

Äther-Addukten) mit der für den Austausch einer Alkyl-gegen eine  $\text{RCOO}$ -Gruppe berechneten Menge an reiner Carbonsäure (Abspaltung von 1 mol Alkan). IR-, Raman- und  $^1\text{H-NMR}$ -Spektren zeigen, daß die ebenfalls achtgliedrigen Grundgerüste der dimeren Dialkylcarbonsäureverbindungen von Al, Ga und In mit den Ringsystemen der Dialkylsulfinate von Ga und In isoster sind.

Auch mit  $\text{COS}$  und  $\text{CS}_2$  gelingt die Spaltung der Metall-C-Bindung bei Trialkylaluminium, -gallium und -indium. Den hierbei entstehenden thermisch sehr empfindlichen und hygroskopischen Festkörpern kann aufgrund physikalischer Messungen eine den  $\text{SO}_2$ - und  $\text{CO}_2$ -„Einschiebungsverbindungen“ analoge Struktur zugesprochen werden.

[\*] Dr. J. Weidlein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
7 Stuttgart 1, Schellingstraße 26

[1] K. Ziegler, F. Krupp, K. Weyer u. W. Larbig, Liebigs Ann. Chem. 629, 251 (1960).

[2] J. Weidlein, Z. anorg. allg. Chem. 366, 22 (1969).

### Erfahrungen bei der Isolierung von $^{242}\text{Cm}$ im Kilocuriereich

Von H.-J. Born, G. Höhlein, D. Pabst, B. Schütz, S. Specht, H. Völler und W. Weinländer (Vortr.)[\*]

Es wurde ein Verfahren entwickelt und erprobt, mit dem  $^{242}\text{Cm}$  im Kilocuriemaßstab aus neutronenbestrahlten Americiumtargets abgetrennt werden kann. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, daß das Curium frei ist von Verunreinigungen, und daß das  $^{241}\text{Am}$  sowie die Plutoniumisotope quantitativ gewonnen werden. Nach dem Auflösen der Aluminium-Bestrahlungskapsel mit 8 N  $\text{NaOH}$  und anschließendem Abfiltrieren werden die Am-, Cm-, Pu- und Spaltproduktokide in 12 N  $\text{HCl}$  gelöst. Durch Zugabe von etwa 0.1 N  $\text{J}^-$  wird erreicht, daß das Pu nach dem Lösen dreiwertig vorliegt.

Die Lösung wird anschließend über einen Anionenaustauscher (AG 21 K) gepumpt, wobei Zr ( $K_d \approx 100$ ) und Nb ( $K_d > 10^4$ ) vollständig und Rb ( $K_d \approx 20-30$ ) teilweise adsorbiert werden. Die übrigen Ionen gehen ungehindert durch den Austauscher.

Nach anschließendem Verdünnen wird die gesamte Lösung auf einen Kationenaustauscher aufgegeben, wobei die einwertigen Ionen größtenteils bereits durchlaufen. Mit 1 N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  werden dann noch die restlichen einwertigen, die zweiwertigen und der Rest von Ru eluiert. Der Schwefelsäure sind Spuren von  $\text{NO}_2^-$  beigegeben, um das Plutonium in die vierwertige Stufe zu bringen. Mit 9 N  $\text{HCl}$  (20 % Methanol) erfolgt dann die Desorption von  $\text{Pu}^{IV}$ ,  $\text{Am}^{III}$ ,  $\text{Cm}^{III}$ , während die Lanthanoiden noch auf der Säule verbleiben. Das  $\text{Pu}^{IV}$  kann sofort mit einer zweiten Anionenaustauschersäule quantitativ aus der Lösung entfernt werden. Nach dem Einengen der Lösung wird ihre Säurestärke auf 1 N eingestellt und die Lösung, die im wesentlichen nur mehr Am und Cm neben Spuren Lanthanoiden enthält, auf eine Kationensäule gegeben, an der Am und Cm mit  $\alpha$ -Hydroxyisobuttersäure getrennt werden; dieser Schritt wurde bereits früher mit etwa 100 Ci  $^{242}\text{Cm}$  geprüft.

Das Trennverfahren wurde durch Vorversuche getestet und für die Trennungen der vorliegenden Substanzmengen optimiert. Die größte Schwierigkeit bereitet die Radiolyse der Lösungsmittel und der Ionenaustauscher. Da Kationenaustauscher durch eine Dosis von etwa 10 Wh/g Ionenaustauscher völlig zerstört werden, Anionenaustauscher bei einer weit geringeren Strahlenbelastung, ist darauf besondere Rücksicht zu nehmen. Schlimmer ist jedoch die Zersetzung der Lösungsmittel und die damit verbundene Bildung von Gasblasen, die besonders das Funktionieren der Anionenaustauscher beeinträchtigte. Beim Kationenaustauscher konnte das Problem durch Zugabe von Methanol weitgehend beherrscht werden.

Die gewonnene Cm-Fraktion wurde anschließend ins Oxid übergeführt. Dazu wurde das Cm erneut an einem Kationenaustauscher adsorbiert und das Austauscherbett bei etwa 800–1000 °C verascht. Das Cm fällt dabei in sehr sauberer Form als Oxid an; Ausbeute etwa 90 %.

[\*] Prof. Dr. H.-J. Born, Dr. G. Höhlein, Dipl.-Ing. D. Pabst, Dipl.-Ing. B. Schütz, Dipl.-Chem. S. Specht, Dipl.-Chem. H. Völler und Dipl.-Phys. W. Weinländer  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München  
8046 Garching bei München

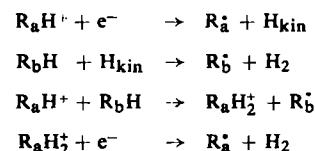
### ESR-Untersuchungen zum Mechanismus der Polystyrol-Radiolyse

Von J. Wilske (Vortr.) und H. Heusinger [\*]

In Polystyrol wurde die Bildung von Radikalen und Radikalpaaren bei Einwirkung ionisierender Strahlung in Abhängigkeit von der Temperatur untersucht.

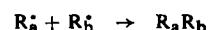
Es konnte gezeigt werden, daß die in Polystyrol gebildeten Radikalpaare nicht aus zufällig in enger räumlicher Nachbarschaft entstandenen Radikalen zusammengesetzt sind, sondern daß die beiden Radikale fast gleichzeitig als Folge desselben primären Absorptionsaktes entstehen. Der mittlere Abstand dieser Radikale liegt bei etwa 20 Å; er bleibt bei wachsender Dosis annähernd konstant.

Für die Bildung dieser Radikalpaare kommen folgende, von Voevodskii<sup>[1]</sup> und Libby<sup>[2]</sup> vorgeschlagene Reaktionen in Betracht:



Im ersten Fall entstehen die eng benachbarten Radikale  $\text{R}_a^+$  und  $\text{R}_b^+$  durch die Reaktion eines „heißen“ Wasserstoffatoms, im zweiten Fall durch eine Ionen-Molekül-Reaktion.

Beim Erwärmen von Polystyrol auf 20 °C rekombinieren die Radikalpaare nach einer Reaktion erster Ordnung. Es wird angenommen, daß dabei Kettenvernetzung eintritt:



Durch Zusatz von Pyren wird bei –196 °C die Bildung von Radikalen und von Radikalpaaren nicht beeinflußt. Auch nach Erwärmen von Polystyrol auf 20 °C bleibt die Radikal-Konzentration unabhängig vom Pyrengehalt der Probe; die Rekombination der Radikalpaare wird von Pyren ebenfalls nicht beeinflußt.

Bei Bestrahlung bei 20 °C geht die Radikalbildung bei 3 % Pyren im Polystyrol um den Faktor 10 zurück, während die Bildung von Kettenvernetzungen unabhängig vom Pyrengehalt ist.

Diese Ergebnisse lassen sich nur deuten, wenn man für die Radikalbildung bei hohen und tiefen Temperaturen zwei verschiedene Mechanismen annimmt: Bei hohen Temperaturen (20 °C) bilden sich die Radikale vorwiegend über angeregte Zustände des Polystyrols (Energieübertragung auf Pyren möglich), bei tiefer Temperatur über ionisierte Zustände.

[\*] Dr. J. Wilske und Dr. H. Heusinger  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] V. V. Voevodskii u. Yu. N. Molin, Radiation Res. 17, 366 (1962).

[2] W. F. Libby, J. chem. Physics 35, 1714 (1961).