

Elektrochemische Reaktionen an Elektroden aus festen Kohlenwasserstoffen

Von W. Mehl[*]

Wir verwendeten Einkristalle aromatischer Kohlenwasserstoffe als Elektroden bei der Untersuchung von Oxidations- und Reduktionsreaktionen. Als Oxidations- und Reduktionsmittel dienten „einfache“ Ionen, bei denen während des Elektronenübergangs Umordnungsvorgänge nur in der äußeren Solvathülle auftreten. Die Durchtrittsreaktion wurde im Rahmen der Marcuschen Theorie adiabatischer Elektronenübergänge diskutiert. Danach können Elektronen nur dann von einem Ion zur Elektrode übergehen, wenn die Solvathülle der Ionen durch thermische Anregung so angeordnet wird, daß der Unterschied zwischen der Wechselwirkungsenergie der oxidierten und der reduzierten Form des Ions mit der Solvathülle einem erlaubten Energieniveau für Elektronen in der Oberfläche der Elektrode entspricht.

Für quantitative Abschätzungen bei schnellen Reaktionen an Elektroden aus aromatischen Kohlenwasserstoffen darf die Reorientierung der Gitterpolarisation im Kristall nicht gegen die Umordnungsenergie der Solvathülle der am Ladungsaustausch beteiligten Ionen vernachlässigt werden. Das Verhältnis des an einer Metallelektrode gemessenen Austauschstromes für Redoxreaktionen und des an einer Anthracenelektrode gemessenen Wertes stimmte befriedigend mit der Voraussage überein.

Das Verfahren eignet sich besonders zum Studium des elektrochemischen Verhaltens der angeregten Zustände von Aromaten, deren Reaktionsgeschwindigkeit in Form eines Photo-Grenzstromes durch den Kristall bestimmt werden kann. Aus dem Wert für die Energie des ersten angeregten Singulettzustandes sowie der Elektronenaffinität und der Ionisierungsarbeit des Kristalls läßt sich für „einfache“ Redoxreaktionen ein Redoxpotential voraussagen, für welches ein Maximum des Photostromes beobachtet wird.

[*] Dr. W. Mehl
Cyanamid European Research Institut
Cologny, Genf (Schweiz), 91 Route de la Capite

Was waren die Transurane von O. Hahn, L. Meitner und F. Strassmann in Wirklichkeit?

Von H. Menke (Vortr.) und G. Herrmann[*]

O. Hahn, L. Meitner und F. Strassmann haben 1934 bis 1938 durch Bestrahlen von Uran mit langsamen Neutronen einige Radionuklide gewonnen, die – ausgehend von den damaligen Vorstellungen über Kernreaktionen und über die Stellung der schwersten Elemente im Periodensystem – aufgrund ihres chemischen Verhaltens als Transurane angesehen wurden [1]:

	⁹³ Eka-Rhenium	⁹⁴ Eka-Osmium	⁹⁵ Eka-Iridium	⁹⁶ Eka-Platin
$\tau_{1/2}$	2,2 min	59 min	66 h	2,5 h
$\tau_{1/2}^*$	16 min	5,7 h	60 d	

Nach der Entdeckung der Kernspaltung wurde erkannt, daß es sich um Spaltprodukte gehandelt hat. Das 66-h-„Eka-Iridium“ erwies sich als ein Gemisch von 67-h-⁹⁹Mo und 78-h-¹³²Te, aus dem sich 2,3-h-¹³²I, das „Eka-Platin“, nachbildete [2].

Um weitere Bestandteile zu identifizieren, wurden im Mainzer Reaktor bestrahlte Ammoniumdiuranat-Proben in 2 N Salzsäure gelöst, mit PtCl₄ versetzt, und aus der Lösung wurde Platinsulfid ausgefällt, mit dem seinerzeit die „Transurane“ als Gruppe isoliert worden waren. Aus diesem Niederschlag wurden dann die zur Schwefelwasserstoff-Gruppe gehörenden Spaltprodukte isoliert und ihre Isotope durch γ -Spektroskopie identifiziert; außerdem wurde deren Beitrag zur β -Aktivität des Sulfidniederschlags gemessen.

Jedes der „Transuran“-Nuklide wird durch Gemische vorgetauscht: 16-min-„Eka-Rhenium“ hauptsächlich durch ¹⁰¹Mo, ¹⁰¹Tc, ¹⁰⁴Tc, ¹³¹Sb sowie ^{131g}Te; 59-min-„Eka-Osmium“ durch ^{133m}Te, ¹³⁴Te, ¹³⁴J sowie ^{130g}Sb; 5,7-h-„Eka-Osmium“ durch ¹²⁹Sb und ¹⁰⁵Ru. Die Jodisotope entstehen dabei sekundär aus Tellurvorfürkern. Komplikationen ergeben sich dadurch, daß mehrere Hauptbestandteile zu Mutter-Tochterpaaren ähnlicher Halbwertszeit gehören, nämlich zu den Paaren Molybdän-Technetium-101, Antimon-Tellur-131 und Tellur-Jod-134.

[*] Dr. H. Menke und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie
der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] O. Hahn, L. Meitner u. F. Strassmann, Ber. dtsh. chem. Ges. 70, 1374 (1937); Naturwissenschaften 26, 475 (1938).

[2] O. Hahn u. F. Strassmann, Naturwissenschaften 27, 451 (1939).

Strukturuntersuchungen an Polyolefinen mittels Pyrolyse und Gaschromatographie

Von L. Michailov (Vortr.), P. Zugenmeier und H.-J. Cantow[*]

Nach verschiedenen Verfahren hergestellte Polyäthylene sowie Copolymere aus Äthylen und Propylen werden im Trägergasstrom eines Gaschromatographen thermisch fragmentiert. Eine Vereinfachung der Pyrogramme wird durch gleichzeitige Hydrierung erreicht, indem Wasserstoff als Trägergas und ein Hydrierungskatalysator eingesetzt werden. Die experimentellen Bedingungen werden so gewählt, daß möglichst lange Spaltstücke gebildet und nachgewiesen werden können. Das wird erreicht durch die niedrige Pyrolysetemperatur von 680 °C, geringes Totvolumen zwischen Pyrolysatoren und Säuleneingang sowie lineare Temperaturprogrammierung der Säule. So gelingt noch eine Trennung von Fragmenten mit Molekulargewichten > 700.

Stark verzweigtes Hochdruckpolyäthylen niedriger Dichte und relativ lineares Ziegler-Polyäthylen höherer Dichte lassen sich leicht auf Grund der von Verzweigungen herrührenden Iso-Verbindungen und der Massenverteilung der geradkettigen Spaltstücke unterscheiden. Auch die Pyrogramme von Ziegler- und Phillips-Polyäthylenen zeigen signifikante Differenzen.

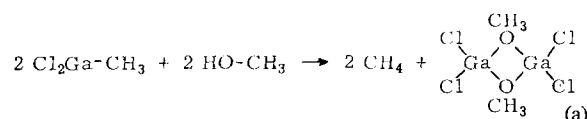
Bei den Äthylen-Propylen-Copolymeren werden drei Paare von Produkten mit jeweils etwa gleicher Bruttozusammensetzung und unterschiedlichem Mikraufbau der Polymerketten diskutiert. Auch geringe Abweichungen in der Sequenzlängenverteilung zwischen den Copolymeren schlagen sich in der Fragmentverteilung nieder. Man erhält ein Maß für den Gehalt an kristallisationsfähigen Äthylensequenzen. Die Aussagen der Pyrogramme werden durch Röntgendiffraktogramme gestützt. Aus Pyrogrammen können auch Kenntnisse über die Sequenzverteilung in amorphen Äthylen-Propylen-Kautschuken gewonnen werden, die sich mit anderen analytischen Verfahren nicht erzielen lassen.

[*] Dipl.-Ing. L. Michailov, Dipl.-Chem. P. Zugenmeier und Prof. Dr. H.-J. Cantow
Institut für makromolekulare Chemie der Universität
78 Freiburg/Br., Stefan-Meier-Straße 31

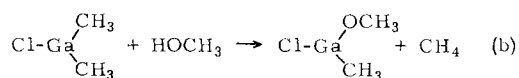
Die Reaktion von Alkyl-Galliumhalogeniden mit niederen aliphatischen Alkoholen

Von L. Mögele[*]

Während Alkyl-galliumdihalogenide, R-GaX₂ (R = CH₃, C₂H₅; X = Cl, Br), mit niederen aliphatischen Alkoholen



zu Kohlenwasserstoff und dimerem Alkoxy-galliumdihalogenid reagieren^[1] (Gl. (a)), solvolysieren Dialkyl-gallium-halogenide, R_2GaX , auch bei Anwendung eines Überschusses an Alkohol und drastischen Reaktionsbedingungen unter Substitution nur eines Alkylrestes zu Alkyl-alkoxy-gallium-halogeniden (Gl. (b)).



Im Gegensatz zu den bereits bei Raumtemperatur gut kristallisierten, extrem feuchtigkeitsempfindlichen Alkoxy-galliumdihalogeniden sind Alkyl-alkoxy-galliumhalogenide hochviscose oder wachsartige Substanzen ohne definierten Schmelzpunkt, die überraschend stabil gegen Hydrolyse sind. Untersuchungen durch Differentialthermoanalyse, Osmometrie, Massenspektrometrie und Kernresonanzspektroskopie ergaben, daß in fester Phase höher kondensierte Systeme in Isomerengleichgewichten mit hoher Austauschgeschwindigkeit vorliegen; in Lösung werden tetramere Ringsysteme gebildet, die im Dampfzustand zu dimeren Einheiten aufspalten.

[*] Dr. L. Mögele
Siemens AG.
8520 Erlangen 2

[1] L. Mögele, Proceedings IX.ICCC, St. Moritz-Bad 1966, S. 28.

Abhängigkeit der kinetischen Energie einiger ^{239}Pu -Spaltprodukte von der Anregungsenergie des Spaltkerns

Von G. Rohde und H. Münzel (Vortr.)[*]

Es wurden die mittleren Reichweiten einiger bei den Reaktionen $^{239}Pu(n_{th},f)$, $^{239}Pu(d_{20},f)$ und $^{239}Pu(d_{50},f)$ gebildeter Spaltprodukte mit der Methode „Dickes Target – Dicker Fänger“ bestimmt; wir verwendeten eine Variante der Methode^[1]. Aus der Reichweite sowie den Bestrahlungsbedingungen wurde die kinetische Energie der primären Spaltfragmente sowie die mittlere Anregungsenergie und Nukleonenzahl des Spaltkerns berechnet.

Aus den Ergebnissen können folgende Schlußfolgerungen abgeleitet werden: Die Werte der totalen kinetischen Energie im Bereich der Massenverhältnisse von etwa 0,8 und 1,3 (asymmetrische Spaltung) sind unabhängig von der Anregungsenergie des Spaltkerns. Die Werte der totalen kinetischen Energie im Bereich der symmetrischen Spaltung steigen beim Übergang von 5 MeV nach 20 MeV Anregungsenergie des Spaltkerns um 8 MeV an und bleiben dann nahezu konstant. Dieses Ergebnis läßt sich durch die Hypothese zweier unabhängiger Spaltarten für symmetrische Spaltung deuten. Die bisher übliche Annahme für die Verteilung der Anregungsenergie des Spaltkerns auf die primären Spaltfragmente (im Verhältnis ihrer Nukleonenzahlen) scheint nicht zuzutreffen. Dies konnte aus der Anzahl der verdampften Neutronen im Bereich der symmetrischen Spaltung abgeschätzt werden.

[*] Dr. G. Rohde und Dr. H. Münzel
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

[1] M. Hollstein u. H. Münzel, Radiochim. Acta 6, 9 (1966).

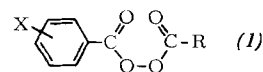
Zum induzierten Zerfall von unsymmetrischen Acylperoxiden

Von W. P. Neumann (Vortr.), K. Rübsamen, Ra. Sommer und U. Frommer[*]

Diacylperoxide zerfallen in verdünnter Lösung um Größenordnungen schneller, wenn Stannylnradikale $R_3Sn\cdot$ anwesend sind. Diese werden im Reaktionsgemisch aus Organo-

zinnhydriden erzeugt. Durch ^{18}O -Markierung der Carbonylgruppen wird ein Synchronmechanismus (SR_2) bewiesen, bei dem das angreifende Stannylnradikal an einem der Peroxidsauerstoffatome gebunden wird, gleichzeitig mit der Lösung der Peroxidbrücke^[1].

Das Stannylnradikal ist im Gegensatz zu anderen Radikalen nucleophil. Sein Angriff an der Peroxidbrücke wird erleichtert oder überhaupt ermöglicht, wenn durch elektronensaugende Gruppen dort ein Elektronenmangel erzeugt wird. Dies ließ sich an unsymmetrischen Acylperoxiden (1) bestätigen ($X = z.B. CN, NO_2, Cl, H, OCH_3, OC_2H_5$). Je positiver



eines der beiden Brückensauerstoff-Atome ist, desto mehr wird es vom angreifenden Stannylnradikal bevorzugt. Die Reaktionsgeschwindigkeiten werden in verdünnter benzolischer Lösung gemessen, alle entstehenden Reaktionsprodukte qualitativ und quantitativ erfaßt.

Bei Versuchen mit Trialkylzinn-deuterid konnten Nebenreaktionen aufgeklärt werden, z.B. die Spaltung von C-Sn-Bindungen durch Acyloxy-Radikale, ferner die Spaltung von C-H-Bindungen.

Die unsymmetrischen Peroxide (1) wurden aus den Peroxoaten und einem aliphatischen Carbonsäurechlorid ($R = z.B. CH_3, C_2H_5$) mit guter Ausbeute dargestellt.

[*] Prof. Dr. W. P. Neumann, Dipl.-Chem. K. Rübsamen, cand. rer. nat. Ra. Sommer und cand. rer. nat. U. Frommer
Institut für Organische Chemie der Universität
6300 Gießen, Ludwigstraße 21

[1] W. P. Neumann u. K. Rübsamen, Chem. Ber. 100, 1621 (1967); dort weitere Literatur.

Chemische Affinitäts- und Strukturbeziehungen zwischen Protein- und anorganischen Komponenten bei biogenen Mineralisationen

Von H. Newesely[*]

Durch mikromorphologische, analytische und strukturelle Untersuchungen mehrerer Arbeitsgruppen sind die Reaktionen bei der Calcifizierung biologischer Hartsubstanzen für die Mineralphase und für die Proteinkomponenten der Hartgewebe weitgehend geklärt.

Es wurden Beziehungen zwischen Kristallmorphologie – im elektronenmikroskopischen Bereich – und Strukturtyp der schwerlöslichen Calciumphosphate sowie der Einfluß von Begleitkationen (F, Mg) auf die Reaktionsmechanismen erkannt (Beispiel: Umwandlung Octacalciumphosphat/Apatit; Whitlockit).

Die Anlagerung des Kristallanteils an die Proteinmatrix wird sodann durch metrische Ähnlichkeit in den Elementardimensionen (geometrischer Faktor, Orientierungseigenschaften) sowie durch Affinitätsbeziehungen der Komponenten (energetischer Faktor, H-Brücken-Bindungen $>CO-NH\cdots O(F)$) erläutert.

Wir stellten Substitutionsreihen im Calciumphosphatsystem ($Ca_5(PO_4)_3OH$, $Ca_4H(PO_4)_3 \cdot 2 H_2O$, $CaHPO_4 \cdot 2 H_2O$ sowie Modellversuche an natürlichem Material) her und untersuchten die Substanzen durch Röntgen- und Elektronenbeugung sowie spektroskopisch^[1]. Bei Zahnschmelz – keratin-ähnliche Matrix, Apatitkristalle – ergeben sich nahezu an Epitaxie-Beziehungen heranreichende Analogien der Gitterparameter.

[*] Priv.-Doz. Dr. H. Newesely
Forschungsgruppe für Mikromorphologie im
Fritz-Haber-Institut
1 Berlin 33, Faradayweg 16

[1] H. Newesely, Forsch. u. Fortschr., im Druck.