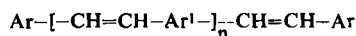


Alle Polymeren wurden röntgenographisch auf ihre kristallinen Anteile und außerdem auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Hierbei ergaben sich klare Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur, der Kristallinität und der elektrischen Leitfähigkeit; z. B. leiten Polymere mit *p*-Phenyl-Einheiten den elektrischen Strom weniger gut als die Polymeren, deren *p*-Phenyl- durch 2,5-Thienyl-Einheiten ersetzt sind.

Als Modellsubstanzen wurden Oligomere der allgemeinen Formel



Ar = Phenyl oder 2-Thienyl; Ar¹ = *p*-Phenyl oder 2,5-Thienyl

mit $n = 1, 2, 3$ und 5 synthetisiert und bezüglich ihrer spektralen, röntgenographischen und elektrischen Eigenschaften mit den entsprechenden Polymeren verglichen.

[*] Dr. G. Koßmehl, Dipl.-Chem. M. Härtel und Prof. Dr. G. Manecke
Institut für Organische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Thielallee 63/67

Schnelle Hydridverflüchtigung von Arsen, Antimon, Selen und Tellur aus Spaltproduktgemischen

Von J.-V. Kratz (Vortr.), H. Folger und G. Herrmann^[*]

Mit der Radioindikatormethode wurden systematisch die Bedingungen zur Verflüchtigung von Arsen, Antimon, Selen und Tellur als Hydride aus Spaltproduktlösungen untersucht. Die Hydridabtrennungen verlaufen am schnellsten bei Einwurf von 1.6 g Zinkpulver in 2 ml konzentrierte Salzsäure mit Trägermengen um 10^{-4} mmol. Dabei werden Ausbeuten von 75–90% für alle vier Hydridbildner in einer Sekunde erreicht. Die Dekontaminationsfaktoren für nichtflüchtige Spaltprodukte sind größer als 10^3 . Zur Untersuchung kurzlebiger Spaltprodukte wurde der Versuchsablauf voll automatisiert und mit dem schnellen Rohrpostsystem am Triga-Reaktor verbunden^[1]. Das Hydridgemisch wird an flüssigen oder festen Adsorptionsmitteln getrennt; Arsen- und Antimonfraktion können bereits zwei Sekunden nach Bestrahlungsende gezählt werden, Selen- und Tellurfraktion nach fünf Sekunden.

Durch Neutronenmessungen wurden neue verzögerte Neutronenstrahler in der Selen- und Tellurfraktion nachgewiesen^[2]: Aus Selenabtrennungen nach schrittweise vergrößerter Wartezeit nach Bestrahlungsende konnten aus den Anfangsaktivitäten der Bromtöchter die Halbwertszeiten von ^{87}Se und ^{88}Se zu 5.9 ± 0.2 s bzw. 1.7 ± 0.5 s ermittelt werden. Beide Isotope sind selbst schwache Neutronenstrahler mit Neutronenausbeuten von 0.35 ± 0.12 bzw. 0.32 ± 0.16 Neutronen/ 10^4 Spaltungen. Direkte und indirekte Neutronenmessungen an der Tellurfraktion ergeben für ^{136}Te und ^{137}Te Halbwertszeiten von 20 ± 1 s bzw. 3.5 ± 0.5 s und Neutronenausbeuten von ≈ 1.2 bzw. ≈ 0.7 n/ 10^4 Spaltungen.

Die schnellen Trennungen gestatteten es erstmals, γ -Spektren von kurzlebigen Isotopen der Hydridbildner aufzunehmen. Mit Ge(Li)-Halbleiterdetektoren konnten bisher neben bekannten Linien von $^{132-133}\text{Sb}$, $^{81-84}\text{Se}$, $^{131-134}\text{Te}$ und deren Folgeprodukten γ -Linien von $^{11-13}\text{s-}^{134}\text{Sb}$, $^{33.7-85}\text{s-}^{85}\text{Se}$, $^{16.7-86}\text{s-}^{86}\text{Se}$, $^{16.6-135}\text{s-}^{135}\text{Te}$, $^{20.9-136}\text{s-}^{136}\text{Te}$ und $^{3.5-137}\text{s-}^{137}\text{Te}$ zugeordnet werden. Halbwertszeiten und Massenzuordnung werden in einigen Fällen durch die Nachbildung bekannter Linien der Folgeprodukte gestützt, z. B. 1565 keV (^{86}Br) mit ≈ 16.1 s, 1313 und 1321 keV (^{136}J) mit ≈ 21.6 s.

[*] Dipl.-Chem. J.-V. Kratz, Dipl.-Chem. H. Folger und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Friedrich-v.-Pfeiffer-Weg 14

[1] H. Folger, J.-V. Kratz u. G. Herrmann, Radiochem. radioanalyt. Letters 1, Nr. 3, 185 (1969).

[2] H.-D. Schüssler, H. Ahrens, H. Folger, H. Franz, W. Grimm, G. Herrmann, J.-V. Kratz u. K.-L. Kratz, 2nd Symp. Physics and Chemistry of Fission, I. A. E. A. Wien, Beitrag SM-122/22, Juli 1969.

Schnelle Abtrennung von Spalthalogenen durch Rückstoß-Reaktion mit Methan

Von K.-L. Kratz (Vortr.) und G. Herrmann^[*]

Die rückstoßinduzierte Bildung flüchtiger Methylhalogenide bei Abbremsung der Spaltprodukte in Methan wurde zur Abtrennung der Halogene in der Gasphase benutzt. Die als nichtflüchtige Aerosole vorliegenden übrigen Spaltprodukte können elektrostatisch oder durch Membranfilter quantitativ zurückgehalten werden.

Zur Bestimmung kurzlebiger Jod- und Brom-Isotope wurde der Versuchsablauf voll automatisiert. Polyäthylen-Kapseln, die ein Uran-Target und CH_4 als Bremsgas enthalten, werden mit einem schnellen Rohrpostsystem am Mainzer Triga-Reaktor nach Pulsbestrahlung mit Druckluft zur Trennvorrichtung geschossen. Durch zwei Hohlnadeln wird das Spaltprodukt-Gas-Gemisch mit N_2 oder CH_4 als Trägergas aus der Bestrahlungskapsel herausgespült (Strömungsgeschwindigkeit ca. 27 l/min) und zur chemischen Abtrennung durch mehrere hintereinandergeschaltete Adsorptionsgefäße gepreßt, die anschließend zu den Meßpositionen transportiert werden. Im günstigsten Fall vergehen 0.5 s bis zum Meßbeginn; d. h. es lassen sich Isotope mit Halbwertszeiten bis zu 0.2 s bestimmen.

Um die Selektivität der Abtrennung zu testen, wurden durch Vergleich von Halbleiterspektren ungetrennter und getrennter Proben die Anteile an Se, Sb und Te, die ähnlich den Halogenen mit CH_4 oder H_2 flüchtige Verbindungen bilden und den Aerosolfilter passieren können, zu maximal 1–3% bestimmt.

Um die Halogene möglichst frei von Edelgasen und deren Folgeprodukten zu erhalten, die zum Teil selbst Neutronenstrahler sind, werden neutrale Adsorbentien wie Sterchamol und Silicagel mit einigen Gewichtsprozent AgNO_3 , AgCl , KJ , KBrO_3 oder stark basischen Aminen verwendet.

Zur weiteren Trennung der Halogene werden Jod- und Brom-Fälle mit verschiedenen Adsorbentien gefüllt und die unterschiedlichen Siedepunkte von Methyljodid (42.3°C) und -bromid (4.5°C) ausgenutzt. Im ersten, mit Sterchamol/ AgNO_3 gefüllten und auf 80°C aufgeheizten Adsorptionsgefäß wird die Jodverbindung zurückgehalten, das leichter flüchtige Methylbromid befindet sich bevorzugt in der mit Silicagel/ AgCl beschickten zweiten Falle.

Durch gleichzeitige Messung der Neutronen-Abfallkurven wurden die Halbwertszeiten und die Beiträge zu den einzelnen Perioden der Isotope $^{87-91}\text{Br}$ und $^{137-141}\text{J}$ bestimmt.

[*] Dipl.-Chem. K.-L. Kratz und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Friedrich-v.-Pfeiffer-Weg 14

Alkylierungen mit tertiären Oxonium-Salzen

Von R. Kreher (Vortr.), H. Hennige, G. Vogt und A. Bauer^[*]

Die von H. Meerwein^[1,2] in die präparative organische Chemie eingeführten Trialkyloxonium-tetrafluoroborate zeigen trotz ihrer großen chemischen Reaktivität eine erstaunlich hohe Selektivität.

3-Aryl-isoindolin-1-one werden von Trialkyloxonium-tetrafluoroboraten am Sauerstoff der cyclischen Säureamidgruppierung zu den 1-Alkoxy-3-aryl-isoindoleninium-tetrafluoroboraten alkyliert. Durch Deprotonierung entstehen daraus 1-Alkoxy-3-aryl-isoindolenine, die als Tautomere der bislang unbekannten 1-Alkoxy-3-aryl-isoindole Aufmerksamkeit verdienen.