sollte deshalb bevorzugt in reduzierter Form angetroffen werden, wie es für das primäre Spaltprodukt ^{135}J auch beobachtet wird. ^{131}J und ^{133}J entstehen in einer β^- -Zerfallsstrecke sekundär über die Vorläufer Sn, Sb und Te. Diese Elemente, besonders Sn, haben niedrige Ionisierungsenergien und werden im Medium Uranyljodat bevorzugt in eine oxidierte Form übergehen, die bei den folgenden β^- -Zerfällen erhalten bleiben kann [44].

Allgemeine Folgerung ist, daß sich das chemische Schicksal des Rückstoßatoms erst entscheidet, nachdem es den größten Teil seiner kinetischen und elektronischen Energie verloren hat. Die chemischen Folgen von (n,γ) -, (γ,n) - und $(n_f,2n)$ -Kernprozessen sind deshalb meist sehr ähnlich. Auch die unerwarteten Ergebnisse bezüglich des Ladungszustandes beim konvertierten Kernisomerenübergang und beim von innerer Kon-

[39] S. Wexler u. T. H. Davies, J. chem. Physics 20, 1688 (1952).
[40] S. Yosim u. T. H. Davies, J. physic. Chem. 56, 599 (1952).
[41] J. C. Thompson u. W. W. Miller, J. chem. Physics 38, 2477 (1963).

[42] E. P. Rack u. A. A. Gordus, J. chem. Physics 34, 1855 (1961).
[43] A. G. Maddock u. M. M. de Maine, Canad. J. Chem. 34, 441 (1956).

[44] D. Hall u. G. N. Walton, J. inorg. nuclear Chem. 19, 16 (1961).

version begleiteten (n_f,γ) -Prozeß sind so zu erklären. Die Chemie des Systems ist von größerer Bedeutung als die primären Effekte.

IV. Grundlegende Beobachtungen

Der nach dem Auflösen einer mit thermischen Neutronen bestrahlten passenden chemischen Verbindung in einer chemisch neuen Form vorliegende Anteil an radioaktiven Atomen bildet die Ausbeute. Der Anteil der radioaktiven Atome, der chemisch unverändert in der Ausgangssubstanz verblieben ist, bildet die Retention. Es empfiehlt sich, den Begriff Retention eng zu fassen und auch der Ausgangsverbindung nahe verwandte Spezies zur Ausbeute zu rechnen. Wenn keine sekundären strahlenchemischen Veränderungen eintreten, liegt die Ausbeutefraktion trügerfrei vor, nur die Retentionsfraktion ist mit der Masse der nicht aktivierten Ausgangssubstanz vermischt. Tabelle 1 zeigt einige Beispiele.

Da man nicht von vornherein weiß, welche Verbindungen vorliegen, sollte die chemische Trennung der bestrahlten Substanzen voraussetzunglos, d.h. ohne Zugabe von Trägern erfolgen. Hierfür haben sich Verfahren wie Chromatographie, Gaschromatographie, Ionenaustrausch und Ionophorese bewährt, während Fällung, Extraktion und Destillation in der Regel nicht ausreichen.

Abbildung 1 zeigt schematisch am Beispiel der Bromate, wie man sich den Szilard-Chalmers-Prozeß vorstellen kann: Einige Rückstoßatome fallen auf das Anfangspotential zurück und verbleiben als Bromat, andere werden in höherliegenden Potentialmulden gefangen. Beim Lösen der festen Substanz werden solche Atome frei und reagieren – eventuell unter Beteiligung des Lösungsmittels – zur niedrigenergetischen Form,

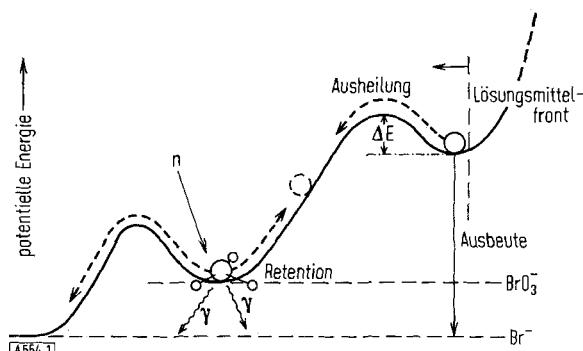


Abb. 1. Vereinfachtes Schema des Szilard-Chalmers-Prozesses am Beispiel der Bromate.

zum Bromid. Wird die bestrahlte Substanz vor dem Lösen erwärmt, so gelangen Atome aus der oberen Potentialmulde auf das Potential des Bromats zurück. Durch diese „Ausheilung“ wird also die Ausbeute verringert und die Retention erhöht. Dieses Phänomen widerlegt die sonst naheliegende Vermutung, daß die Rückstoßatome, soweit sie nicht in der Retentionsform vorliegen, sofort in die Ausbeuteform übergehen. Es gibt auch Systeme, in denen dies schon aus chemischen Gründen nicht möglich ist; so erhält man aus Hexahalogenorthenaten(IV) K_2ReX_6 als Ausbeutefraktion

ReO_4^- , obwohl Sauerstoff im Kristall nicht vorhanden ist und aus dem Lösungsmittel stammen muß. Wenn die Ausbeuteform besonders stabil ist, mag sie auch direkt entstehen, angedeutet durch den Pfeil über dem linken Potentialberg; dieser Bruchteil wäre nicht ausheilfähig, wie z.B. der $^{13}\text{N}^{14}\text{N}$ -Anteil aus der Kernreaktion $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{2n})^{13}\text{N}$ beim NaN_3 [85].

Tabelle 1. Einige Szillard-Chalmers-Systeme und die als Ausbeute gefundenen Produkte.

| bestrahlte Substanz | in d. Ausbeutefraktion | Lit. |
|--------------------------------------|---|----------|
| Perchlorate | ClO_3^- , Cl^- | [45, 46] |
| Chlorate | Cl^- | [45–47] |
| Bromate | Br^- (Br_2) | [48] |
| Hexabromoosmate, -iridate, -rhenate | Br^- | [49] |
| Perjodate | JO_4^- , J^- | [50] |
| Jodate | J^- | [51] |
| Sulfate | S_8 , SO_3^- | [52–54] |
| Phosphate etc. | 10–15 Produkte | [55] |
| Arsenate, Arsenite, Arsenoxide | AsO_3^{3-} , AsO_4^{3-} | [56] |
| Kobaltchelatkomplexe | Co^{2+} | [57] |
| Kobaltamminkomplexe | Co^{2+} , Kobaltammin-komplexe | [58–63] |
| Hexachloroosmate | mehr, nicht identifiz. Os-Verbindungen | [64, 65] |
| Hexachloroiridate | ca. 15 Ir-Verbindungen | [66, 67] |
| Hexahalogenorhenate | ReO_4^- | [68–70] |
| Permanganate | Mn^{2+} (MnO_2) | [71] |
| Chromate, Dichromate | Cr^{3+} | [72–74] |
| Xenontetrafluorid | Xe , XeF_2 | [75, 76] |
| Kaliumbromid | Br^0 | [77] |
| Porphyrine, Phthalocyanine | freie Metallionen | [78–80] |
| Sandwichverbindungen, Metalcarbonyle | freie Metallionen | [81–83] |
| Hexabromäthan | $\text{Br}_2(\text{C}_2\text{Br}_4)$ | [84] |

- [45] M. Vlatkovic u. A. H. W. Aten, J. inorg. nuclear Chem. 24, 139 (1962).
- [46] N. K. Aras, B. Kahn u. C. D. Coryell, J. inorg. nuclear Chem. 27, 527 (1965).
- [47] K. J. McCallum u. O. G. Holmes, Canad. J. Chem. 29, 691 (1951).
- [48] D. J. Apers, F. G. Dejehet, B. S. van Outryve d'Ydewalle, P. C. Capron, J. Jach u. E. Moorhead, Radiochim. Acta 1, 193 (1963).
- [49] W. Herr, K. Heine u. G. B. Schmidt, Z. Naturforsch. 17a, 590 (1962).
- [50] A. H. W. Aten, G. K. Koch, G. A. Wesseling u. A. M. de Roos, J. Amer. chem. Soc. 79, 63 (1957).
- [51] R. E. Cleary, W. H. Hamill u. R. R. Williams, J. Amer. chem. Soc. 74, 4675 (1952).
- [52] N. Getoff, M. Nishikawa u. P. Meindl, Z. Naturforsch. 17a, 533 (1962).
- [53] C. Chiotan, I. Zamfir u. M. Szabo, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1332 (1964).
- [54] G. Kunz u. K. H. Lieser, Radiochim. Acta 6, 51 (1966).
- [55] L. Lindner u. G. Harbottle in [1], 1, 485 (1961).
- [56] H. Kawahara u. G. Harbottle, J. inorg. nuclear Chem. 9, 240 (1959).
- [57] A. Nath u. J. Shankar in [1], 1, 409 (1961).
- [58] A. V. Zuber, H. B. Rauscher, J. M. Miller u. N. Sutin in [1], 1, 359 (1961).
- [59] T. Costea u. I. Dema, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1021 (1962).
- [60] N. Saito, T. Tominaga u. H. Sano, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1539 (1962).
- [61] N. Saito, H. Sano, T. Tominaga, F. Ambe u. T. Fujino, Bull. chem. Soc. Japan 35, 744 (1962).
- [62] K. Yoshihara u. G. Harbottle, Radiochim. Acta 1, 68 (1963).
- [63] A. G. Maddock, A. B. J. B. Todesco u. D. Blaxell in [2], 2, 337 (1965).
- [64] K. Heine u. W. Herr in [1], 1, 343 (1961).
- [65] H. Müller, J. inorg. nuclear Chem. 28, 2081 (1966).
- [66] R. Bell u. W. Herr in [2], 2, 315 (1965).

Besonders bei Systemen, die zu mehreren Ausbeuteformen führen, ist meist nicht klar, welche Formen schon im Festzustand entstehen und welche erst beim Lösen gebildet werden, und ferner, ob im Kristall gebildete Formen beim Lösen oder in der Lösung nicht nochmals verändert werden. Mit Ausnahme des Mössbauer-Effektes (siehe Abschn. XII) gibt es jedoch keine Methode, den Zustand der Rückstoßatome in der festen Phase selbst zu untersuchen.

Wesentliche Probleme sind:

- 1) Wie geht die kinetische und elektronische Energie des Rückstoßatoms verloren? Welchen Weg legt das Rückstoßatom zurück, welche Reaktionen geht es ein und welche Veränderungen ruft es in seiner Umgebung hervor?
- 2) Welche chemische, elektronische, räumliche und energetische Struktur haben die gestörten Bereiche mit dem zur Ruhe gekommenen Rückstoßatom?
- 3) Welche Arten von Reaktionen laufen bei der Ausheilung ab?
- 4) Sofern Endprodukte nicht schon im Kristall gebildet werden, in welcher Weise entstehen sie beim Lösen aus den Störzentren?
- 5) In welcher Weise sind die unter 1) bis 4) aufgeworfenen Fragen von der gerade untersuchten Verbindung abhängig?

V. Die Retention

Die Retention setzt sich aus der primären Retention und der sekundären oder Reaktionsretention zusammen. Die primäre Retention umfaßt jene Moleküle, die trotz der Anregung durch den Kernprozeß nicht zerstört worden sind. Reaktionsretention kommt durch Reaktion zeitweise freier Rückstoßatome mit ihrer Umgebung zustande.

Die primäre Retention beim Szillard-Chalmers-Prozeß in Gasen, z. B. organischen Halogeniden, beträgt meist weniger als 1 %. Durch Zusatz eines großen Überschusses an Radikalfängern (z. B. $\text{NO} + \text{J}_2$, Br_2) wird dafür gesorgt, daß Rückstoßatome nicht zur Ausgangssubstanz

- [67] J. M. P. Cabral, J. inorg. nuclear Chem. 28, 1543 (1966).
- [68] W. Herr, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 56, 911 (1952).
- [69] G. K. Schweitzer u. D. L. Wilhelm, J. inorg. nuclear Chem. 3, 1 (1956).
- [70] H. Müller, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1745 (1965).
- [71] D. J. Apers u. G. Harbottle, Radiochim. Acta 1, 188 (1963).
- [72] J. H. Green, G. Harbottle u. A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 49, 1413 (1953).
- [73] G. Harbottle, J. chem. Physics 22, 1083 (1954).
- [74] P. Güttlich u. G. Harbottle, Radiochim. Acta 5, 70 (1966).
- [75] K. Starke u. E. Günther, Radiochim. Acta 2, 159 (1964).
- [76] J.-P. Adloff, Radiochim. Acta 6, 1 (1966).
- [77] A. G. Maddock u. M. del Val Cob, Trans. Faraday Soc. 55, 1709 (1959).
- [78] W. Herr, Z. Naturforsch. 7b, 201 (1952).
- [79] D. J. Apers u. P. C. Capron in [1], 1, 429 (1961).
- [80] H. E. Rosenberg u. T. T. Sugihara in [2], 2, 151 (1965).
- [81] F. Baumgärtner u. U. Zahn, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 64, 1046 (1960).
- [82] F. Baumgärtner u. U. Zahn, Radiochim. Acta 1, 51 (1963).
- [83] G. Harbottle u. U. Zahn in [2], 2, 133 (1965).
- [84] K. E. Collins in [2], 1, 421 (1965).
- [85] B. Reitzner u. G. Harbottle, Radiochim. Acta 2, 132 (1964).

zurückreagieren können [86]. In Festkörpern kann es zu einem Käfigeffekt für die Teile eines zerfallenen Moleküls kommen, der die Rekombination erleichtert. Damit entscheidet nicht mehr allein die Stärke einer chemischen Bindung über den Zerfall, sondern auch die Energie, die benötigt wird, um ein Atom von einem Gitterplatz auf einen anderen zu stoßen (etwa 25 eV, vgl. Abschn. VII.3). Dennoch kann man annehmen, daß auch in Festkörpern die primäre Retention (einschließlich Käfigeffekt) sehr klein ist, da es Systeme mit absolut sehr geringer Retention gibt (vgl. Tab. 2).

Tabelle 2. Systeme mit kleiner Retention [45–47, 50, 87].

| Bestrahlte Substanz | Retention (%) |
|---|---------------|
| $\text{LiMnO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ | 3 |
| KJO_4 | 4 |
| NaClO_3 | 1,5–5 |
| KClO_3 | 4 |
| $\text{LiClO}_3, \text{NaClO}_4, \text{KClO}_4$ | 0 |

Zur Bestimmung der primären Retention in K_2CrO_4 wurden dessen Mischkristalle mit K_2BeF_4 untersucht [88]. Die Retention fällt von ca. 70% für reines K_2CrO_4 auf 25%, bei starker Verdünnung einen immer noch sehr hohen Wert. Tris(acetylacetonato)kobalt(III) hat eine Retention von 19,8%, die bei Verdünnung mit Tris(acetylacetonato)aluminium(III) auf 2,8% fällt [89]. Dieser Wert mag der primären Retention entsprechen, es bleibt jedoch unklar, warum die Kobaltrückstoßatome nicht auch mit Fragmenten aus der sehr ähnlichen Aluminiumverbindung reagieren.

Zwischen der Retention und Eigenschaften der Untersuchungssubstanz bestehen meist keine deutlichen Korrelationen. Für Permanganate [87], Arsenate [90] und Chromate wurden Kation und Kristallwassergehalt variiert (vgl. Tab. 3), für Phthalocyanine und Porphine

Tabelle 3. Retention in Chromaten [73, 91, 92].

| bestrahlte Substanz | Retention (%) | bestrahlte Substanz | Retention (%) |
|---|---------------|--|---------------|
| Li_2CrO_4 | 66,0 | $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ | 17,5 |
| Na_2CrO_4 | 73,6 | $^{24}\text{MgCrO}_4$ | 56,7 |
| $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ | 72,7 | $^{26}\text{MgCrO}_4$ | 52,7 |
| $\text{Na}_2\text{CrO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ | 87,8 | ZnCrO_4 | 34,6 |
| K_2CrO_4 | 60,8 | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mkl. | 82,4 |
| | | $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ trikl. | 89,5 |

das Zentralatom [78, 80], ohne daß ein klarer Zusammenhang erkennbar wurde. Ähnliches gilt für den Anioneneinfluß in Kobaltamminkomplexen [59]. Für Dipseudocumolchrom, Dimesitylenchrom, Dibenzolchrom, Benzoltricarbonylchrom und Hexacarbonylchrom konnten keine Beziehungen zwischen Retention und Ligandenanzahl, Bildungswärme, Aggregatzustand(!), Bindungs-

- [86] A. A. Gordus u. C. Hsiung, J. chem. Physics 36, 954 (1962).
- [87] K. J. McCallum u. A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 49, 1150 (1953).
- [88] A. G. Maddock u. J. I. Vargas, Trans. Faraday Soc. 57, 992 (1961).
- [89] J. Shankar, K. S. Venkateswarlu u. M. Lal in [1], I, 417 (1961).
- [90] N. Saito u. I. Tomita, Bull. chem. Soc. Japan 35, 1127 (1962).
- [91] T. Andersen u. A. G. Maddock, Radiochim. Acta 1, 220 (1963).
- [92] T. Andersen u. A. G. Maddock, Radiochim. Acta 2, 93 (1963).
- [93] G. Harbottle u. N. Sutin, Advances inorg. Chem. Radiochem. I, 267 (1959).

stärke und Ligandenmasse gefunden werden [81]. Für Ammoniumsalze und kristallwasserhaltige Salze ist die Retention erniedrigt, was mit den reduzierenden Eigenschaften von H_2O und NH_4 erklärt wird [93].

In sauren Salzen und Amminkomplexen wird keine erniedrigte Retention beobachtet. Bei Komplexen wie dem Kobaltphtalocyanin, bei dem die organischen Liganden das Kobaltatom nicht nach allen Seiten gleichmäßig abschirmen, ist die Co-Retention geringer als etwa beim „geschlossenen“ Tris(acetylacetonato)kobalt(III) [57]. Für einige Oxoanionen gibt es eine Beziehung zwischen Retention und Oxidationspotential (vgl. Abb. 2) [72]. Die einfachste Erklärung ist, daß starke Oxidationsmittel leichter in reduzierte Formen übergehen als schwache. Die Gleichsetzung der Oxidationskraft eines Festkörpers mit der seiner Lösung ist allerdings nicht evident. Die Beziehung gilt nicht für Phosphate und Mischkristalle wie $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, $\text{KMnO}_4/\text{KClO}_4$ und $\text{KH}_2\text{PO}_4/\text{KH}_2\text{AsO}_4$.

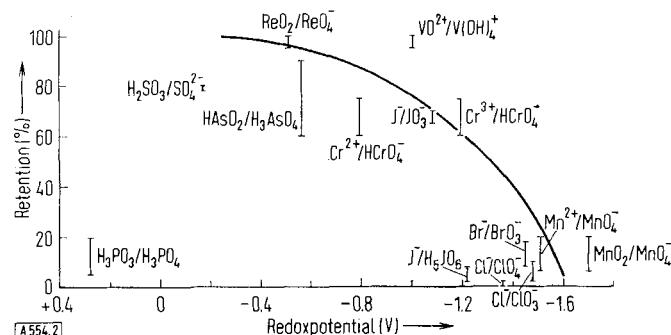


Abb. 2. Zusammenhang zwischen Retention und Oxidationspotential.

In komplizierteren Verbindungen, die P, S, Co oder Se enthalten, ist die Retention meist verschwindend klein. Es ist deshalb nicht möglich, durch direkte Aktivierung ^{60}Co -markiertes Vitamin B_{12} [94], ^{32}P -markiertes DNA und ATP [95, 96] oder ^{35}S -markiertes Cystein [97] herzustellen. Hohe Retentionswerte [98–103] sind wahrscheinlich durch nicht abgetrennte radioaktive Verunreinigungen vorgetäuscht.

Ausheilvorgänge laufen schon unterhalb Zimmertemperatur ab und lassen sich auch durch ionisierende Strahlung auslösen. Will man Ausheilungen und damit Änderungen der Retention ausschließen, so muß man nicht nur bei möglichst tiefer Temperatur (-196°C) mit möglichst geringer Dosis aktivieren, sondern man muß auch bei tiefer Temperatur lösen. Mit organischen Lösungsmitteln kam man bis hinab zu -95°C , mit einem

- [94] A. G. Maddock u. F. P. Coelho, J. chem. Soc. (London) 1954, 4702.
- [95] H. G. Mautner, C. M. Lee u. H. M. Krackov, J. Amer. chem. Soc. 85, 245 (1963).
- [96] M. Halmann u. I. R. Miller, Biochim. biophysica Acta 72, 483 (1963).
- [97] M. Lipp u. H. Weigel, Naturwissenschaften 39, 189 (1952).
- [98] K. P. McConnell, H. G. Mautner u. G. W. Leddicotte, Biochim. biophysica Acta 59, 217 (1962).
- [99] H. Schniewind, W. Braun u. M. Kraemer, Naunyn-Schmeidbergs Arch. exp. Pathol. Pharmakol. 241, 527 (1961).
- [100] A. Nath u. A. N. Nesmeyanov, Radiochimia 5, 125 (1963).
- [101] A. N. Nesmeyanov u. V. Mudrova-Yablonitska, Radiochimia 5, 516 (1963).
- [102] J. Hözl, Naturwissenschaften 51, 241 (1964).
- [103] A. Fojtik, Z. Spurny u. R. Brdicka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 892 (1965).

eutektischen LiCl/H₂O-Gemisch bis zu -55 °C. Die Retention für KMnO₄ fällt dann von 20% auf 5%, die für Na₂CrO₄·H₂O von 89% auf 39%^[104].

Diese Versuche zeigen, daß es nicht möglich ist, von einem „wahren“ (intrinsic) Wert der Retention zu sprechen, da sich vermuten läßt, daß wenig über 0 °K bestrahlte und gelöste Substanzen verschwindend kleine Retention zeigen würden.

VI. Ältere Modelle der Rückstoßchemie

1. Das Billardball-Modell

Nach Libby^[105] kommt es in der Weise zur Retention, daß ein Rückstoßatom ein anderes nicht aktiviertes Atom des gleichen Elements von seinem Platz fortstößt und sich selbst an dessen Stelle setzt. Dieser Mechanismus läuft auch noch bei weniger zentralen Stößen ab, solange die Restenergie nicht ausreicht, das neugebildete Molekül wieder zu zerstören. Die bei zentralem Stoß maximal übertragbare Energie ΔE beträgt

$$\Delta E = 4E_R M_1 M_2 / (M_1 + M_2)^2 \quad (6)$$

(M₁, M₂ Massen der beteiligten Stoßpartner).

Im Mittel wird pro Stoß die Hälfte dieser Energie abgegeben. Das Rückstoßatom verliert wesentliche Energiebeträge auch bei Stößen mit nicht gleichschweren Atomen; so beträgt für ein Massenverhältnis M₁/M₂ = 0,5 ΔE/E_R = 0,89 statt 1,00 für M₁ = M₂.

Das Billardball-Modell kann viele Beobachtungen nicht erklären: Zunächst ist, wie bereits ausgeführt, bei einigen Verbindungen die Retention sehr gering; höhere Retention bei anderen Verbindungen scheint auf Ausheilung zu beruhen. Auch bleibt unklar, wie in Komplexverbindungen Rückstoßatome andere Zentralatome erreichen können, ohne deren Ligandenhülle in Unordnung zu bringen. Sodann dürfte ein Billardstoß nur ablaufen, wenn die Reichweite der Rückstoßatome mindestens gleich dem Abstand nächster gleicher Atome ist; beträchtliche Retentionswerte wären nur möglich, wenn die Reichweite ein Vielfaches dieses Abstandes beträgt, da die nächsten Nachbarn nur einen Bruchteil des Raumwinkels von 4π einnehmen. Die Reichweite von (n,γ)-Rückstoßatomen ist jedoch nur von der Größenordnung 10 Å (vgl. Abschn. VII. 7 u. 8). Gegen das Billardball-Modell sprechen die Versuche mit Mischkristallen K₂CrO₄–K₂SO₄^[72, 73, 88], KMnO₄–KClO₄^[106] und KH₂PO₄–KH₂AsO₄^[107] (Szilard-Chalmers-Komponente an erster Stelle). In allen diesen Fällen sollte die Retention gegenüber der der reinen Verbindung abnehmen, weil das Rückstoßatom selbst bei zentralem Stoß noch Energie behält; dennoch steigt die Retention.

2. Das Ligandenverlust-Modell

Das ebenfalls auf Libby^[108] zurückgehende Ligandenverlust-Modell geht davon aus, daß Zentralatome von Komplexionen, die einen (n,γ)-Prozeß erleiden, einen Teil ihrer Liganden verlieren. Obwohl das Modell häufig

[104] S. R. Veljkovic u. G. Harbottle, J. inorg. nuclear Chem. 24, 1517 (1962).

[105] W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. 69, 2523 (1947).

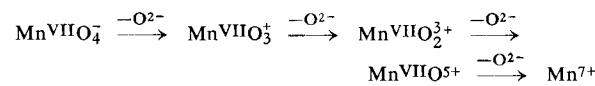
[106] W. Rieder, E. Broda u. J. Erber, Mh. Chem. 81, 657 (1950).

[107] R. F. C. Claridge u. A. G. Maddock, Radiochim. Acta 1, 80 (1963).

[108] W. F. Libby, J. Amer. chem. Soc. 62, 1930 (1940).

angewendet worden ist, ist der Mechanismus dieses Ligandenverlustes undiskutiert geblieben.

Nach Libby tritt bei den Komplexionen der Metalle Abspaltung von Ligand-Ionen ein. Bei der Bestrahlung von KMnO₄ sollen beispielsweise folgende Formen entstehen:



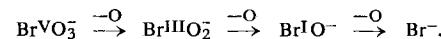
Beim Auflösen in Wasser werden diese Formen entweder reduziert (es entsteht Ausbeute), z. B.



oder aber unter Bildung von Retention hydratisiert, z. B.



In Komplexanionen nichtmetallischer Elemente soll der Kernprozeß zur Abspaltung von Ligand-Atomen führen, z. B. beim Bromat



Dem Ligandenverlust-Modell stehen eine ganze Reihe von Experimenten entgegen: Die pH-Abhängigkeit der Retention ist mit Gl. (a) und (b) nur angenähert verträglich; zudem müßten beide Reaktionen die gleiche Aktivierungsenergie haben, da eine Temperatursteigerung um 40 °C den Retentionswert nicht ändert^[87]. Die Retention ändert sich auch nicht mit Aceton als Lösungsmittel, obwohl eine Hydratation nach Gl. (b) nicht möglich ist^[108, 109]. Vor einiger Zeit wurde gezeigt, daß die Ausbeutefraktion primär aus Mn²⁺ besteht, das an zugesetztem Braunstein adsorbiert wird, in stark sauren Lösungen jedoch abgetrennt werden kann^[71]. In Bromaten wird außer Br⁻ noch Br⁰ gefunden, jedoch kein BrO⁻ oder BrO₂⁻^[48].

Es ist bisher in keinem Fall gelungen, die vom Ligandenverlust-Modell geforderten Spezies im Kristall selbst nachzuweisen. Die Annahmen über die Lösungsreaktionen, die diese Spezies mit den Endprodukten verknüpfen, sind ihrerseits hypothetisch.

VII. Energieriche Atome in Festkörpern

In den ersten 20 Jahren der Untersuchung chemischer Folgen von Kerumwandlungen in Festkörpern wurden die auftretenden Phänomene unter rein chemischen Gesichtspunkten betrachtet. Dieser Standpunkt ist seither unter stärkerer Berücksichtigung auch der physikalischen Veränderungen aufgegeben worden.

Man bezeichnet die durch energiereiche Atome in Festkörpern hervorgerufenen Veränderungen als Strahlenschäden^[110–113]. Derartige Strahlenschäden zeigen die metamikten Minerale, die bei kristallinem Aussehen innerlich weitgehend isotropisiert sind. Ursache dafür sind die energiereichen Rückstoßatome (≈ 100 keV), die beim α -Zerfall des im Mineral enthaltenen Urans oder Thoriums entstehen. Umfangreiche experimentelle

[109] S. R. Veljkovic u. G. Harbottle, J. inorg. nuclear Chem. 23, 159 (1961).

[110] G. J. Dienes u. G. H. Vineyard: Radiation Effects in Solids. Interscience Publishers, Inc., New York 1957.

[111] D. S. Billington u. J. H. Crawford: Radiation Damage in Solids. Princeton University Press, Princeton 1961.

[112] G. Leibfried: Bestrahlungseffekte in Festkörpern. B. G. Teubner, Stuttgart 1965.

[113] L. T. Chadderton: Radiation Damage in Crystals. Methuen and Co, Ltd., London 1965.

Untersuchungen von Strahlenschäden wurden erst nach der Konstruktion von Beschleunigern und Hochflußreaktoren möglich, waren dann aber sogleich von großem Interesse für die Kerntechnik, da Leistungsreaktoren strahlenresistente Materialien erforderten.

1. Erzeugung von Primäratomen

In Festkörpern entstehen Atome mit kinetischer Energie durch Stoß energiereicher Teilchen wie Protonen, Deuteronen, Heliumkernen, schnellen Neutronen, Elektronen oder Fragmenten der Kernspaltung, oder auch direkt als Folge von Kernprozessen. Übersteigt die übertragene Energie einen Grenzwert E_d (etwa 25 eV), die Verlagerungsenergie, so wird das betroffene Gitteratom von seinem Platz fortgestoßen. Diese Verlagerungsenergie wurde schon 1949 vor dem Vorliegen von Messungen von Seitz^[114] abgeschätzt. Sie beträgt etwa das Vierfache der Sublimationsenergie; ein Faktor 2 ergibt sich wegen der im Gegensatz zu Oberflächenatomen allseitigen Bindung, ein zweiter Faktor 2 resultiert aus der Irreversibilität des Stoßvorganges. Das fortgestoßene Gitteratom nennt man Primäratom. Bei ausreichender Energie kann es weitere Gitteratome von ihren Plätzen stoßen, so daß über Sekundär- und Tertiäratome eine Kaskade von Gitterstörungen entsteht.

2. Art der Gitterstörungen

Ein fortgestoßenes Gitteratom hinterläßt im Gitter eine Leerstelle und kommt in der Regel als Zwischengitteratom zur Ruhe, wie schematisch in Abbildung 6 dargestellt ist. Leerstelle und Zwischengitteratom bilden zusammen ein Frenkel-Paar. Eine andere Form des Zwischengitteratoms ist das statische Crowdion: In diesem Fall befinden sich in einer Gitterreihe, die normalerweise durch n Gitteratome besetzt ist, $n+1$ Atome.

Fehlstellen sind auch schon im Temperaturgleichgewicht vorhanden. Für Kupfer ist die Bildungsenergie einer Leerstelle 1 eV, die eines Zwischengitteratoms 4 eV. Bei 1000 °C beträgt die Leerstellenkonzentration schon 0,01 %. Solche Defekte führen makroskopisch zu Änderungen der spezifischen Wärme, der Dichte, der Gitterparameter, der optischen Eigenschaften und der elektrischen Leitfähigkeit.

3. Verlagerungsenergie

Die Verlagerungsenergie E_d bestimmt man am besten durch Stoßversuche mit Elektronen ($E_e \approx 0,5$ MeV). Die auf ein Gitteratom der Masse M maximal übertragbare Energie $E_p(\max)$ ist

$$E_p(\max) = 2(E_e + 2m_0c^2)E_e/Mc^2 \quad (7)$$

(E_e Elektronenenergie, m_0 Elektronenruhemasse).

Man ermittelt diejenige Elektronenenergie E_e , die gerade eine meßbare Änderung etwa der Leitfähigkeit hervorruft; $E_p(\max)$ nach Gl. (7) entspricht dem ge-

Tabelle 4. Experimentell gemäß Gl. (7) bestimmte Verlagerungsenergien [111, 115, 116].

| Substanz | E_d [eV] |
|-----------------------------------|--------------------|
| Graphit | 25 |
| Si | 13 |
| Al | 32 |
| Ag | 28 |
| Cu | 22 |
| Fe | 24 |
| Ni | 24 |
| Cu_3Au (geordnet) | ≈ 10 [a] |
| GaAs | 9,1 (Ga); 9,5 (As) |

[a] Hier handelt es sich nicht um eine Verlagerungs-, sondern um eine Platzwechselenergie (siehe Abschn. VII.5).

suchten E_d . In Tabelle 4 findet man den erwarteten Wert $E_d \approx 25$ eV, außer für Halbleiter und die geordnete Legierungsphase, bestätigt.

4. Zahl der Verlagerungen

Der Gedankengang zur Berechnung der von einem Primäratom der Energie E_p erzeugten Zahl von Verlagerungen $v(E_p)$ ist etwa folgender: Ein Primäratom mit einer Energie $E_p < E_d$ ruft keine Änderung hervor. Primäratome mit einer Energie $E_d < E_p < 2E_d$ stoßen zwar nach Übertragung von mindestens E_d ein Atom fort, die ihnen verbliebene Energie ist dann aber unter E_d gesunken, und sie verbleiben am Ort des Zusammenstoßes, so daß im ganzen keine neue Leerstelle entstanden ist. Erst Primäratome mit $E_p > 2E_d$ können auf ein gestoßenes Atom die Energie E_d übertragen und dabei auch noch selbst mindestens die gleiche Energie E_d behalten, so daß eine neue Fehlstelle erzeugt wird. Die Überlegung führt also zu

$$v(E_p) = E_p/2E_d. \quad (8)$$

Das gleiche Ergebnis erhielten Kinchin und Pease^[117] in mathematisch formalerer Weise. Die in den Fehlstellen gespeicherte Energie beträgt für Metalle pro Frenkel-Paar etwa 5 eV und beläuft sich somit auf nur 10 % der zu seiner Erzeugung notwendigen Energie.

5. Platzwechsel

Bei der Berechnung der Zahl der Verlagerungen sollten Primäratome mit $E_d < E_p < 2E_d$ zwar die Verlagerung eines neuen Atoms verursachen, selbst aber am Ort des Stoßes gefangen bleiben. Ein solcher Vorgang wird als Platzwechsel oder Austauschstoß bezeichnet. Kinchin und Pease^[118] halten solche Austauschstöße auch noch unterhalb E_d bis zu etwa 0,1 E_d hin für möglich.

Während Platzwechselreaktionen in Metallen und ungeordneten Legierungen keine erkennbaren Veränderungen verursachen, führen sie in geordneten Legierungsphasen, etwa bei MnNi_3 oder Cu_3Au , zu einer mehr statistischen Atomanordnung schon bei Energien unterhalb E_d (vgl. Tab. 4).

[115] R. Bäuerlein, Angew. Chem. 72, 80 (1960).

[116] P. G. Lucasson u. R. M. Walker, Physic. Rev. 127, 485 (1962).

[117] G. H. Kinchin u. R. S. Pease, Rep. Progr. Physics 18, 1 (1955).

[118] G. H. Kinchin u. R. S. Pease, J. nuclear Energy 1, 200 (1955)

[114] F. Seitz, Discuss. Faraday Soc. 5, 271 (1949).

6. Thermische Störbereiche

An Stelle der Beschreibung von Einzeldefekten haben Seitz und Koehler^[119] in ihrem Modell der thermischen Störbereiche den Störprozeß kollektiv betrachtet. Bei Verlagerungen wird nur ein geringer Teil der Energie auf Fehlstellen gespeichert, der Rest wird als Wärme frei. Wenn bei einem Stoß zur Zeit $t = 0$ an einem Gitterpunkt die Wärmemenge Q freigesetzt wird, so gilt für die Temperatur T im Abstand r zur Zeit t mit der Wärmediffusionskonstanten $D = C/c_p \cdot d$ (C thermische Leitfähigkeit, c_p spez. Wärme, d Dichte):

$$T(r, t) = \frac{Q}{8\pi^{3/2} c_p d} \cdot \frac{1}{(Dt)^{3/2}} \cdot \exp(-r^2/4Dt) \quad (9)$$

Eine solche Wärmeverteilung ist für verschiedene Zeiten in Abbildung 3 dargestellt.

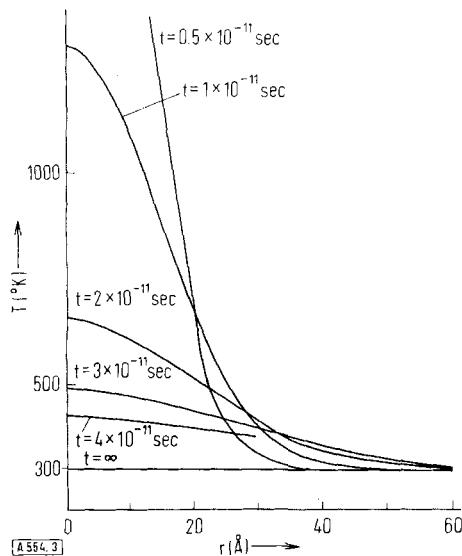


Abb. 3. Örtliche Temperaturverteilung in einem thermischen Störbereich in Kupfer für verschiedene Zeiten ($D = 0,001 \text{ cm}^2/\text{sec}$; $Q = 1000 \text{ eV}$ [$Q = 300 \text{ eV}$ im Original ist nach einer persönlichen Mitteilung von G. H. Vineyard ein Druckfehler]). — Aus [110] mit Genehmigung des Copyright-Inhabers.

Für ein Ereignis mit $Q = 300 \text{ eV}$, also etwa der Rückstoßenergie bei (n, γ) -Prozessen, wird ein Gitterbereich von etwa zehnfachem Atomdurchmesser (ca. 1000 Atome) für 10^{-11} sec auf ca. $1000 \text{ }^\circ\text{K}$, also etwa Schmelztemperatur, aufgeheizt. Es ist jedoch wahrscheinlich, daß die Wärmediffusion in atomaren Bereichen schneller als nach Gl. (9) angenommen abläuft.

Die errechnete Dauer und die errechnete Abmessung des thermischen Störbereichs wären also zu groß. Es besteht auch keine einhellige Meinung darüber, ob der heiße Bereich als echte Schmelze aufzufassen ist oder nur als überhitzter Festkörper ohne wesentliche Platzwechselvorgänge. Nach Seitz und Koehler ist wenigstens der zentrale Teil des Störbereichs im thermischen Gleichgewicht, kann also wie eine makroskopische Schmelze behandelt werden.

Unbeeinflußt von der Problematik der Interpretation sollten im thermisch angeregten Bereich thermisch aktivierbare Prozesse wie die Umwandlung geordneter Legierungsphasen

in ungeordnete, die Umwandlung von Tief- in Hochtemperaturphasen, Ausscheidungen, thermische Erzeugung von Frenkel-Paaren usw. ablaufen. Versuche, solche thermischen Prozesse nachzuweisen, z. B. die Umwandlung von grauem in weißes Zinn^[120], oder die von metastabilem tetragonalem ZrO_2 in monoklines^[121] bei Bestrahlung mit schnellen Neutronen, sind jedoch im wesentlichen fehlgeschlagen. Die Umwandlung geordneter in ungeordnete Legierungsphasen wird besser durch das Platzwechselmodell erklärt. Bei höheren Energien, wie sie z. B. die Fragmente der Kernspaltung haben, wurden Störbereiche nachgewiesen. Monoklines ZrO_2 wandelt sich bei Beschuß mit Spaltfragmenten bei Anwesenheit stabilisierender Fremdatome, wie V, Cr, Ta, in die kubische Hochtemperaturmodifikation um^[122, 123]. In Oberflächennähe kommt es z. B. bei Uran und Plutonium zum Abdampfen von größerenordnungsmäßig je 1000 Atomen pro Spaltfragment^[124]. Die Verdampfung tritt zurück, wenn die Oberflächen mit Oxidschichten bedeckt sind.

7. Energieabgabe und Reichweite von Primäratomen

Für das Wechselwirkungspotential zwischen Primär- und Gitteratom hat Bohr^[125] einen Ansatz (10) vorgeschlagen.

$$V(r) = \frac{Z_1 Z_2 e^2}{r} \cdot \exp(-r/a) \quad (10)$$

(Z_1, Z_2 Kernladungen der beteiligten Teilchen, r ihr Abstand, a ist der Abschirmparameter).

$$a = a_H / (Z_1^{2/3} + Z_2^{2/3})^{1/2}$$

($a_H = 0,529 \text{ \AA}$, Radius des Bohrschen Wasserstoffatoms im Grundzustand).

Für Primäratome mit $E_p[\text{eV}] < 30 \cdot Z^{7/3}$ durchdringen sich die Elektronenhüllen kaum, und die Streuung erfolgt nach einem Modell harter Kugeln ähnlich den Stößen zwischen Billardkugeln. Oberhalb dieser Energiegrenze gilt das Modell der Rutherford-Streuung, auf dessen Beschreibung hier verzichtet wird^[111]. Für Energien oberhalb $E_i[\text{eV}] = 10^3 M$ erfolgt der Energieverlust hauptsächlich durch Ionisation der Umgebung. Zusammenfassend ist zu sagen, daß die meisten Primäratome ihre Energie durch Harte-Kugel-Streuung verlieren, Spaltfragmente und beschleunigte leichte Teilchen hingegen im wesentlichen durch Ionisation. Während die Ionisation in Metallen keine bleibenden Veränderungen hervorruft, werden in Halb- und Nichtleitern elektronische Fehlstellen erzeugt.

Die Weglänge eines Primäratoms ergibt sich durch Summieren der freien Weglängen zwischen den einzelnen Streuakten. Holmes und Leibfried^[126] sind für Elemente ($Z_1 = Z_2 = Z$) so vorgegangen, daß sie das Bohrsche Potential gemäß Gl. (10) der Energie des Primäratoms gleichsetzen:

[120] A. N. Goland, J. physic. Chem. Solids 16, 46 (1960).

[121] J. Adam u. B. Cox, J. nuclear Energy, Part A 11, 31 (1959).

[122] J. Adam u. B. Cox, Physic. Rev. Letters 3, 543 (1959).

[123] M. C. Wittels u. F. A. Sherrill, Physic. Rev. Letters 3, 176 (1959).

[124] B. V. Ershler u. F. S. Lapteva, J. nuclear Energy, Part II 4, 471 (1957).

[125] N. Bohr, Kgl. danske Vidensk. Selsk., mat.-fysiske Medd. 18, No. 8 (1948).

[126] D. K. Holmes u. G. Leibfried, J. appl. Physics 31, 1046 (1960).

[119] F. Seitz u. J. S. Koehler, Solid State Physics 2, 305 (1956).

$$2 \cdot V(r) = E_p \cdot \frac{Z^2 e^2}{R} \cdot \exp(-R/a) = E_B \cdot \frac{a}{R} \cdot \exp(-R/a). \quad (11)$$

$E_B = 2 Z^2 e^2 / a$; R bedeutet den Wechselwirkungsabstand bei einer solchen Kollision, also den „Kugeldurchmesser“. Wie man sieht, wächst R mit fallendem E_p .

Nach der kinetischen Gastheorie gilt für den Stoßquerschnitt

$$\sigma_p = \pi R^2 \quad (12)$$

und für die mittlere freie Weglänge L_p eines Primäratoms

$$L_p = 1/N_A \pi R^2 \quad (13)$$

(N_A Anzahl der Atome im Einheitsvolumen). In Abbildung 4 findet sich der Zusammenhang zwischen L_p und E_p für Cu-Primäratome in Kupfer. Für den mittleren Gesamtweg \bar{L}

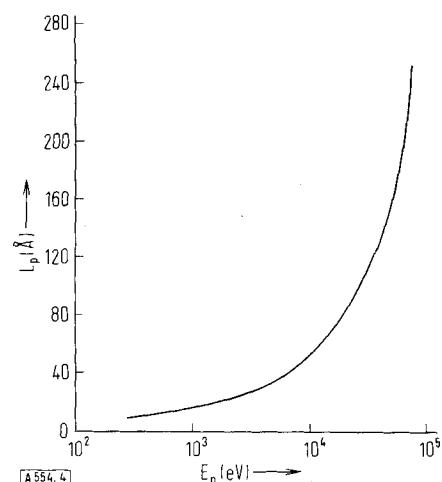


Abb. 4. Zusammenhang zwischen der mittleren freien Weglänge L_p und der Energie E_p eines Primäratoms in Kupfer. — Aus [111] mit Genehmigung des Copyright-Inhabers.

erhält man durch Summierung über die einzelnen freien Weglängen L_p unter der Annahme, daß sich die Energie des Primärteilchens bei jedem Stoß um die Hälfte vermindert,

$$L = L_p(3/2 + R/a), \quad (14)$$

für die mittlere maximale Reichweite

$$(R_{\max}^2)^{1/2} = L_p(7/2 + 2R/a)^{1/2}. \quad (15)$$

Unter maximaler Reichweite versteht man den weitesten Abstand vom Ausgangspunkt, den das Primäratom jemals erreicht hat, unter Vektorreichweite den Abstand des zur Ruhe gekommenen Atoms von seinem Ausgangsort. Eindringtiefe ist die Projektion der Vektorreichweite auf die Anfangsrichtung.

Das Bohrsche Potential beschreibt die Wechselwirkung nur mäßig gut. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment ist deshalb meist wenig befriedigend.

8. Experimentelle Bestimmung von Reichweiten

Die Reichweite der energiereichen Fragmente der Kernspaltung ($\approx 2-12 \text{ mg/cm}^2 \approx 0,007-0,045 \text{ mm}$ in Al) wird ermittelt, indem man die in einer sehr dünnen Schicht erzeugten Fragmente in ein Paket aufgepreßter Folien eindringen läßt, die dann einzeln auf ihren Gehalt an radioaktiven Spaltfragmenten analysiert werden.

Bei Primäratomen geringerer Energien und entsprechend kleinen Reichweiten aus anderen Kernumwandlungen werden Lagen aus Targetmaterial und aus Fängersubstanz (Folge: ... -Target-Fänger-Target-Fänger-...) zusammengepreßt. Für die Reichweite R im Targetmaterial gilt dann (für $d \gg R$)

$$R = 2df. \quad (16)$$

d Targetfoliendicke, f Anteil der in die Fängerfolien eingedrungenen radioaktiven Atome [127].

Ist die Ordnungszahl der Atome des Fängermaterials deutlich kleiner als die des Targetmaterials, so wird die maximale Reichweite gemessen, da einmal aus der Targetfolie ausgetretene Atome nicht wieder zurückgestreut werden. Anstelle der Folien kann man auch feine Pulver einer Targetspezies mit festen Fänger-substanzen mischen oder in flüssigen suspendieren (vgl. Tab. 5).

Tabelle 5. Rückstoßreichweiten von Targetkernen im Targetmaterial nach Pauly und Süe [128-131].

| Target | Kernreaktion | Fänger | Rückstoßenergie (MeV) | Reichweite (Å) | (μg/cm²) |
|--------------------------------------|--|--|-----------------------|----------------|----------|
| P _{rot} | ³¹ P(γ,n) ³⁰ P | Tetralin | 0,16 | 800 | 19 |
| P _{rot} | ³¹ P(γ,n) ³⁰ P | Tetralin | 0,40 | 2300 | 54 |
| CuSO ₄ ·5H ₂ O | ⁶³ Cu(γ,n) ⁶² Cu | CaCO ₃ | 0,20 | 2600 | 59 |
| Cu | ⁶³ Cu(γ,n) ⁶² Cu | NaCl, BaCl ₂ ·2H ₂ O | 0,20 | 600 | 53 |
| NaCl | ³⁵ Cl(n,α) ³² P | Naphthalin, Paraffin | 0,59 | 5000 | 105 |
| NH ₄ Cl | ³⁵ Cl(n,α) ³² P | SiO ₂ | 0,59 | 7000 | 107 |
| NaCl | ³⁵ Cl(n,p) ³⁵ S | Naphthalin, Paraffin | 0,12 | 500 | 10 |
| NH ₄ Cl | ³⁵ Cl(n,p) ³⁵ S | SiO ₂ | 0,12 | 700 | 11 |
| S ₈ | ³² S(n,p) ³² P | H ₂ O | 0,6 | 6500 | 135 |
| NaCl | ³⁷ Cl(d,p) ³⁸ Cl | CaCO ₃ | 0,48 | 3200 | 66 |
| NaCl | ²³ Na(d,p) ²⁴ Na | CaCO ₃ | 0,82 | 3700 | 76 |

Vor einigen Jahren ist eine andere Methode der Reichweitebestimmung in den Vordergrund getreten, wobei zunächst radioaktive Ionen (z.B. ²⁴Na, ⁸⁶Rb, ¹³³Xe, ²²²Rn), die beim Durchlaufen eines elektrischen Feldes eine definierte Energie aufgenommen hatten, in das Fängermaterial, meist Aluminium, hineingeschossen werden. Die Eindringtiefe und ihre Verteilung wird dann durch fortgesetztes Ablösen dünner Schichten des Fängers bestimmt. Abbildung 5 zeigt die Eindringwahrscheinlichkeit von ⁸⁵Kr in Aluminium für Energien zwischen 2 und 600 keV [136].

Aluminium wird anodisch oxidiert und die Oxidschicht durch heiße Phosphorsäure/Chromsäure-Lösung abgelöst, wobei das Metall selbst unangegriffen bleibt. Die Oxidschichtdicke ist der Formierungsspannung proportional; es lassen sich Schichten bis hinab zu $1 \mu\text{g}/\text{cm}^2 \leq 37 \text{ Å}$ ablösen [132]. Das Verfahren kann auch auf Wolfram und Silicium angewendet

[127] V. A. J. van Lint, R. A. Schmitt u. C. S. Suffredini, Physic. Rev. 121, 1457 (1961).

[128] J. Pauly, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 2415 (1955).

[129] J. Pauly u. P. Süe, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 240, 2226 (1955).

[130] P. Süe u. J. Pauly, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 241, 197 (1955).

[131] P. Süe, J. Physique Radium 16, 734 (1955).

[132] J. A. Davies, J. Friesen u. J. D. McIntyre, Canad. J. Chem. 38, 1526 (1960).

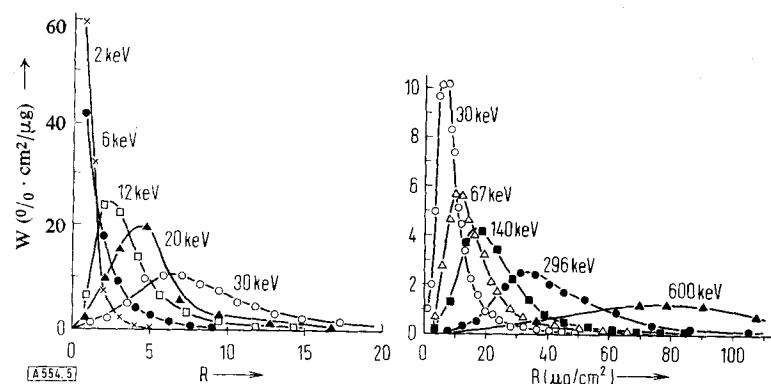


Abb. 5. Beziehung zwischen Eindringwahrscheinlichkeit W und Eindringtiefe R von ^{85}Kr in Aluminium für Energien zwischen 2 und 600 keV [136].

(W ist der Teil der ^{85}Kr -Atome (in %), der in einer $1\text{ }\mu\text{g}/\text{cm}^2$ dicken Schicht zur Ruhe kommt, die um die Eindringtiefe R von der Oberfläche entfernt ist.)

werden [133, 134]. Auch durch Kathodenerstäubung lassen sich dünne Schichten reproduzierbar entfernen [135].

Die Reichweite von (n,γ) -Rückstoßkernen ist äußerst klein. Aus Indium- und Goldfolien treten nur Rückstoßatome aus, die in der äußersten monoatomaren Schicht erzeugt werden; die Reichweite beträgt also etwa eine Gitterschicht [140]. Bei der Neutronenbestrahlung einer Aufschlämmung von Schwefelteilchen vom Radius $0,8\text{ }\mu$ in Wasser wurden $0,26\%$ der ^{35}S -Atome im Wasser gefunden; das entspricht einer Reichweite der Rückstoßatome von 40 \AA [128, 137]. Die Reichweite des in der Reaktion $^{27}\text{Al}(n,\gamma)$ erzeugten ^{28}Al in Aluminium oder Al_2O_3 betrug 11 bzw. $4,4\text{ \AA}$, die des ^{56}Mn aus der $^{55}\text{Mn}(n,\gamma)$ -Reaktion in Mn-haltigem Eisen 35 \AA [138, 139].

9. Fokussonen, dynamische Crowdionen

Bisher haben wir nicht berücksichtigt, daß die ruhenden Atome streng geometrisch angeordnet sind. Stattdessen wurde der reale Kristall durch eine statistische Atomverteilung ersetzt, also als amorph angesehen. Die Berücksichtigung der Gitterstruktur führt nun zu völlig neuen Gesichtspunkten über das Verhalten energiereicher Atome in Festkörpern.

Dichtgepackte Atome längs einer Gittergeraden können sich wie in einer Reihe sich berührende Billardkugeln verhalten: Beim Stoß in Richtung dieser Geraden bleiben alle Kugeln an ihrem Platz, nur die letzte fliegt fort. Im Kristallgitter tritt dieser Fall ein, wenn die Gittergerade unterbrochen ist, z.B. durch ein kleines oder leichtes Fremdatom, eine Leerstelle oder eine Korngrenze, und das ausgestoßene Atom geht auf einen Zwischengitterplatz. Ist die Gittergerade nicht unter-

[133] J. A. Davies, J. D. McIntyre u. G. Sims, Canad. J. Chem. 40, 1605 (1962).

[134] M. McCargo, J. A. Davies u. F. Brown, Canad. J. Physics 41, 1231 (1963).

[135] H. Lutz u. R. Sizmann, Z. Naturforsch. 19a, 1079 (1964).

[136] J. A. Davies, B. Domeij u. J. Uhler, Ark. Fysik 24, 377 (1963).

[137] J. Pauly u. P. Süe, J. Physique Radium 18, 22 (1957).

[138] J. C. Ward, Report ORNL-3152 (1961).

[139] D. Ertel, Nukleonik 6, 233 (1964).

brochen, so verläuft sich der Stoßprozeß wegen der Energieverluste nach etwa 100 Atomabständen.

Wesentlich ist, daß Stoß- und Gitterrichtung einen gewissen Winkel miteinander bilden dürfen, der sich von Stoß zu Stoß fortlaufend verkleinert. Es tritt also eine Fokussierung des Energietransportes längs Gittergeraden ein, ohne Materietransport [140, 141]. Man spricht von fokussierten Stoßfolgen oder Fokussonen (vgl. Abb. 6). Für Fokussonen gibt es eine obere Energiegrenze E_F , weil der Atomdurchmesser mit wachsender Energie immer „kleiner“ wird (vgl. Gl. (11)) und dann scheinbar keine dichtgepackte Gitterreihe mehr vorliegt. Diese Grenze liegt in Kupfer für die $\langle 110 \rangle$ -Richtung bei etwa 50 eV.

Wenn die Energie eines Primäratoms größer als die Fokussierungsenergie E_F ist oder aber Gittergeraden weniger dicht gepackt sind, so springt jedes Atom der Stoßkette auf den Platz seines nächsten Nachbarn; dabei entsteht am Ursprung der Stoßkette eine Leerstelle. Eine Fokussierung wird u.a. dadurch bewirkt, daß angestoßene Atome durch benachbarte Gittergeraden in

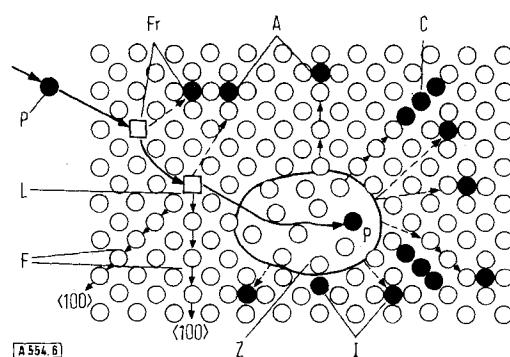


Abb. 6. Schema einer verdünnten Zone nach Seeger.

P = Primäratom (aus einem nicht mehr gezeichneten Gitterbereich); L = Leerstelle; F = Fokussonen; Z = verdünnte Zone; I = Zwischengitteratom; C = Crowdion; A = Austauschstöße; Fr = Frenkel-Paar. Aus [142] mit Genehmigung des Copyright-Inhabers.

ihrer Richtung gehalten werden. Man bezeichnet den Vorgang als dynamisches Crowdion (vgl. Abb. 6). Ein solches Crowdion transportiert also Energie und Materie, ein Fokussonen nur Energie. In geordneten Gittern treten die Crowdionen an die Stelle der Kinchin-Peaseschen Platzwechselreaktionen. Ein Crowdion kann sich in ein Fokussonen verwandeln, wenn seine Energie unter E_F sinkt.

[140] R. H. Silsbee, J. appl. Physics 28, 1246 (1957).

[141] G. Leibfried, J. appl. Physics 30, 1388 (1959).

Crowdionen und Fokusonen geben Energie in kleinen Portionen an das Gitter ab; diese Beträge stehen für die Erzeugung von Strahlenschäden nicht mehr zur Verfügung. Durch den schnellen Energieabtransport vom Stoßort wird auch das Entstehen thermischer Störbereiche unwahrscheinlicher, und die Zwischengitteratome bilden sich in größerer Entfernung vom Ausgangsort.

10. Verdünnte Zonen

Für Gitterstrukturen hat Seeger^[142] ein Störbereichsmodell entwickelt, das mehr Wahrscheinlichkeit hat als das Modell der thermischen Störbereiche. Wesentlich für das Seegersche Modell ist das Auftreten dynamischer Crowdionen, die Energie und Materie aus der Umgebung des zur Ruhe gekommenen Primäratoms abtransportieren. In einem gewissen Abstand entstehen dann Fehlstellen – durch „Einfrieren“ des dynamischen Crowdions ein statisches Crowdion, oder nach Ausstoßen des überzähligen Atoms ein Zwischengitteratom. Um den Ruheort des Primäratoms entsteht eine verdünnte Zone. Darüberhinaus kommt es auch zur Bildung von Frenkel-Paaren und Fokusonen (vgl. Abb. 6). Der Durchmesser der verdünnten Zone beträgt maximal 20 Å.

11. Kinematik energiereicher Atome in Festkörpern

Um das Verhalten energiereicher Atome im einzelnen verfolgen zu können, hat Vineyard^[143] unter Verwendung elektronischer Rechenmaschinen untersucht, wel-

che Veränderungen auftreten, wenn ein einzelnes Kupferatom in einem Cu-Gitter mit einer bestimmten Energie in definierter Anfangsrichtung fortfliegt (z. B. siehe Abb. 7).

Die Schwellenergie E_d zur Erzeugung eines Frenkel-Paares ist deutlich richtungsabhängig und beträgt 25 eV für die $\langle 100 \rangle$ -Richtung, 25 bis 30 eV für $\langle 110 \rangle$ und um 85 eV für $\langle 111 \rangle$. Die Elektronenstoßversuche ergeben also keine Mittelwerte, sondern den Minimalwert von E_d . Für ein 400eV-Ereignis findet man in Übereinstimmung mit dem Seegerschen Modell der verdünnten Zonen die Leerstellen in der Gegend des Ursprungsortes, die Zwischengitteratome jedoch in weiterem Abstand.

Vineyard^[144] hat aus den kinetischen Energien, die aus den Maschinenrechnungen folgten, Temperaturen berechnet. Er findet keinen sich allmählich ausdehnenden Bereich relativ gleichmäßiger Temperaturverteilung, sondern Temperaturmaxima in Richtung der Stoßketten. Bei einem Ereignis von 100 eV sind die Temperaturmaxima bereits nach 10^{-12} sec wieder unter die Schmelztemperatur abgeklungen, nach $1,65 \cdot 10^{-12}$ sec ist die Temperatur im wesentlichen auf die Umgebungs temperatur gesunken. Ähnlichkeiten mit dem Modell thermischer Störbereiche sind zwar vorhanden, jedoch ist besonders der Temperaturabfall am Anfang viel stärker.

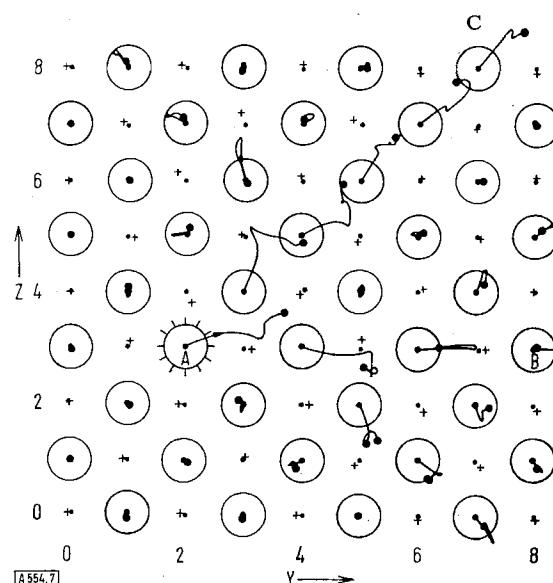


Abb. 7. Veränderungen in der (100)-Ebene eines Kupfergitters $3,24 \cdot 10^{-13}$ sec. nachdem auf das Atom A eine Energie von 40 eV unter einem Winkel von $22,5^\circ$ zur y-Achse durch Stoß übertragen wurde. Große Kreise mit mittelstarkem Mittelpunkt kennzeichnen die Anfangslagen der Atome, dicke Punkte die Endlagen. Die von den Atomen zurückgelegten Wege sind eingezzeichnet. Kleine Punkte stellen die Anfangslagen der Atome der nächsttiefen Ebene dar, Kreuze deren Endlagen. Das Ergebnis führt zur vorübergehenden Bildung dreier Leerstellen und zweier Zwischengitteratome in der Nähe von A, woraus eine stabile Leerstelle resultiert. Ein dynamisches Crowdion in Richtung AC führt nach vier Platzwechseln zur Bildung eines Zwischengitteratoms in der Nähe von C. In Richtung AB beobachtet man ein Fokuson. — Aus [143] mit Genehmigung des Copyright-Inhabers.

[142] A. Seeger: Radiation Damage in Solids and Reactor Materials. Proceedings Symposium, Venedig 1962. Internat. Atomic Energy Agency, Wien 1962, Bd. I, S. 101.

[143] J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram u. G. H. Vineyard, Physic. Rev. 120, 1229 (1960).

12. Strahlenschäden in heteropolaren Verbindungen

Es ist wahrscheinlich, daß Prozesse wie die bisher beschriebenen auch in nichtmetallischen Festkörpern ablaufen. In ihrer Bedeutung treten sie jedoch hinter elektronischen Prozessen zurück, die bereits in das Gebiet der Strahlenchemie gehören. Die wesentlichen meßbaren Veränderungen bestehen in der Sprengung chemischer Bindungen und der Bildung von Farbzentren.

Nach Lösen bestrahlter anorganischer Substanzen lassen sich Zersetzungspprodukte nachweisen, z. B.

- a) $\text{NO}_3^- \rightarrow \text{NO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- b) $\text{ClO}_3^- \rightarrow \text{Cl}^- + \frac{3}{2} \text{O}_2$
- c) $\text{BrO}_3^- \rightarrow \text{BrO}_n + (3-n)/2 \text{O}_2 \quad 2 > n > 0$
- d) $\text{JO}_3^- \rightarrow \text{J}^- + \frac{3}{2} \text{O}_2$
- e) $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_3^{2-} + \frac{1}{2} \text{O}_2$
- f) $\text{NaN}_3 \rightarrow \text{Na} + \frac{3}{2} \text{N}_2$

Die Schäden sind zumindest in den Fällen a), b) und c) ausheilbar.

VIII. Neue Modelle

1. Hot-spot-Modell

Yankwich^[145] und besonders Harbottle^[146] haben die chemischen Folgen von Kernumwandlungen in Festkörpern auf der Grundlage der thermischen Störbereiche diskutiert. Das Rückstoßatom erzeugt eine heiße Zone (Hot Spot oder auch Umlagerungsbereich) mit ver-

[144] G. H. Vineyard, Discuss. Faraday Soc. 31, 7 (1961).

[145] P. E. Yankwich, Canad. J. Chem. 34, 301 (1956).

[146] G. Harbottle u. N. Sutin, J. physic. Chem. 62, 1344 (1958).

lagerten Atomen. Thermodynamische Überlegungen zeigen, daß in dieser heißen Zone Reaktionen mit Aktivierungsenergien um 1 eV mit guter Ausbeute ablaufen können. Durch Austauschreaktionen entsteht Retention; andere Reaktionen führen zu Ausbeuteformen, vorzugsweise solchen hoher chemischer Stabilität. Die Theorie erlaubt zumindest ein qualitatives Verständnis der Ausheilung: In der sich schnell abkühlenden heißen Zone bleiben Defekte erhalten, die erst bei Temperaturerhöhung weiterreagieren. Unklar ist jedoch, warum die Ausheilung fast stets zur Erhöhung der Retention führt.

2. Fehlordnungs-Modell [170, 147]

Das Fehlordnungs-Modell gründet sich auf die Maschinenrechnungen von *Vineyard* [143], deren Ergebnis auch als hinreichendes Modell der chemischen Folgen von Kernumwandlungen angesehen wird. Danach verliert ein (n,γ) -Rückstoßatom von ca. 100 eV seine kinetische Energie sehr schnell und kommt in der Nähe seines Ausgangspunktes, d.h. einige Atomabstände entfernt, zur Ruhe. Die Erhaltung des ursprünglichen Molekülverbandes oder Komplexions wäre z.B. bei der Entstehung eines Fokussons möglich (primäre Retention!). Die Allgemeinschädigung des Gitters ist dabei klein, d.h. die meisten anderen Atome bleiben angenähert an ihrem Platz, einige tauschen ihn mit einem Nachbaratom oder werden zum Zwischengitteratom. Eine flüssigkeitsähnliche Struktur mit starker Durchmischung wird auch als Zwischenzustand nicht durchlaufen.

Einzelheiten der ablaufenden Veränderungen, zu denen auch solche rein elektronischer Natur gehören, sind nicht angebar. Eine Simulierung durch Maschinenrechnungen war bisher nicht möglich.

Nach Abgabe seiner Energie befindet sich das Rückstoßatom in einer neuen Umgebung. Chemisch betrachtet mag dieser Zustand den Charakter einer Verbindung haben, die beim Lösen entweder erhalten bleibt oder rein chemisch mit dem Lösungsmittel reagiert. Andere Atome befinden sich in metastabilen Zuständen und bilden mit ihrer Umgebung das Fehlordnungszentrum; aus ihnen entstehen Ausbeuteformen oder bei Ausheilung Retention (vgl. Abb. 1) [68]. Formal ähneln die gestörten Bereiche des Fehlordnungs-Modells den Zwischenformen des Ligandenverlust-Modells (vgl. Abschn. VI, 2). Da das Fehlordnungszentrum sich erst gegen Ende der Abbremsung des Rückstoßatoms bildet, ist dessen Anfangsenergie kein entscheidender Parameter. Erst bei Rückstoßenergien oberhalb 10 keV kann es zu Schmelzvorgängen kommen.

Auch für Substanzen mit einer Retention von 100 %, für die kein Szilard-Chalmers-Prozeß beobachtbar ist, ist ein Teil der Rückstoßatome in Fehlstellen zu erwarten. Die Unterschiede in der Anordnung der umgebenden Atome können zu einer Änderung der Winkelkorrelation koinzidierender γ -Quanten des zerfallenden Kerns führen. Dieser Effekt wurde erstmals für ^{188}Re aus der Kernreaktion $^{187}\text{Re}(n,\gamma)^{188}\text{Re}$ gefunden, wobei $\text{K}^{188}\text{ReO}_4$ mit sämtlichen ^{188}Re an kristallographisch bekannten

Plätzen neutronenaktiviertem KReO_4 gegenübergestellt wurde [148].

Das Fehlordnungs-Modell unterscheidet sich vom Hot-spot-Modell im wesentlichen durch folgendes: Der Reaktionsbereich ist kleiner und weniger gestört, so daß es zu keiner wesentlichen Durchmischung des Inhalts kommt, der Temperaturanstieg ist geringer und von kürzerer Dauer.

IX. Ausheilung [93, 149]

Unter Ausheilung versteht man allgemein das Verschwinden von Defekten (z.B. Frenkel-Paaren oder Versetzungen) in Festkörpern. Die durch Kernreaktionen in chemischen Verbindungen erzeugten Fehlordnungszentren heilen außer durch Einwirkung von Wärme und ionisierender Strahlung (Elektronen, γ -Quanten) auch durch Druck [150], UV-Bestrahlung [68, 151] oder Ultraschall [152] aus. Abbildung 8 zeigt für verschiedene Temperaturen den Verlauf der thermischen Ausheilung bei Calciumbromat [153]. Dieser Kurvenverlauf mit schnellem Anstieg und temperaturabhängigen Pseudoplateaus ist häufig, jedoch werden auch Ausheilkurven mit Wellen, Zwischenmaxima [154] oder -minima [155] oder Kurven mit gleichem Pseudoplateau für Temperaturbereiche [84] gefunden. Recht unübersichtlich verlaufen die Kurven bei Kombination verschiedener Ausheilverfahren. Die Ausheilkurven sollten die Eigenschaften des Störbereichs reflektieren und damit zu dessen Charakterisierung dienen können.

Die auf K_2CrO_4 angewendete Maddocksche Defekttheorie [156] erklärt die Ausheilung als Wechselwirkung

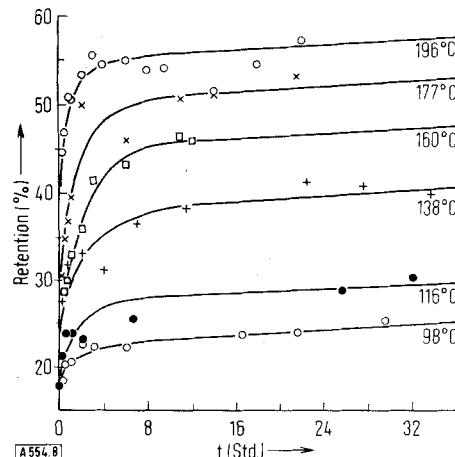


Abb. 8. Zur thermischen Ausheilung von Calciumbromat [153].

- [148] J. Sato, Y. Yokoyama u. T. Yamazaki, Radiochim. Acta 5, 115 (1966).
- [149] G. Harbottle, Report BNL-7135 (1963).
- [150] T. Andersen u. A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 59, 1641 (1963).
- [151] R. F. C. Claridge u. A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 57, 1392 (1961).
- [152] N. Geffen, Nature (London) 199, 593 (1963).
- [153] A. G. Maddock u. H. Müller, Trans. Faraday Soc. 56, 509 (1960).
- [154] P. N. Dimotakis u. A. G. Maddock, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1503 (1964).
- [155] M. Pertessis, Radiochim. Acta 4, 44 (1965).
- [156] A. G. Maddock, F. E. Treloar u. J. I. Vargas, Trans. Faraday Soc. 59, 924 (1963).

[147] H. Müller in [2], 2, 359 (1965).

des Szilard-Chalmers-Zentrums mit einer Gitterfehlstelle, z. B. einer Leerstelle. Während der schnellen Ausheilung (Kurvenanstieg) heilen Zentren aus, in deren Nachbarschaft eine solche Fehlstelle sitzt; die maximal mögliche Ausheilung steigt mit der Temperatur und ist von 1. Ordnung. Im Pseudoplateaubereich tritt Ausheilung durch Herandiffundieren einer Fehlstelle an das Zentrum ein; wegen der im Vergleich zu den Szilard-Chalmers-Zentren großen Zahl von Fehlstellen verläuft dieser Ausheilprozeß nach 0. Ordnung. Erzeugt man in diesem Zustand neue Defekte, so liegen einige davon Szilard-Chalmers-Zentren sehr nahe, so daß es zu neuer schneller Ausheilung kommen kann. Auch die Anfangsretention wird durch Defekte beeinflußt, wie man sie durch Dotierung mit Fremdkationen oder schon durch Abschrecken oder Zerkleinern erzeugen kann^[157]. Die Defekttheorie erklärt den oft großen Einfluß der Beschaffenheit des Ausgangsmaterials auf die Ergebnisse. Im Rahmen der Defekttheorie soll die Strahlenausheilung durch Einwirken eines Excitons (Elektronenloch + Elektron) auf das Szilard-Chalmers-Zentrum zustandekommen, jedoch können auch Elektronenlöcher oder Elektronen allein wirksam werden. Die Strahlenausheilung strebt einer Sättigung zu, weil während der Bestrahlung auch Defekte erzeugt werden, die mit den Szilard-Chalmers-Zentren um die Excitonen konkurrieren. Diese Defekte lassen sich schon bei Temperaturen thermisch beseitigen, bei denen die Szilard-Chalmers-Zentren noch nicht beeinflußt werden, so daß die Ausheilung weitergeführt werden kann.

Eine der Maddockschen Defekttheorie verwandte Theorie wurde am C_2Br_6 entwickelt [84]. Auch in ihr wird das Rückstoßatom nur als Indikator der Veränderungen im Fehlordnungszentrum angesehen.

Die Mitwirkung elektronischer Effekte wird am deutlichsten bei Versuchen an KCl, bei denen der über $^{35}\text{Cl}(\text{n},\gamma)^{32}\text{P}$ erzeugte Phosphor vorzugsweise in reduzierter Form (nicht P^{5+} !) vorliegt, beim Ausheilen jedoch in P^{5+} übergeht^[158]. Die Ausheilung bleibt aus, wenn die Neutronen nicht in einem Reaktor, sondern mit der D-T-Reaktion erzeugt werden und daher nicht von γ -Strahlung, welche die elektronischen Defekte erzeugt, begleitet sind.

Erhitzt man $^{131}\text{J}^-$ -dotiertes $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ oder $^{51}\text{Cr}^{3+}$ -dotiertes K_2CrO_4 , so findet man für den Ladungsaustausch $^{131}\text{J}^- \rightarrow ^{131}\text{JO}_3^-$ bzw. $^{51}\text{Cr}^{3+} \rightarrow ^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ die größte Ähnlichkeit mit den Ausheilkurven des neutronenaktivierten $\text{Ca}(\text{JO}_3)_2$ bzw. K_2CrO_4 ^[159-161]. Ähnliches gilt für das System $\text{KBrO}_3/\text{Br}^-$ ^[162]. Es drängt sich also die Deutung auf, daß es sich in diesen Fällen um einfache chemische Austauschreaktionen handelt.

Im Rahmen des Fehlordnungs-Modells wäre dieser Ausheilmechanismus in der Weise zu deuten, daß die

[157] T. Andersen u. A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 59, 2362 (1963).

[158] J. S. Butterworth u. I. G. Campbell, Nature (London) 196, 982 (1962).

[159] S. Kaucic u. M. Vlatkovic, Croat. chem. Acta 35, 305 (1963).

[160] D. J. Apers, K. E. Collins, C. H. Collins, Y. F. Ghoos u. P. C. Capron, Radiochim. Acta 3, 18 (1964).

[161] C. H. Collins, K. E. Collins, Y. F. Ghoos u. D. J. Apers, Radiochim. Acta 4, 211 (1965).

[162] G. E. Boyd, unveröffentlicht; Zitat in [160].

Defekteigenschaft (z. B. falsche Ladung, falsche Koordination benachbarter Atome) nicht an das primäre Defektelektron gebunden ist, sondern in Art eines Austauschs an andere Atome weitergegeben werden kann. Je mehr Atome, von denen ja nur eines radioaktiv ist, an diesem Austausch teilnehmen, desto größer wird die Retention, im Extremfall also 100%. Umgekehrt könnte man dann aus der maximalen Retention $R_\infty(T)$ bei der Temperatur T die Zahl n der am Austausch beteiligten Atome berechnen: $n = 1/(1-R_\infty(T))$.

Ein spezielles Beispiel hierfür sind vielleicht die Versuche von Schmidt^[163] über die chemischen Folgen des Kernisomerenüberganges $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$ in den Komplexen $[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5^{80m}\text{Br}]X_2$ und $[\text{Ir}(\text{NH}_3)_5^{80m}\text{Br}]X_2$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$). Hier sank die Retention von Anfangswerten zwischen 45 und 55% beim Ausheilen oberhalb 200 °C auf 34%. Dieses Verhalten läßt sich am einfachsten als aktivierter Austausch deuten, in dessen Verlauf ^{80}Br mit gleicher Wahrscheinlichkeit einen der insgesamt drei Halogen-Plätze einnimmt. Für die Nitrate ($X = \text{NO}_3$) wurden wieder normale Ausheilkurven mit Retentionszunahme gefunden. Halogenid und Nitrat können also – wohl aus räumlichen Gründen – nicht austauschen.

In aktiviertem NH_4Cl (Kernreaktion $^{14}\text{N}(\text{n},\text{p})^{14}\text{C}$) finden sich 10% des ^{14}C als HCOOH , HCHO und CH_3OH – auch noch nach Sublimation der Substanz: Die Vorläufer der genannten Stoffe heilen also selbst beim völligen Umbau des Gitters nicht aus^[164].

Für die Ausheilung in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ wird eine rein chemische Reaktion verantwortlich gemacht^[165]:



X. Experimente zum Fehlordnungs-Modell

Die Neutronenbestrahlung von wasserfreiem Na_2HPO_4 ergab neben 10% Retention je 11% Triphosphat und Diphosphat, 26% Isohypophosphat, 3% Hypophosphat und je 9% Diphosphit, Phosphit und Hypophosphit. Infolge Fehlens größerer Mengen Polyphosphate ist das Hot-spot-Modell auszuschließen. Isohypophosphat ist nicht statistisch, sondern als $\text{P}^{\text{V}}-\text{O}-{}^{32}\text{P}^{\text{III}}$ markiert. Diese Versuche wurden erstmals als Hinweis auf eine nur geringe Fehlordnung gewertet^[155]. Es wird angenommen, daß Triphosphat, Isohypophosphat und auch Hypophosphat^[166] schon im Kristall, nicht erst beim Lösen entstehen. Für eine räumlich sehr spezifische Reaktion spricht, daß Triphosphat zu 80% als $\text{P}-\text{O}-{}^{32}\text{P}-\text{O}-\text{P}$ vorliegt, also in der Mitte markiert ist; es entsteht somit durch Einschiebung eines ${}^{32}\text{P}$ -Rückstoßatoms zwischen zwei PO_4^{3-} -Tetraeder. Entsprechend sinkt der Triphosphatanteil bei Neutronenbestrahlung hydratwasserhaltiger Orthophosphate wegen des dann größeren Abstandes der PO_4 -Gruppen. Aus Diphosphaten erhaltenes Triphosphat ist vorzugsweise endständig markiert^[167].

[163] G. B. Schmidt u. W. Herr, Z. Naturforsch. 18a, 505 (1963).

[164] P. E. Yankwich u. P. J. Marteney in [2], 2, 81 (1965).

[165] N. Ikeda, K. Yoshihara u. S. Yamagishi, Radiochim. Acta 3, 13 (1964).

[166] R. F. C. Claridge u. A. G. Maddock, Trans. Faraday Soc. 59, 935 (1963).

[167] L. Lindner, H. Zwenk, H. van den Ende, H. Drost-Wildschut u. M. Lasthuizen in [2], 2, 109 (1965).

Bei der Bestrahlung rhombischen Schwefels verbleibt der aktive Schwefel aus der Reaktion $^{34}\text{S}(\text{n},\gamma)^{35}\text{S}$ mit einer Rückstoßenergie von maximal 750 eV im rhombischen Schwefel, wohingegen sich die Phosphoratome aus den Reaktionen $^{32}\text{S}(\text{n},\text{p})^{32}\text{P}$ und $^{33}\text{S}(\text{n},\text{p})^{33}\text{P}$ mit Rückstoßenergien von 45 bzw. 15 keV in der S_μ -Fraktion finden [168]. Diese Anreicherung beruht jedoch auf einer Adsorption von Phosphor-Sauerstoff-Verbindungen und bildet deshalb selbst für die angegebenen hohen Energien keinen Beweis für die Hot-spot-Theorie [169].

Bei der Neutronenaktivierung von weißem Phosphor finden sich 66 % des ^{32}P im roten Phosphor, der mengenmäßig etwa 1 % ausmacht. Diese Umwandlung wird jedoch nicht nur durch Wärme hervorgerufen, sondern auch durch die Sprengung der Bindungen in den P_4 -Molekülen infolge des Rückstoßes. Beim Erwärmen des bestrahlten Produktes überdeckt die polymorphe Umwandlung $\text{P}_{\text{weiß}} \rightarrow \text{P}_{\text{rot}}$ die Ausheilung $^{32}\text{P}_{\text{rot}} \rightarrow ^{32}\text{P}_{\text{weiß}}$ [170]. Auch diese Versuche sprechen also für das Fehlordnungs-Modell.

Bei der Kernreaktion $^{80}\text{Se}(\text{n},\gamma)^{81\text{m}}\text{Se}$ in rotem Selen finden sich nur 2 % der Rückstoßatome im grauen und glasigen Selen; das Hot-spot-Modell ließe einen höheren Anteil erwarten [171].

Ausheilreaktionen können sehr spezifisch verlaufen. Nach der Kernreaktion $^{59}\text{Co}(\text{n},\gamma)^{60}\text{Co}$ betrug die Anfangsretention von (+)-[Co(en)₃](NO₃)₃·3H₂O 4,5%; die (-)-Form bildete 0,4%. Nach längerer Ausheilung bei 80 °C stiegen diese Werte auf 69,2 bzw. 3,1 %, d.h. die Ausheilung liefert wieder das ursprüngliche optische Isomere [58]. Analoges Verhalten zeigen *cis-trans*-Isomere von [Co(en)₂Cl₂]NO₃ und [Co(en)₂Br₂]NO₃ [172-174].

Die Hot-spot-Theorie erklärt diese Erscheinung als Rekristallisation des geschmolzenen Bereichs, wobei die unverändert gebliebene Matrix ihre Struktur dem Rekristallisat aufdrückt. Eine solche Auffassung findet jedoch keine Parallele in der anorganischen Chemie. Nach dem Fehlordnungs-Modell hingegen treten nur sehr geringe Änderungen auf, so daß sich die Ausgangsstanz leicht zurückbilden kann. Bei größeren Rückstoßenergien ist allerdings mit stärkeren Schäden zu rechnen, wobei sich die Umordnung auch in der Bildung des nichteingesetzten Isomers bemerkbar machen sollte. Dies wurde für 100 keV- ^{58}Co -Rückstoßatome aus der Kernreaktion für $^{59}\text{Co}(\text{n},2\text{n})$ bei *cis*- und *trans*-[Co(en)₂Cl₂]NO₃ in der Tat beobachtet [175]. Eine Rückwanderung des Rückstoßatoms an seinen ursprünglichen Platz ist unwahrscheinlich. Für *cis-trans*-Komplexe mit nur einzähnigen Liganden wie Co(NH₃)₄(NO₂)₂⁺ und Co(NH₃)₂(NO₂)₄⁻ ist auch bei geringeren Rück-

[168] G. Nilsson, Acta chem. scand. 10, 94 (1956).

[169] J. Cifka, Radiochim. Acta 5, 61 (1966).

[170] J. Cifka, Radiochim. Acta 1, 125 (1963).

[171] J. Cifka, Radiochim. Acta 5, 140 (1966).

[172] H. E. Rauscher, N. Sutin u. J. M. Miller, J. inorg. nuclear Chem. 12, 378 (1960).

[173] H. E. Rauscher, N. Sutin u. J. M. Miller, J. inorg. nuclear Chem. 17, 31 (1961).

[174] P. Dimotakis u. A. G. Maddock in [1], I, 365 (1961).

[175] G. K. Wolf, Radiochim. Acta 6, 39 (1966).

stoßenergien die Stereospezifität der Ausheilung wenig ausgeprägt, d.h. Umlagerungen sind leichter möglich [61, 63].

Bei manchen Elementen werden durch (n,γ)-Aktivierung zwei oder mehr aktive Nuklide erzeugt. Die chemischen Folgereaktionen solcher Isotope können quantitativ verschieden sein. Man spricht dann von einem Isotopeneffekt, der dreierlei Ursachen haben kann: 1) Unterschiede in der Rückstoßenergie, 2) Unterschiede in der Aufladung infolge des Auger-Effektes, 3) Massenunterschiede der Rückstoßatome.

Es gelingt in der Regel nicht, einen Isotopeneffekt zwingend auf eine dieser Ursachen zurückzuführen. Eine Ausnahme bildet das Zinkphthalocyanin [79]: Die Retention betrug 28,9 % für ^{65}Zn und 41,6 % für $^{69\text{m}}\text{Zn}$; für die Dipyridin-Komplexe $\text{Zn}(\text{Phthalocyanin})(\text{Pyridin})_2$ lauten die Zahlen 4,7 % bzw. 14,3 %. Thermische Ausheilung wird nur für $^{69\text{m}}\text{Zn}$ beobachtet. Aus den γ-Spektren der Zwischenkerne kann man abschätzen, daß ^{65}Zn einen etwa doppelt so starken Rückstoß erfährt wie $^{69\text{m}}\text{Zn}$, also weiter fliegt. Eine Rekombination des organischen Restes mit ^{65}Zn wird damit unwahrscheinlicher: Die Retention wird kleiner, Ausheilung durch Rekombination findet nicht statt. Die niedrigeren Retentionswerte für den Dipyridinkomplex werden damit erklärt, daß das Pyridin oder dessen Trümmer die Rekombination verhindern.

Eine Fülle von Informationen über chemische Folgen von Kernumwandlungen ergab sich bei der Untersuchung der Kernreaktion $^{185}\text{Re}(\text{n},\gamma)^{186}\text{Re}$ in homogenen Mischkristallen $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ und $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{OsCl}_6$ mit 1 bis 28 bzw. 6 bis 20 Mol-% K_2ReBr_6 [70, 147]. In Mischkristallen mit wenig K_2ReBr_6 würde primäre Retention zu $^{186}\text{ReBr}_6^{2-}$ führen; Retention infolge eines Billardstoßes würde $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ liefern, da das Rückstoßatom mit sehr hoher Wahrscheinlichkeit Sn oder Os verdrängen würde. Hot-spot- und Fehlordnungs-Modell hingegen lassen auch das Auftreten gemischter Bromochlororhenate erwarten.

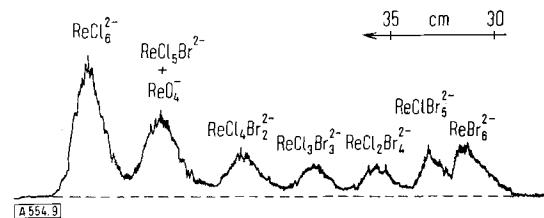


Abb. 9. ^{186}Re -Aktivität nach ionophoretischer Trennung neutronenbestrahlter $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ -Mischkristalle (siehe auch Tab. 6) [70].

Die Trennung der verschiedenen Spezies geschah durch Ionophorese; Abbildung 9 gibt ein Beispiel einer Aktivitätsverteilung; Tab. 6 enthält Zahlenwerte. Ein gewöhnlicher Ligandenaustausch tritt weder bei der Mischkristallherstellung noch bei der ionophoretischen Trennung ein [176, 177]. Der Hauptanteil der Rückstoßatome liegt in Form gemischter Bromochlororhenate vor, muß also nach dem Hot-spot- oder dem Fehlordnungs-Modell entstanden sein (natürlich können so auch die ungemischten Formen $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ und $^{186}\text{ReBr}_6^{2-}$ entstehen). Der Billardball-Mechanismus kann als allgemeingültiges Modell ausgeschlossen werden, da im System $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{OsCl}_6$ nur 3 % $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ gefunden

[176] H. Müller, Z. anorg. allg. Chem. 336, 24 (1965).

[177] H. Müller, Z. anorg. allg. Chem., im Druck.

Tabelle 6. Produkte des $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ -Kernprozesses in Mischkristallen. Die Zahlenangaben in % sind bezogen auf den ^{186}Re -Gesamtgehalt.

| gefundenes Ion | K_2ReBr_6 in K_2SnCl_6 (Molverh. 1 : > 100) | K_2ReBr_6 in K_2OsCl_6 (Molverh. 1 : > 100) |
|---------------------------------------|--|--|
| $^{186}\text{ReBr}_6^{2-}$ | 13 | 13 |
| $^{186}\text{ReBr}_5\text{Cl}^{2-}$ | 7 | 5 |
| $^{186}\text{ReBr}_4\text{Cl}_2^{2-}$ | 6 | 8 |
| $^{186}\text{ReBr}_3\text{Cl}_3^{2-}$ | 8 | 12 |
| $^{186}\text{ReBr}_2\text{Cl}_4^{2-}$ | 11 | 13 |
| $^{186}\text{ReBrCl}_5^{2-}$ | 13 | 11 |
| $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ | 32 | 3 |
| $^{186}\text{ReO}_4^-$ | 10 | 35 |

werden. Ähnlich wird $^{186}\text{ReBr}_6^{2-}$ nicht durch echte primäre Retention, sondern durch Ausheilung entstanden sein.

Selbst bei Verwendung verdünntester Mischkristalle (K_2ReBr_6 zu maximal 1 bzw. 6%) ist Bromid in den Liganden um die Rückstoßkerne angereichert, in $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ auf 34%, in $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{OsCl}_6$ auf 53%, bezogen auf die gesamte Ligandenmenge. Das hat seine Ursache nicht in einer Bevorzugung des Broms durch das Rückstoßatom, denn im Mischkristall K_2ReCl_6 (2 Mol-%)/ K_2SnBr_6 findet sich umgekehrt Chlorid zu 48% in den Rückstoßprodukten. Die Anreicherung läßt sich nur so verstehen, daß sich eine kleine Reaktionszone wegen einer ebenfalls kleinen Rückstoßreichweite unmittelbar am Szilard-Chalmers-Ort befindet, die sechs ursprünglichen Liganden also einen wesentlichen Anteil der überhaupt zur Rückreaktion mit dem Rückstoßatom verfügbaren Halogenatome bilden. Aus dem über die statistische Wahrscheinlichkeit hinausgehenden Br-Gehalt errechnet sich dann eine Beteiligung von 18 Halogenatomen für $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$, 13 für $\text{K}_2\text{ReCl}_6/\text{K}_2\text{SnBr}_6$ und 11 für $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{OsCl}_6$. Die etwa 1000 Å³ großen Elementarzellen der Matrixsubstanzen enthalten 24 Halogenatome; somit errechnet sich für die Reaktionszone des Szilard-Chalmers-Prozesses ein Volumen von 500 bis 700 Å³ und ein mittlerer Radius von ca. 5 Å. Dieser Wert ist auch ein Maß für die Rückstoßreichweite; er paßt zu den in Abschnitt VII.8 angegebenen Zahlen.

Der Reaktionsbereich ist etwa eine Größenordnung kleiner als das Hot-spot-Modell vorhersagt, jedoch etwa von der Größe, die nach den Maschinenrechnungen [143] zu erwarten ist. Dies ist eine starke Stütze des Fehlordinungs-Modells. Gegen eine „Schmelze“ spricht auch, daß die Verteilung aller möglichen Bromochlororhenate(IV) nicht statistisch – entsprechend den Halogenatomen der Reaktionszone – ist; sie reflektiert vielmehr die spezielle Lage des Rückstoßatoms nach Verlust seiner Energie und die nur geringen Änderungen in der Anordnung der übrigen Atome. Der geringe Anteil von nur 3% $^{186}\text{ReCl}_6^{2-}$ für $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{OsCl}_6$ gegenüber 32% für $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ zeigt, daß im ersten System die Rückstoßreichweite gerade um so viel kleiner ist, daß das Rückstoßatom nicht in die reine Chlorid-Umgebung der K_2OsCl_6 -Matrix gelangt, wahrscheinlich wegen der größeren Masse des Osmiums und dessen festerer Bindung an seine Liganden. Das Hot-spot-Modell kann diesen Unterschied nicht erklären. Alle beschriebenen Veränderungen laufen schon im Kristall ab, nicht erst beim Auflösen.

Ein Reaktionsbereich von nur ein oder zwei Moleküldurchmessern ergibt sich auch bei Versuchen über die chemischen Folgen des Kernisomerenübergangs $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$ in festen Alkylbromiden [178].

[178] R. M. A. Hahne u. J. E. Willard, J. physic. Chem. 68, 2582 (1964).

XI. Weitere experimentelle Ergebnisse

Die $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$ -Reaktion führt bei $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]$ - $[\text{Co}(\text{CN})_6]$ und $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6][\text{Fe}(\text{CN})_6]$ zu allen möglichen sieben Komplexen $^{[60]\text{Co}(\text{CN})_n(\text{NH}_3)_{6-n}]^{+3-n}}$ ($0 \leq n \leq 6$), jedoch kann dies Ergebnis nicht wie bei den Hexahalogenometallat - Mischkristallen ausgewertet werden (siehe Kap. X) [179].

In den Komplexsalzen $[\text{CoX}_n(\text{NH}_3)_{6-n}]Y_{3-n}$ ($X = \text{NO}_2$; $Y = \text{NO}_2, \text{NO}_3$; $n = 1, 2, 3$), $\text{K}[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ und $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NO}_2)_4(\text{NH}_3)_2]$ treten weitere Nitrogruppen in die Koordinationssphäre ein, NH_3 jedoch wird in der Koordinationssphäre nicht „angereichert“ [60]. In Kobalthexamminsalzen wird der Eintritt eines äußeren freien Ions in die Koordinationssphäre beobachtet: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]X_3 \rightarrow [^{[60]\text{CoX}(\text{NH}_3)_5}X_2]$ ($X = \text{Cl}, \text{Br}$) [desgleichen nach Kernisomerenübergang $^{80m}\text{Br} \rightarrow ^{80}\text{Br}$] [62, 165, 180]; die Tetramminkomplexe $^{[60]\text{CoX}_2(\text{NH}_3)_4}^+$ sind nicht mehr stabil. Bei der Ausheilung verschwinden die Pentamminhalogenokomplexe zugunsten der Ausgangsstanz. Ähnliches gilt für Nitro-Ammin-Komplexe $[\text{Co}(\text{NO}_2)_n(\text{NH}_3)_{6-n}]^{+3-n}$ ($n = 2, 3, 4$) [63]. In diesen Fällen läßt also die chemische Verschiedenheit der Liganden die einfachen Forderungen des Fehlordinungs-Modells nicht wirksam werden. In aktivierten $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{ReCl}_6$ -Mischkristallen hingegen kommt es bei der Ausheilung zur Bildung sämtlicher gemischter Bromochlororhenate(IV) [147].

Ein Eintritt in die Ligandenhülle erfolgt auch bei der Bromaktivierung $^{79}\text{Br}(n,\gamma)^{80m}\text{Br}$ in $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^+\text{Br}_2$ oder 3 und $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]^+\text{Br}_1$ oder 3 ($\text{X} = \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{NO}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{ONO}, \text{ONO}_2, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$); es entstehen $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^*\text{Br}]^{2+}$ und $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}^*\text{Br}]^{1+}$ oder 2+ [181, 182]. Bei Neutronenbestrahlung schwerlöslicher Hydroxosalze wie $4\text{Co}(\text{OH})_2 \cdot \text{Mn}(\text{OH})\text{Cl}$ oder $4\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{Ni}(\text{OH})\text{Br}$ mit ungeordneten Zwischenschichten basischer Hydroxide sammelt sich ein Teil der ^{60}Co - und ^{65}Zn -Rückstoßatome in den ungeordneten Schichten und kann durch Ionenaustausch entfernt werden [183].

Die Kernreaktion $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ führt in vakuumsublimierten oder aus der Schmelze gezogenen Alkalimetallchloriden zu über 50% zu einer Vorform, die beim Lösen in sulfidhaltigem Wasser als Sulfid abgefangen werden kann. Diese Vorform liegt wahrscheinlich als atomarer neutraler Schwefel vor (eventuell auch als S^+ oder S^-). Die Lebensdauer des fraglichen Fragments in der Lösung muß mindestens 10^{-6} sec betragen, da wegen der geringen Sulfidträgerkonzentration im Mittel erst nach 10^{-6} sec die Möglichkeit der schützenden Austauschreaktion $^{35}\text{S}^0 + \text{S}^{2-} \rightarrow ^{35}\text{S}^{2-} + \text{S}^0$ besteht. Aus den bestrahlten Kristallen kann Schwefel extrahiert werden; beim Tempern scheint er sich elementar an der

[179] N. Saito, T. Tominaga u. H. Sano, Nature (London) 194, 466 (1962).

[180] N. Saito, T. Tominaga u. H. Sano, Bull. chem. Soc. Japan 35, 365 (1962).

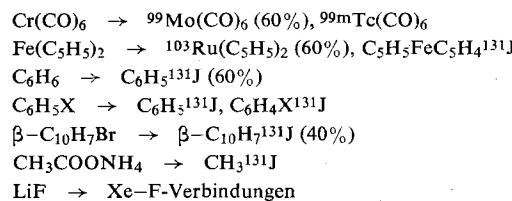
[181] N. Saito, T. Tominaga u. H. Sano, Bull. chem. Soc. Japan 33, 120 (1960).

[182] N. Saito, T. Tominaga u. H. Sano, Bull. chem. Soc. Japan 35, 63 (1962).

[183] W. Buser, P. Graf u. U. Imobersteg, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 605 (1954).

Kristalloberfläche anzusammeln. Die Sulfidausbeute steigt beim Einbau von Kationenleerstellen, bei Elektronenbestrahlung vor der Aktivierung und bei Verwendung von F-Zentren enthaltendem Alkalimetallchlorid. Löst man in sulfidfreiem Wasser, oder wird analysenreines Alkalimetallchlorid ohne Vorbehandlung verwendet, so erhält man im wesentlichen Sulfat neben etwas Sulfit [53, 184–186].

Bei Neutronenbestrahlung eines Gemenges einer Uranverbindung mit einer Fängersubstanz können Spaltfragmente zu Synthesen dienen [28, 187–189]. Es konnten folgende Reaktionen verwirklicht werden (in Klammern sind die Ausbeuten angegeben, die Uranverbindung ist nicht mit angeführt):



Die erstgenannte Reaktion erlaubt die schnelle Abtrennung der bis dahin unbekannten Nuklide ${}^{103}\text{Mo}$, ${}^{104}\text{Mo}$ und ${}^{105}\text{Mo}$ [190–192]. Der entscheidende Syntheseschritt bei der Spaltfragment-Markierung ist der β^- -Zerfall des Vorläufers [193]. Durch β -Zerfall induzierte Synthesen sind auch für Flüssigkeiten bekannt [194–196].

XII. Mössbauer-Effekt

Die wohl höchste Barriere zum Verständnis der chemischen Folgen von Kernumwandlungen in Festkörpern ist die Unkenntnis über den Zustand des zur Ruhe gekommenen Rückstoßatoms. Alle üblichen Methoden versagen wegen der geringen Konzentration der Fehlordnungszentren.

Nun hat sich aber herausgestellt, daß Lage und Struktur der Mössbauer-Resonanzlinien vom chemischen Bindungszustand, d.h. von Ladung und Umgebung des Mössbauer-Kerns, abhängig sind [197]. Man kann also die Struktur ein-

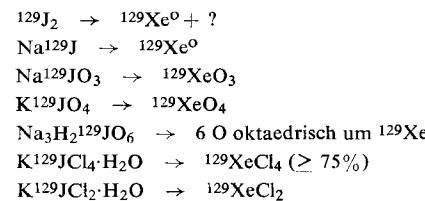
- [184] K. Yoshihara, T.-C. Huang, H. Ebihara u. N. Shibata, *Radiochim. Acta* 3, 185 (1964).
- [185] A. G. Maddock u. R. M. Mirsky in [2], 2, 41 (1965).
- [186] R. C. Milham, A. Adams u. J. E. Willard in [2], 2, 31 (1965).
- [187] D. Ormond u. F. S. Rowland, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 1006 (1961).
- [188] R. Henry, D. Debuchy u. E. Junod in [11], Bd. 3, S. 123.
- [189] Y. Kamemoto, *J. inorg. nuclear Chem.* 27, 2678 (1965).
- [190] P. Kienle, B. Weckermann, F. Baumgärtner u. U. Zahn, *Naturwissenschaften* 49, 294 (1962).
- [191] P. Kienle, B. Weckermann, F. Baumgärtner u. U. Zahn, *Naturwissenschaften* 49, 295 (1962).
- [192] P. Kienle, F. Baumgärtner, B. Weckermann u. U. Zahn, *Radiochim. Acta* 1, 84 (1963).
- [193] F. Baumgärtner u. A. Schön, *Radiochim. Acta* 3, 141 (1964).
- [194] M. Bacher u. J.-P. Adloff, *C. R. hebdo. Séances Acad. Sci.* 255, 304 (1962).
- [195] H.-O. Denschlag, N. Henzel u. G. Herrmann, *Radiochim. Acta* 1, 172 (1963).
- [196] A. Halpern, *J. inorg. nuclear Chem.* 25, 619 (1963).
- [197] E. Fluck, W. Kerler u. W. Neuwirth, *Angew. Chem.* 75, 461 (1963); *Angew. Chem. internat. Edit.* 2, 277 (1963).

zelner atomarer Defekte im Festkörper untersuchen [198, 199]. Im Gegensatz zu den üblichen Mössbauer-Untersuchungen muß die zu untersuchende Verbindung als Strahlungsquelle, nicht als Absorber verwendet werden.

${}^{57}\text{Co}$ zerfällt ($\tau_{1/2} = 267\text{d}$) unter Elektroneneinfang in einen angeregten (14,4 keV) ${}^{57}\text{Fe}$ -Zustand. In etwa einem Drittel der Fälle hat dieser Zustand die gleiche Ladung wie das eingesetzte ${}^{57}\text{Co}$; in zwei Dritteln der Fälle ist der neue Kern infolge des Auger-Effekts höher positiv geladen. Der angeregte ${}^{57}\text{Fe}$ -Zustand klingt mit einer mittleren Lebensdauer von etwa 10^{-7} sec zum Grundzustand ab. Die Untersuchung dieses Überganges mit dem Mössbauer-Effekt gibt Aufschluß über den chemischen Zustand, d.h. die Ladung, eines Eisenatoms 10^{-7} sec nach seiner Bildung aus ${}^{57}\text{Co}$. Die atomare Umgebung des 14,4 keV- ${}^{57}\text{Fe}$ ist die gleiche wie die des ursprünglichen ${}^{57}\text{Co}$, da der Rückstoß bei dessen Zerfall zu klein ist, um Verlagerungen hervorzurufen.

Nur Fe^{2+} findet man in ${}^{57}\text{Co}$ -dotiertem $\text{CoO} \cdot \text{ZnF}_2$ und NaF [200, 201] sowie in ${}^{57}\text{CoCl}_2$ -Ausscheidungen in NaCl [201], isolierte ${}^{57}\text{Co}^{2+}$ -Kationen in NaCl geben z.T. Fe^+ [203], Fe^{2+} und Fe^{3+} gleichzeitig finden sich in ${}^{57}\text{Co}^{\text{III}}(\text{acac})_3$ [204], ${}^{57}\text{Co}^{\text{III}}(\text{C}_5\text{H}_5)_2\text{B}(\text{C}_6\text{H}_5)_4$ [205], $(\text{Fe}, {}^{57}\text{Co})(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [201], ${}^{57}\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ${}^{57}\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, ${}^{57}\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und ${}^{57}\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ [206]. In ${}^{57}\text{Co}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ und $\text{CoSiF}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ werden auch geringe Mengen Fe^{4+} gefunden.

${}^{129}\text{J}$ zerfällt unter β^- -Emission ($\tau_{1/2} = 1,6 \cdot 10^7$ a) in einen angeregten (40 keV) Zustand des ${}^{129}\text{Xe}$, der mit einer mittleren Lebensdauer von 10^{-9} sec in den Grundzustand übergeht. Der chemische Zustand des Xenons richtet sich nach der Ausgangsverbindung [207]:



(Über die Stabilität des XeCl_4 zu einem späteren Zeitpunkt kann nichts ausgesagt werden; XeCl_2 konnte kürzlich synthetisiert werden [208].)

Direkt vergleichbar mit den chemischen Folgen von Kernumwandlungen wären erst Mössbauer-Untersuchungen an Kernen, die durch einen Kernprozeß in der Untersuchungssubstanz selbst hergestellt sind. Hierüber wurde bisher nur bekannt, daß die in (n,γ) -Reaktionen erzeugten Kerne ${}^{56}\text{Mn}$ aus KMnO_4 im Kristall als Mn^{7+} , Mn^{4+} und $\text{Mn}^{<4+}$, ${}^{119}\text{Sn}$ aus SnO_2 und SnO in beiden Fällen nur als Sn^{4+} vorliegen [209].

Eingegangen am 26. April 1966, [A 554]
ergänzt am 30. September 1966

- [198] U. Gonser u. H. Wiedersich, *J. physic. Soc. Japan* 18, Suppl. II, 47 (1963).
- [199] P. H. Dederichs, C. Lehmann u. H. Wegener, *Physica Status solidi* 8, 213 (1965).
- [200] A. J. Bearden, P. L. Mattern u. T. R. Hart, *Rev. mod. Physics* 36, 470 (1964).
- [201] G. K. Wertheim u. H. J. Guggenheim, *J. chem. Physics* 42, 3873 (1965).
- [202] J. G. Mullen, *Physic. Rev.* 131, 1410 (1963).
- [203] J. G. Mullen, *Physic. Rev.* 131, 1415 (1963).
- [204] G. K. Wertheim, W. R. Kingston u. R. H. Herber, *J. chem. Physics* 37, 687 (1962).
- [205] G. K. Wertheim u. R. H. Herber, *J. chem. Physics* 38, 2106 (1963).
- [206] R. Ingalls u. G. Depasquali, *Physics Letters* 15, 262 (1965).
- [207] G. J. Perlow u. M. R. Perlow in [2], 2, 443 (1965).
- [208] H. Meinert, *Z. Chem.* 6, 71 (1966).
- [209] A. N. Nesmeyanov, A. M. Babeshkin, N. P. Kosev, A. A. Bekker u. W. A. Lebedev in [2], 2, 419 (1965).