

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  $\gamma$ -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 ( $n$ ;  $\beta$ ), Pd ( $d$ ;  $\alpha$ ), Ag ( $n$ ;  $\alpha$ ), beim  $\beta$ -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),  $^{106m}Rh$  ( $117 \pm 3$  min),  $^{108}Rh$  ( $18 \pm 2$  sec),  $^{109}Rh$  ( $5 \pm 1$  min) und  $^{110}Rh$  ( $6 \pm 1$  sec).  $^{102}Rh$  und  $^{106}Rh$  sind Isomere zu bereits bekannten Kernen. Sie wurden sichergestellt durch die Spektren der  $\gamma$ -Strahlung ihrer in angeregtem Zustand entstehenden Zerfallsprodukte.  $^{109}Rh$  findet sich unter den Uran-Spaltungsprodukten.

Ru entsteht nach Pd ( $n$ ;  $\alpha$ ) 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 ( $n$ ;  $\beta$ ), Ru ( $d$ ;  $\alpha$ ), beim  $\beta$ -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:  $^{102}Te$  ( $5 \pm 1$  sec),  $^{103}Te$  ( $3,8 \pm 0,2$  sec),  $^{104}Te$  ( $18 \pm 1$  min) und  $^{105}Te$  ( $10 \pm 2$  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 Arbeiten<sup>1)</sup> 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

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