

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 ¹³¹gTe; 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

