

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

Am 21. November 1955 veranstaltete das Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz ein Festkolloquium zu Ehren seines Direktors, Prof. Dr. J. Matlauch, dem anlässlich seines 60. Geburtstages das ihm gewidmete Festheft der Zeitschrift für Naturforschung durch Prof. K. Clusius, Zürich, überreicht wurde.

Aus den Vorträgen:

K. CLUSIUS, Zürich: *Über die präparative Abtrennung des seltenen Neon-Isotopes ^{21}Ne im Trennrohr.*

Das seltene Isotop ^{21}Ne besitzt für die allgemeine Kernsystematik Bedeutung; seine Reindarstellung wurde für Hyperfeinstrukturuntersuchungen notwendig. Die Herstellung des ^{21}Ne ist jedoch mit großen Schwierigkeiten verbunden, da das ^{21}Ne -Isotop sehr selten ist (Häufigkeit 0,28 % im natürl. Isotopengemisch) und ein Dreistoffsystem vorliegt ($^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}/^{22}\text{Ne}$), dessen Verhalten im Trennrohr unübersichtlich ist. Der Vortr. konnte jedoch zeigen, daß es mit Hilfe eines Kunstgriffes gelingt, in einer mehrstufigen Trennrohranlage > 99,6proz. ^{21}Ne herzustellen. Dies geschieht in der Weise, daß man zunächst auf die Mitte eines Trennrohrs das natürliche Isotopengemisch gibt und die an den Enden resultierenden angereicherten bzw. abgereicherten Gase weiteren Trennröhren zuführt. In der ersten Stufe erhält man am Ende eines Trennrohrs ein Gemisch I aus 99,95 % ^{20}Ne und 0,05 % ^{21}Ne , das auf ^{20}Ne weiterverarbeitet werden kann. Am anderen Ende fällt ein Gemisch II mit 54 % ^{20}Ne , 1,1 % ^{21}Ne und 45 % ^{22}Ne an. Dieses Gemisch II gibt man auf die Mitte eines zweiten Trennrohrs, das am einen Ende ein > 98proz. ^{22}Ne , am andern Ende ein Gemisch III mit 95 % ^{22}Ne und 4–5 % ^{21}Ne liefert. Das > 98proz. ^{22}Ne läßt sich noch weiter anreichern und liefert zwei Fraktionen mit 99,8 % ^{22}Ne (IV) bzw. 96,8 % ^{20}Ne , 2 % ^{21}Ne und 2 % ^{22}Ne (V). Die Fraktion V wird zum Eingangssystem zurückgeführt. Das Gemisch III gibt man abermals auf die Mitte eines Trennrohrs und erhält wiederum zwei Fraktionen mit 11,6 % ^{20}Ne , 6,6 % ^{21}Ne und 81,8 % ^{22}Ne (V), sowie 99,7 % ^{22}Ne (VI). Die Fraktion (V) dient zur Reindarstellung von ^{21}Ne . Da das ^{21}Ne dazu tendiert, von der Mitte her nach den Enden des Trennrohrs hin durchzubrechen, schiebt man die Hilfsgase CHD_3 und CD_4 ein, deren Thermodiffusionskonstanten zwischen denjenigen von ^{20}Ne , ^{21}Ne und ^{22}Ne liegen, sofern man in einem bestimmten, nicht zu hohen Temperaturbereich arbeitet. Es gelingt auf diese Weise, in einem weiteren Trennrohr zunächst das ^{22}Ne völlig abzudrängen. Das an einem Ende dieses Trennrohrs anfallende $^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ -Gemisch, das noch die deuterierten Methane enthält, läßt sich von diesen letzteren mit Hilfe normaler gasanalytischer Methoden abtrennen. Man erhält dann ein Methan-freies $^{20}\text{Ne}/^{21}\text{Ne}$ -Gemisch, das als Zweistoffsystem sich relativ einfach verhält, und dessen Aufspaltung nunmehr an einem weiteren Trennrohr gelingt und zu einem 99,6proz. ^{21}Ne führt, das in präparativen Mengen gewonnen werden kann. Der Verlauf der Trennungen wurde anschaulich an Hand von Kurven demonstriert. Die beobachteten Trennfaktoren haben folgende Werte: ^{20}Ne :200, ^{21}Ne :96500, ^{22}Ne :3450. [VB 745]

Deutsche Röntgengesellschaft

München, vom 17. bis 19. Oktober 1955

Aus dem Programm:

WILTRAUT ILSE, Frankfurt/M.: *Verwendung des kurzlebigen Yttrium-90, der Tochtersubstanz des Strontium-90, als starker β -Strahler.*

Die starke β -Strahlung von ^{90}Sr -Präparaten, die von seiner Tochtersubstanz, ^{90}Y herrührt, kann man durch chemische Abtrennung des ^{90}Y von der Muttersubstanz ausnutzen. Dies scheint besonders zweckmäßig, weil sich Applikationsformen entwickeln lassen, die die gesamte Strahlung des ^{90}Y wirksam werden lassen und beweglich und individuell sind. Beim ^{90}Sr selbst ist ein geschlossener metallischer Applikator nicht zu vermeiden, und damit sind der Strahlung und Strahlungsdosierung Grenzen gesetzt. ^{90}Y kann zur Bestrahlung von Oberflächen und Körperhöhlen standardisiert werden und bietet außerdem die Möglichkeit einer interstitiellen Tumorthherapie.

H. MUTH, A. SCHRAUB und K. AURAND, Frankfurt-M.: *Zum normalen Radium-Gehalt des menschlichen Körpers (vorgetr. von H. Muth).*

Die natürliche Strahlenbelastung aller Lebewesen setzt sich zusammen aus einer äußeren (durch die kosmische Strahlung und die Umgebungsstrahlung) und einer inneren (durch im Organismus vorhandene radioaktive Substanzen bedingte) Strahlenbelastung.

Der Gehalt des menschlichen Körpers an Radium, als einem langlebigen α -Strahler, der sich bevorzugt im Knochen ablagert, besitzt besonderes Interesse. Krebs fand bei Messungen an Krematoriumsaschen für die Gesamtablagerung im menschlichen Körper $1\cdot 10^{-9}$ bis $4\cdot 10^{-8}$ g Ra. Hursh und Gates erhielten als Mittelwert $1,6\cdot 10^{-10}$ g. Sievert ermittelte pro Gesamtkörper Werte, die zwischen den vorgenannten Werten liegen. Der Mittelwert eigener vorläufiger Meßergebnisse ist $2,3\cdot 10^{-10}$ g Ra für den gesamten menschlichen Körper.

H. KÜNKEL, H. MASS und F. OBERHEUSER, Hamburg: *Versuche zur Dosimetrie von Röntgenstrahlen mittels Chloroform und Farbindikatoren.*

Unter der Einwirkung von Röntgenstrahlen wird aus HCCl_3 u. a. freie Salzsäure gebildet, deren Menge der absorbierten Energie proportional ist. Die Entwicklung eines radiochemischen Schwelendosimeters, bei welchem durch Farbumschlag einer Flüssigkeit die absorbierte Gesamtstrahlendosis angezeigt werden soll, gelingt mit Hilfe wäßriger Bromkresol-Lösung, überschichtet mit hochgereinigtem Chloroform. Bei $\text{pH} = 6,3$ schlägt die im alkalischen Bereich rote Farbe in Gelb um. Die Strahlenempfindlichkeit des Systems läßt sich durch das Verhältnis von Chloroform zu Farblösung einerseits und durch die Konzentration der Farblösung andererseits variieren. Kleinste Gesamtstrahlendosen können durch vorheriges Ansäuern der Indikatorlösung erfaßt werden.

Die Handhabung wird noch einfacher durch gleichzeitige Verwendung zweier verschiedener Farbstoffe, nämlich p-Nitrophenol und Kongorot. Der Umschlagbereich, der für die Wahl der beiden einzustellenden Dosissschwellen zur Verfügung steht, erstreckt sich von $\text{pH} = 4,7$ bis 5,2. Bei den verschiedenen Versuchen, bei denen die Farbumschläge eindeutig definiert und gut zu unterscheiden waren, wurde Trichloräthylen an Stelle von Chloroform benutzt. Es zeigte sich, daß nach den bisherigen Feststellungen die Stabilität der benutzten Lösungen gut war und über mehrere Wochen unverändert haltbar blieb. Zu den Versuchen wurden 200 kV-Röntgenstrahlen verwendet.

H. LANGENDORFF, Freiburg i. Br.: *Die Radio-Biologie in ihrer gegenwärtigen Bedeutung für die Medizin und die Naturwissenschaft.*

Eines der charakteristischsten Gebiete für die wechselseitigen Interessen scheint die Enzymforschung zu sein, die durch das Aufgreifen des Schutzproblems durch den Strahlenbiologen besonders gefördert wurde. Es zeigte sich, daß Enzyme der Substrat abbauenden Prozesse durch energiereiche Strahlen nur wenig geschädigt werden. Dagegen scheinen die mit dem Nucleinsäure-Stoffwechsel in Verbindung stehenden Enzymsysteme besonders strahlenempfindlich zu sein. Unter diesen ist wiederum besonders das System hervorzuheben, welches die Desoxy-ribonucleinsäure aus den Vorstufen synthetisiert, dessen Strahlenempfindlichkeit aus der Tatsache geschlossen werden kann, daß selbst ein strahlengeschädigter Organismus immer noch in der Lage ist, diese Vorstufen aufzubauen, nicht aber die Desoxy-ribonucleinsäure selbst. Die Anhäufung der Adenosintriphosphorsäure im bestrahlten Organismus zeigt, daß es nicht an der für die Bildung der Desoxy-ribonucleinsäure erforderlichen Energie mangelt, sondern daß eine Schädigung des fördernden Enzymsystemes vorliegen muß. Andererseits kann nicht ausgeschlossen werden, daß die Hemmung der Desoxy-ribonucleinsäure-Synthese auch durch eine Zerstörung bestimmter Strukturelemente von matrizenähnlichem Charakter bedingt ist.

R. JAEGER, Braunschweig: *Szintillationsspektrometrie von Röntgenstrahlung.*

Wenn einem Bremsspektrum ein merklicher Anteil von Eigenstrahlung überlagert ist, wie z. B. bei der in der Hauttherapie verwendeten Strahlung einer Röhre mit Beryllium-Fenster, ist zur Charakterisierung der Strahlenqualität die Kenntnis des gesamten Energiespektrums notwendig. Ein für praktische Zwecke geeignetes Szintillationsspektrometer wird beschrieben, bei dem die im Szintillationskristall durch Absorption der Photonenquanten entstehenden Lichtimpulse gezählt und je nach ihrer Quantenenergie elektronisch sortiert und registriert werden. Die Anordnung wird besonders für die Identifizierung von Isotopen und Isotopengemischen geeignet sein.

R. GLOCKER, Stuttgart: *Grundprobleme der heutigen Dosimetrie.*

Die Reichweiten der entstehenden Sekundärelektronen bei ultraharter Röntgenstrahlung und schnellen Elektronen ist so groß, daß ihre Dosimetrie allgemeine Grundprobleme aufwirft. Die Dosisseinheit „Röntgen“ ist so definiert, daß die durch eine ionisierende Strahlung gebildeten Ionenpaare im cm^3 Luft

am 8. Dezember 1955

W. SEELMANN-EGGEBERT, Mainz: Identifizierung neuer kurzlebiger Isotope des Technetiums, Rutheniums und Rhodiums.

gemessen werden. Dabei ist vorausgesetzt, daß es zur vollen Ausnützung der im bestrahlten Volumen erzeugten Korpuskular-emission kommt, eine Forderung, die nur dann erfüllt ist, wenn das Meßvolumen nicht kleiner ist als die Reichweite der Sekundärelektronen. Im normalen Röntgengebiet bis zu etwa 200–250 kV ist das erfüllt. Bei der Messung der γ -Strahlung des Radiums wird zur Erfüllung die Meßanordnung so gewählt, daß „Elektronengleichgewicht“ vorhanden ist. Ebensoviele Elektronenbahnen kommen aus einem luftäquivalenten Stoff von außen her als Bahnen der im Inneren entstandenen Elektronen, die nach außen hin austreten. Zur Messung und Definition der im Körpergewebe wirkenden Dosis müssen Meßanordnungen geschaffen werden, bei denen Strahlungswirkungen in festen oder flüssigen Stoffen untersucht werden, weil bei diesen die Größe der Reichweite der Sekundärelektronen ungefähr dieselbe ist wie in Gewebe. Hierfür wurden zwei Verfahren eingehender untersucht:

1.) Die Erregung von Fluoreszenzlicht in organischen Kristallen durch Röntgenstrahlen und schnelle Elektronen (Leuchtstoffdosimeter).

2.) Die Wirkung dieser Strahlen auf eine sehr verdünnte wäßrige Eisensulfat-Lösung.

Bei Dosismessungen an ultraharten Röntgenstrahlen ist, wie schon früher betont wurde, die Polarisationskorrektur (Fermi-Korrektur) des Elektronenbremsvermögens zu berücksichtigen. Durch Vergleichsmessungen mit einer flachen Ionisationskammer und einem luftäquivalenten Leuchtstoff wird die Größe der Korrektur für Elektronenstrahlen von 3–15 MeV experimentell ermittelt.

Vortr. schlägt die Schaffung einer universellen Dosisseinheit vor, wobei er betont, daß eine Strahlungswirkung in einem festen oder flüssigen Stoff hierfür besser geeignet ist als die Ionisation der Luft. Die chemische Zusammensetzung des Wassers ist der der biologischen Gewebe ähnlich und scheint zur Realisierung der Dosisseinheit besonders geeignet. [VB 743]

Die neuen Isotope wurden durch Beschließung stabiler Kerne im Cyclotron gewonnen. Neue Isotope des Rh erhielt man bei folgenden Prozessen: Pd (n ; p), Pd (d ; α), Ag (n ; α), beim β -Zerfall des Ru und bei der Uran-Spaltung. Aus einer Lösung der bestrahlten Substanz fällt man nach Zugabe von Ru und Ag das Rh als $K_3Rh(NO_2)_3$. Auf diese Weise wurden folgende neue Isotope gefunden: ^{102m}Rh (Halbwertszeit 24d), ^{106m}Rh (117 ± 3 min), ^{108}Rh (18 ± 2 sec), ^{109}Rh (5 ± 1 min) und ^{110}Rh (6 ± 1 sec). ^{102}Rh und ^{106}Rh sind Isomere zu bereits bekannten Kernen. Sie wurden sichergestellt durch die Spektren der γ -Strahlung ihrer in angeregtem Zustand entstehenden Zerfallsprodukte. ^{109}Rh findet sich unter den Uran-Spaltungsprodukten.

Ru entsteht nach Pd (n ; α) und bei der Uran-Spaltung. Es kann nach Oxydation leicht durch eine Wasserdampfdestillation des RuO_4 abgetrennt werden. Neu gefunden wurden ^{107}Ru ($4,5$ min) und ^{108}Ru (4 min). Weiterhin wurde sichergestellt, daß es kein schwereres Isotop als ^{108}Ru geben kann, dessen Halbwertszeit größer ist als 1 Minute.

Te entsteht bei folgenden Prozessen: Ru (n ; p), Ru (d ; α), beim β -Zerfall des Mo und bei der Uran-Spaltung. Zur Isolierung wird Rhenium zugesetzt und bei Anwesenheit von Weinsäure mit Tetraphenylarsoniumchlorid gefällt. Man fand folgende Isotope: ^{102}Te (5 ± 1 sec), ^{103}Te ($3,8 \pm 0,2$ sec), ^{104}Te (18 ± 1 min) und ^{105}Te (10 ± 2 min). Zur Identifizierung des ^{103}Te trennte man aus der Mutterlösung alle 5 min dessen Zerfallsprodukt Ru ab und bestimmte dessen Aktivität.

Es gibt kein Molybdän-Isotop schwerer als ^{102}Mo , dessen Halbwertszeit größer als 1 min ist. [VB 748]

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie

Jahrestagung vom 6.–8. Oktober 1955 in Karlsruhe*)

E. TERRES, Karlsruhe: Zur Kenntnis der adiabatischen Zündtemperaturen und der Oxydationsgeschwindigkeiten von Kohlenwasserstoffen verschiedener chemischer Struktur in Mischung mit Luft bzw. Sauerstoff.

Die referierten Untersuchungen sind ein Beitrag zur Klärung der Ursachen des „Klopfens“ bei der Verbrennung von Kohlenwasserstoffgemischen in Vergaser- und Dieselmotoren. Zwei Anschauungen stehen sich gegenüber: Der Motoren-Konstrukteur unterstellt eine adiabatische Sekundärzündung im unverbrannten Zylinderinhalt und damit eine höhere Zündtemperatur der (Klopf-festeren) Isoparaffine. Nach chemischer und chemisch-physikalischer Auffassung ist das Klopfen die Folge von Kettenreaktionen.

Von Kohlenwasserstoffen aus den Siedebereichen der Motorenbenzine und der Dieseldieselkraftstoffe mit verschiedenen Molekulargewichten und verschiedener Struktur wurden bestimmt: a) die adiabatischen Zündtemperaturen; b) die Reaktionsgeschwindigkeiten mit Sauerstoff bei langsamer Oxydation zwischen 150 und 300 °C; c) die Verbrennungsgeschwindigkeiten von paraffinischen und aromatischen Kohlenwasserstoffen in Abhängigkeit von Anfangsdruck und -temperatur in Mischung mit Luft. Es zeigte sich, daß keine wesentlichen Unterschiede in den adiabatischen Zündtemperaturen von n - und i -Paraffinen bestehen und deshalb adiabatische Sekundärzündungen nicht die Ursache des Klopfens sein können, sondern unterschiedliche Oxydations- bzw. Verbrennungsgeschwindigkeiten. Die Oxydationsgeschwindigkeit paraffinischer Kohlenwasserstoffe bezogen auf Pentan = 1 steigt mit zunehmender Länge der C-Kette stark an, bei hochklopfesten Isoparaffinen ist sie sehr klein. Niedrige Oxydationsgeschwindigkeiten sind also die Voraussetzung für gute Klopf-festigkeit. Der Zündverzöger erreicht bei n -Decan ein Maximum und fällt dann bis zu einem Grenzwert ab.

Es wurde ferner gefunden, daß eine Verbrennungsgeschwindigkeit von 25 m/sec nicht überschritten werden darf, wenn Klopfen bei Vergaserkraftstoffen vermieden werden soll. Bei Dieseldieselkraftstoffen geht das Klopfen auf eine andere Ursache zurück. Die Verbrennungsgeschwindigkeiten bei Kraftstoffmischungen mit Luft hängen vom Mischungsverhältnis ab. Homogene Gemische haben normale, übersättigte Mischungen (im Brennstoffnebel-Luft-Gebiet) wesentlich höhere Verbrennungsgeschwindigkeiten („harte“ Verbrennung). Im Dieselmotor finden sich beide Zustände nebeneinander vor.

*) Referate von Vorträgen vorwiegend technischen Inhaltes erscheinen in der Chemie-Ingenieur-Technik.

Die Entwicklungstendenz beim Vergasermotor neigt zu immer höheren Kompressionsverhältnissen und bedeutet Annäherung an die Verhältnisse im Dieselmotor. Sie ist bereits an der Grenze maximaler Klopfestigkeit der besten verfügbaren Kraftstoffkomponenten (synthetische Isoparaffine, Benzol und Alkylbenzole) angelangt und wird deshalb konstruktive Lösungen im Motorenbau suchen müssen, um von der Kraftstoffzusammensetzung unabhängiger zu werden.

Gg. R. SCHULTZE, J. MOOS und D. KASTNER, Hannover: Über die chemische Zusammensetzung des Ozokerits.

Als Ausgangsmaterial diente galizischer Rohozokerit. Dieser wurde durch Vakuumdestillation in mehrere Fraktionen sowie Rückstand zerlegt und diese mittels Infrarot-Spektroskopie untersucht. Obwohl Cracken vermieden wurde, fanden sich Olefine in den Fraktionen bis 230 °C (760 Torr). Neben verschiedenen Kohlenwasserstoff-Gruppen fanden sich in den höhersiedenden Fraktionen auch geringe Mengen an Alkoholen und Estern, in verschiedenen Fraktionen wurden spektroskopisch NH_2 -, CO -, $-OH$ $P-O-C$ - und $P=O$ -Banden nachgewiesen.

G. SPENGLER, München: Über Quecksilber-Anlagerungsverbindungen der Olefine und deren möglichen Einsatz zur Olefin-Abtrennung.

Anschließend an frühere Arbeiten¹⁾ wurden die Reaktionsgeschwindigkeiten von Olefinen mit $Hg(II)$ -acetat in Methanol untersucht. Als Regel wurde gefunden, daß sich die Geschwindigkeiten bei unverzweigten 1-, 2- und 3-Olefinen wie etwa 100:10:1 verhalten. Von Einfluß ist die der Doppelbindung benachbarte Iso-Verzweigung. Sofern der dritte Reaktionspartner ein frei verfügbares Wasserstoff-Atom enthält, reagieren alle $Hg(II)$ -Salze mit den Olefinen. Es wurden etwa 200 Anlagerungsverbindungen hergestellt und untersucht. Auf Grund der Resultate wurde es möglich aus Test- und technischen Kohlenwasserstoffgemischen Olefine durch Kristallisation, Adsorption oder Destillation abzutrennen und sogar cis-trans-Isomeren-Gemische zu zerlegen. Abschließend wurde über die kontinuierliche Trennung eines Propan-Propylen-Gemisches (Crackgas) berichtet.

K. SCHARPENBERG, Mülheim-Ruhr: Über Kohlenoxyd-Reaktionen.

H. Hopf hatte bereits früher Kohlenoxyd mittels Aluminiumchlorid als Katalysator in C_4 - und C_5 -Paraffin-Kohlenwasserstoffe unter Bildung von Ketonen eingeführt. Dem Vortr. ist es gelungen

¹⁾ Vgl. Öl u. Kohle 40, 660 [1944] u. diese Ztschr. 61, 308 [1949].