

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 Beschießung stabiler Kerne im Cyclotron gewonnen. Neue Isotope des Rh erhielt man bei folgenden Prozessen: Pd (n ; pn), Pd (d ; αn), 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 ; pn), Ru (d ; αn), 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].

gen Kohlenoxyd mittels Aluminiumchlorid/Chlorwasserstoff bzw. Methylaluminiumchlorid auch in Isohexane bei großem Überschuß an Chlorwasserstoff einzubauen und zwar unter einem Druck von 100 atm bereits bei Raumtemperatur. Beide Methylpentane ergeben dabei isomere Heptanone. Bei 80–100 atm und 100 °C wurden aus C₃- bis C₅-Paraffinen mit Methylchlorid und Methylaluminiumchlorid höhere Ketone, so z. B. aus Propan außer Aceton Methylbutanon, Dimethylbutanon, 2-Methylpentanon-4, und 2,2-Dimethylhexanon-3 gefunden. Auch Olefine, wie Propen lassen sich unter schonenden Bedingungen (tiefe Temperatur, etwa –10 °C und hohe Verdünnung) mit Kohlenoxyd durch Verwendung von Aluminiumchlorid/Chlorwasserstoff-Katalysator umsetzen, und zwar bei äquimolekularen Mengen zu Carbonsäurechloriden (in Form der Aluminiumchlorid-Komplexverbindungen), die zu Iso- und α-Methylbuttersäure gespalten werden können.

Bei Molverhältnissen von Olefin:Aluminiumchlorid:Chlorwasserstoff wie 2:1:1 erhält man β-Chlorketone.

J. D. WALDRON, Manchester: *Die Anwendung des Massenspektrometers bei der Analyse organischer Verbindungen.*

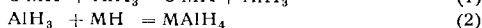
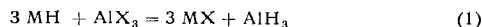
Vortr. berichtete über Anwendungsmöglichkeiten des Massenspektrometers bei festen, flüssigen und gasförmigen Kohlenwasserstoffen, Sauerstoff-Verbindungen und Polymeren. Die Analysengenauigkeit beträgt 0,5 Mol-% oder 10 % der Substanzkonzentration. Verunreinigungen können günstigenfalls bis zu 0,01 % herunter festgestellt werden.

H. KOCH, Mülheim/Ruhr: *Carbonsäure-Synthese aus Olefinen und Kohlenoxyd²⁾*. [VB 740]

²⁾ Vgl. Brennstoff-Chem. 36, 321 [1955].

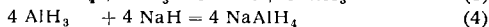
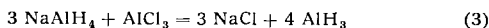
Rundschau

Die Darstellung von Na- und Ca-Aluminiumhydrid beschreiben A. E. Finholt und Mitarb. NaAlH₄ entsteht bei Reaktion von NaH mit AlBr₃ in Dimethyläther bei Raumtemperatur in befriedigender Reinheit, jedoch in zu niedriger Ausbeute und unter großen experimentellen Schwierigkeiten. Das Ca-Salz entsteht ähnlich, aber weniger rein, aus AlBr₃ und CaH₂ in Tetrahydrofuran als Ätherat. Die nach den Gleichungen 1 und 2 verlaufende Reaktion kann beschleunigt werden, indem man den Umsatz von Hydrid



(M = Metall, X = Halogen)

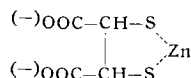
mit Aluminiumhalogenid entweder beschleunigt oder überhaupt vermeidet. Ersteres geschieht durch Zusatz geringer Mengen LiBr, wobei AlX₄(-) gebildet wird, welches mit MH rascher reagiert, bleibt aber trotzdem unbefriedigend. Die Umgehung von Gl. 1 gelingt nach Gl. 3 und 4.



Der Kreislauf wird mit AlH₃ gestartet. Nach beendeter Reaktion mit NaH wird AlH₃ eingetragen, filtriert, erneut NaH eingetragen usw. NaAlH₄ ist thermisch stabiler und etwas reaktionsträger als das entspr. Li-Salz, in das es leicht zu überführen ist. (J. inorg. nucl. Chem. 7, 317 [1955]). —Be. (Rd 724)

Chromatographische Trennungen auf Ionenaustauscherpapier beschreibt D. K. Hale. Er stellte das Papier her, indem er eine Aufschlammung von kolloidalem Austauschermaterial und aufs feinste zerrissenem Filterpapier durch ein Filtertuch filtrierte; nach dem Trocknen kann eine zusammenhängende Schicht Ionenaustauscherpapier vom Filtertuch abgehoben werden. An Anwendungsbeispielen werden beschrieben: Trennung Cu/Cd mit 1,2 n HCl als Eluens, und Pd/Nd mit 1 n Milchsäure-Ammoniumlactat von p_H 3,0 als Eluens, beide an Kationenaustauscherpapier, sowie Cl/Br/J mit 2 n NaNO₃ als Eluens und Co/Ni mit 8,1n HCl als Eluens an Anionenaustauscherpapier. (Chem. and Ind. 1955, 1147). —He. (Rd 730)

Die Bildung von Chelatringen mit zwei Schwefel-Atomen aus Zink und Dithio-weinsäure konnte von A. Agren und G. Schwarzenbach nachgewiesen werden. Bei verschiedenen p_H-Werten wurden in den Gleichgewichtsgemischen folgende Komplexe identifiziert: ZnD²⁻, ZnHD⁻, ZnH₂D, ZnD(OH)³⁻, Zn₂D, ZnD₂⁻ und ZnD₂OH²⁻ (Dithio-weinsäure ist mit H₄D bezeichnet, wobei H die aciden Wasserstoffe der Carboxyl- und Thiol-Gruppen bedeuten). Die Stabilitätskonstanten und die Strukturen dieser Verbindungen werden diskutiert. Für den sehr stabilen Komplex ZnD²⁻ wird z. B. folgende Struktur vorgeschlagen:



Die Verbindung ZnD²⁻ geht in alkalischer Lösung unter Aufnahme eines Hydroxyl-Ions in ZnD₂OH²⁻ über, wobei das Zink die Koordinationszahl 6 betätigt. (Helv. chim. Acta 38, 1920 [1955]). —Schm. (Rd 14)

Neuartige Isotopentrennmethode. Bestrahlt man Quecksilberdampf in Gegenwart von Wasser mit dem Licht einer Quecksilberdampfampe, die mit dem abzutrennenden Hg-Isotop gefüllt ist, so bildet sich das Quecksilberoxyd des betr. Isotops, welches

man laufend abtrennen kann. Enthält die Quecksilberdampfampe ¹⁹⁸Hg (aus Gold im Atomreaktor gewonnen), so sendet sie Licht von 2537 Å aus, welches von den 6 Hg-Isotopen nur das ¹⁹⁸Hg anregt und es mit Wasser ¹⁹⁸HgO bilden läßt. ¹⁹⁸Hg kann derart bis zu 60 % angereichert werden. (Baird Associates, B. H. Billings, A. P. 2713025 v. 27. 8. 1951/12. 7. 1955). —Bo. (Rd 8)

Eine Methode zur Ausschaltung der Störungen durch Ca bei flammenphotometrischen Bestimmungen schlägt J. Spector vor. Bei Gegenwart größerer Mengen Calcium, wie sie bei bodenkundlichen Untersuchungen oft auftreten, werden für K und Na zu hohe Werte gefunden. Der durch Ca verursachte Fehler kann durch Zusatz von Aluminium unterdrückt werden. Andererseits stört Al die flammenphotometrische Bestimmung von Calcium. (Analyt. Chemistry 27, 1452 [1955]). —He. (Rd 731)

Komplexe mit einer Oxy-cyclohexyl-Gruppe ergeben stabilere Komplexe als Komplexe mit einer Oxyäthyl-Gruppe. G. Andererg und G. Schwarzenbach untersuchten das Komplexbildungsvermögen von o-Oxy-cyclohexylimino-diessigsäure im Vergleich zu dem von β-Oxyäthylimino-diessigsäure und fanden, daß die Fe(III)-Komplexe des cyclischen Produktes stabiler sind, als diejenigen der Oxyäthyl-Verbindung. Durch den Cyclohexan-Ring werden die Ligand-Atome des Anions in eine für die Komplexbildung günstige Lage gebracht. Eine auffallend hohe Stabilität zeigten die Komplexe des Fe³⁺ mit β-Aminoäthylimino-diessigsäure, woraus zu ersehen ist, daß auch für das Fe³⁺ der basische Stickstoff der Amino-Gruppe ein besonders gutes Ligand-Atom ist. Die Unmöglichkeit, Amminokomplexe vom Fe³⁺ herzustellen, dürfte daher lediglich durch die schwere Löslichkeit des Fe(III)-hydroxyds verursacht sein. Dort, wo keine μ-Hydroxo-Brücken gebildet werden, wird auch von Fe³⁺ basischer Stickstoff leicht angelagert. (Helv. chim. Acta 38, 1940 [1955]). —Schm. (Rd 15)

Zwei Methoden zur Abtrennung von Plutonium aus Uran, das 1 Jahr mit langsamen Neutronen bestrahlt wurde und dann 3 Monate lagerte, beschreibt J. Rydberg. Zunächst werden unter Verwendung bekannter Gleichungen die Mengen sowie die zugehörigen β- und γ-Aktivitäten der entstandenen Zerfallsprodukte berechnet. Im vorliegenden Fall entstehen aus 20 g UO₃ 0,42·10⁻³ g ²³⁹Pu, die von 0,57·10⁻³ g anderen Zerfallsprodukten und 16,6 g U abzutrennen sind. Verfahren I: Die in HNO₃ gelöste Probe wird mit NaBiO₃ oxydiert (Pu(VI)) und anschließend Bi als Phosphat gefällt, wobei Pu und U in Lösung bleiben während andere Zerfallsprodukte weitgehend mitgerissen werden. Nach Reduktion des Pu(VI) mit N₂H₄ zu Pu(III) wird Bi zugesetzt und erneut BiPO₄ gefällt, das nun Pu(III) quantitativ mitreißt, daneben etwas U. Die Phosphate werden mit KOH-Lösung in die Hydroxyde übergeführt, die mit heißer konz. HNO₃ gelöst werden. Nun liegen Pu(IV) und U(VI) vor, von denen Pu(IV) mit benzolischer Lösung von Theonyltrifluoroacetone extrahiert wird. Ausbeute: Mehr als 60 % des vorhandenen Pu. Verfahren II: Nach Lösen der Probe in heißer konz. HNO₃ (Pu(IV) + U(VI)) wird die an HNO₃ 6 m Lösung über eine Silicagelsäule gegeben, wodurch Nb und Zr, die einen wesentlichen Anteil der β- und γ-Aktivität ausmachen, praktisch vollständig entfernt werden. Zum Eluat wird wenig Cu, La und Zr als Träger gegeben und dann mit H₂S ein großer Teil der unerwünschten Zerfallsprodukte gefällt. Das Filtrat wird abgedampft und mit heißer konz. HNO₃ behandelt (Pu(IV)). Bei anschließender Extraktion mit Theonyltrifluoroacetone-haltigem Benzol werden aus 1 m HNO₃ praktisch nur Pu(IV) und Zr(IV) extrahiert. Aus der organischen Phase kann Pu mit 10 m HNO₃ oder HClO₄ in die wässrige Phase überführt und so von Zr getrennt