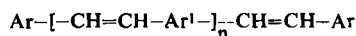


Alle Polymeren wurden röntgenographisch auf ihre kristallinen Anteile und außerdem auf ihre elektrische Leitfähigkeit untersucht. Hierbei ergaben sich klare Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur, der Kristallinität und der elektrischen Leitfähigkeit; z. B. leiten Polymere mit *p*-Phenyl-Einheiten 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; Ar<sup>1</sup> = *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<sup>[\*]</sup>

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<sup>[1]</sup>. 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<sup>[2]</sup>: Aus Selenabtrennungen nach schrittweise vergrößerter Wartezeit nach Bestrahlungsende konnten aus den Anfangsaktivitäten der Bromtöchter die Halbwertszeiten von  $^{87}\text{Se}$  und  $^{88}\text{Se}$  zu  $5.9 \pm 0.2$  s bzw.  $1.7 \pm 0.5$  s ermittelt werden. Beide Isotope sind selbst schwache Neutronenstrahler mit Neutronenausbeuten von  $0.35 \pm 0.12$  bzw.  $0.32 \pm 0.16$  Neutronen/ $10^4$  Spaltungen. Direkte und indirekte Neutronenmessungen an der Tellurfraktion ergeben für  $^{136}\text{Te}$  und  $^{137}\text{Te}$  Halbwertszeiten von  $20 \pm 1$  s bzw.  $3.5 \pm 0.5$  s und Neutronenausbeuten von  $\approx 1.2$  bzw.  $\approx 0.7$  n/ $10^4$  Spaltungen.

Die schnellen Trennungen gestatteten es erstmals,  $\gamma$ -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  $\gamma$ -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 ( $^{86}\text{Br}$ ) mit  $\approx 16.1$  s, 1313 und 1321 keV ( $^{136}\text{J}$ ) mit  $\approx 21.6$  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<sup>[\*]</sup>

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  $\text{CH}_4$  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  $\text{N}_2$  oder  $\text{CH}_4$  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  $\text{CH}_4$  oder  $\text{H}_2$  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  $\text{AgNO}_3$ ,  $\text{AgCl}$ ,  $\text{KJ}$ ,  $\text{KBrO}_3$  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 ( $42.3^\circ\text{C}$ ) und -bromid ( $4.5^\circ\text{C}$ ) ausgenutzt. Im ersten, mit Sterchamol/ $\text{AgNO}_3$  gefüllten und auf  $80^\circ\text{C}$  aufgeheizten Adsorptionsgefäß wird die Jodverbindung zurückgehalten, das leichter flüchtige Methylbromid befindet sich bevorzugt in der mit Silicagel/ $\text{AgCl}$  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<sup>[\*]</sup>

Die von H. Meerwein<sup>[1,2]</sup> 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.

Die am Stickstoff substituierten *N*-Alkyl-isoindolin-1-one reagieren mit tertiären Oxoniumsalzen gleichfalls unter *O*-Alkylierung zu 1-Alkoxy-*N*-alkyl-isoindoleninium-tetrafluoroboraten, die unabhängig davon auch aus 1-Alkoxy-isoindoleninen durch *N*-Alkylierung darstellbar sind. Durch Deprotonierung erhält man daraus die äußerst reaktiven 1-Alkoxy-*N*-alkyl-isoindole.

Die Alkylierung des 1,3-Dimethyl-6*H*-cyclohepta[*c*]pyrrol-6-ons erfolgt selektiv am Sauerstoff der vinylogenen Säureamidgruppierung. Aus den resultierenden Oxonium-Imonium-Salzen entstehen durch Deprotonierung 6-Alkoxy-1,3-dimethyl-2-aza-azulene, die auf diesem Weg einfach zugänglich sind.

Pyrazolin-5-one mit einer cyclischen Säurehydrazid-Gruppe werden ebenfalls am Sauerstoff der Carbonylfunktion alkyliert; daneben kann in Abhängigkeit von den Substituenten zunehmend *N*-Alkylierung beobachtet werden<sup>[3]</sup>. Bei acyclischen Säurehydraziden greift das Alkylierungsmittel bevorzugt am stärker basischen Stickstoffatom in  $\beta$ -Stellung an. Die isoelektronischen *N*-Alkoxy-benzanilide werden am Sauerstoff der Carbonylfunktion alkyliert. Die dabei resultierenden Oxonium-Imonium-Salze bilden bei der Hydrolyse den Benzoessäure-alkylester und überraschend Azobenzol.

In allen Fällen erweisen sich die Trialkyloxonium-tetrafluoroborate als vorzügliche Alkylierungsmittel für ambifunktionelle Verbindungen.

[\*] Doz. Dr. R. Kreher, Dipl.-Ing. H. Hennige, Dipl.-Ing. G. Vogt und Dipl.-Ing. A. Bauer  
Institut für Organische Chemie der Technischen Hochschule 61 Darmstadt, Schloßgartenstraße 2

[1] H. Meerwein in *Houben-Weyl-Müller*: Methoden der organischen Chemie. Bd. 6/3, Thieme, Stuttgart 1965, S. 325.

[2] Literatur-Zusammenstellung über tertiäre Oxonium-Salze und deren Verwendung s. Chem. Ber. 100, LXXX (1967), Lit.-Zit. 55 bis 70.

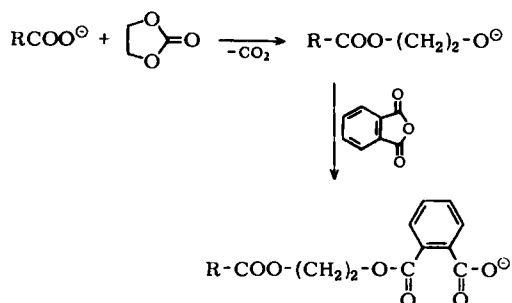
[3] E. Rieß, Teil der Staatsexamensarbeit, Technische Hochschule Darmstadt 1969.

## Polyreaktionen an Pigmentoberflächen

Von K. Hamann und R. Kroker (Votr.)[\*]

Die Wechselwirkungen zwischen Pigmenten und Bindemitteln wurden bisher durch Versuche der Adsorption und Desorption von niedermolekularen und makromolekularen Stoffen an Feststoffteilchen untersucht. In den letzten Jahren ist eine neue Arbeitsrichtung interessant geworden, die sich mit Polyreaktionen an Pigmentoberflächen befaßt. Das Ziel dieser Arbeiten besteht darin, Makromoleküle, in denen das Pigment eingebettet ist, möglichst fest an die Pigmentoberfläche zu binden wenn möglich durch gemeinsame kovalente Bindungen.

Ausführlich wird folgende Polyreaktion diskutiert: Eine anionisch verlaufende Copolymerisation von Äthylencarbonat und Phthalsäureanhydrid wird durch Na-Benzolat initiiert. Dabei werden die Initiator-moleküle als Endgruppen in die Polyesterketten eingebaut.



Ersetzt man das Na-Benzolat durch das Na-Salz eines Cu-Phthalocyaninmonocarbonsäure-Pigments, so werden bei der Polymerisation kovalente Bindungen zwischen Cu-Phthalocyanin und Polyesterketten gebildet.

Die Polymerisation wird in Substanz bei 200 °C durchgeführt. Als Reaktionsprodukte lassen sich neben oberflächenpräparierten Pigmenten lösliche, blaue Polyester isolieren. Zur Charakterisierung werden diese Produkte analytisch, thermogravimetrisch und IR-spektroskopisch untersucht.

Die oberflächenpräparierten Pigmente bestehen zu 15 bis 40% aus Polyester. Die löslichen, blauen Polymeren haben ein mittleres Molekulargewicht von 2000–4000 und enthalten bis zu 5% Cu-Phthalocyanin.

[\*] Prof. Dr. K. Hamann und Dr. R. Kroker  
Forschungsinstitut für Pigmente und Lacke e.V.  
7 Stuttgart N, Wiederholdstraße 10/1

## Optimale Bestrahlungsbedingungen für die Herstellung von Radionukliden mit dem Zyklotron

Von J. Lange (Votr.) und H. Münzel[\*]

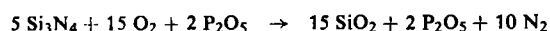
Bei der Herstellung von Radionukliden ist es zur optimalen Anwendung des Teilchenbeschleunigers erforderlich, die Anregungsfunktion der in Betracht kommenden Kernreaktion zu kennen. Da diese jedoch häufig nicht bekannt ist, muß man in vielen Fällen die Bestrahlungsbedingungen willkürlich festlegen. Es wurde deshalb untersucht, ob in solchen Fällen der Verlauf unbekannter Anregungsfunktionen unter Verwendung experimenteller Daten abgeschätzt werden kann. Es zeigte sich, daß der Einfluß der Ordnungszahl des Targetkerns auf Form, Lage und maximalen Wirkungsquerschnitt der Anregungsfunktionen qualitativ den theoretischen Erwartungen entspricht. Wir konnten ein Verfahren zur Abschätzung unbekannter Anregungsfunktionen ausarbeiten. Unter Verwendung abgeschätzter Anregungsfunktionen wurden für alle Elemente die Ausbeuten für die Bestrahlung dicker Targets berechnet.

[\*] Dr. J. Lange und Dr. H. Münzel  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe, Postfach 947

## Über die Reaktion zwischen Phosphorpentoxid und Siliciumnitrid

Von I. Fränz und W. Langheinrich (Votr.)[\*]

Glasiges Siliciumnitrid, erzeugt aus Silan und Ammoniak kommt bei der Herstellung von Halbleiterbauelementen nach der Planartechnik als diffusionshemmende Schicht in Frage. Bei der Diffusion von Phosphor wirkt dabei nach den technisch üblichen Verfahren bei Temperaturen um 1200 °C Phosphorpentoxid auf das Siliciumnitrid ein. Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Sauerstoff findet man nach der Reaktion im IR-Absorptionsspektrum neben der Absorption des Siliciumnitrids bei 900 cm<sup>-1</sup> die Absorption des Siliciumdioxids mit der intensiven Bande bei 1100 cm<sup>-1</sup> sowie die Absorption des Phosphorpentoxids, erkenntlich an der Bande bei 1335 cm<sup>-1</sup>. Die Bestimmung der Phosphorkonzentrationsprofile nach Bestrahlung der Proben im Reaktor zeigt, daß ein homogenes Phosphorglas entstanden ist, das auf 1 mol P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 7–8 mol SiO<sub>2</sub> enthält. Scheinbar reagiert also nur Siliciumnitrid mit dem Sauerstoff zu Siliciumdioxid, das dann mit Phosphorpentoxid ein Glas bildet:



Diese Reaktion verläuft etwa 100 mal schneller als die Reaktion in reinem Sauerstoff; dies deutet auf eine intermediäre Beteiligung des Phosphorpentoxids.