

Chlorisotopenaustausch bei organischen Verbindungen, I

Flüssigkeitsszintillationstechnik und Flüssigkeitszählrohr zur Aktivitätsbestimmung organischer Chlorverbindungen-(^{36}Cl)

Klaus KIRCHHOFF, Friedrich BOBERG und
Georg Richard SCHULTZE

Aus dem Institut für Erdölforschung Hannover.

Eingegangen am 16 August 1966.

SUMMARY

Comparative studies were made on the activities of hexachloropropene-(^{36}Cl) and trichloroacrylicacid-(^{36}Cl) by two measurement procedures : (a) a glass-walled Geiger-Müller counting tube which had a glass jacket of 10 ml capacity to hold the solution around the sensitive portion of the tube, and (b) a liquid-scintillation apparatus equipped with two multipliers in coincidence and a 2-channel impulse analyser. The relative error was found to be $\pm 0.9\%$ for the G-M-counter and $\pm 0.6\%$ for the liquid-scintillation-counter, respectively. Corrections were made to include the influence of selfabsorption of the substance and the resolving time for the measurements with the G-M-counter. In liquid-scintillation-technique, quenching was eliminated by experimental calibration. It was shown experimentally that for ^{36}Cl and hexachloropropene, heptachloropropane, trichloroacrylicacid, ethyleneglycol, methanol, tetrachloromethane or tetrachloroethylene the effect of quenching can be compensated by variation of gain; but the effect of quenching from 4,5-dichloro-1,2-dithiole-3-one cannot be compensated. The influence of fluctuations of current supply from the mains as well as of variations of volume and weight of the test samples were investigated.

ZUSAMMENFASSUNG

Es werden vergleichende Untersuchungen zur Aktivitätsbestimmung bei Hexachlorpropen-(^{36}Cl) und Trichloracrylsäure-(^{36}Cl)

mitgeteilt. Die Messungen erfolgen im Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohr mit Zählgerät und mit einem Zweikanalflüssigkeitszintillationsgerät. Die relativen Messfehler betragen $\pm 0,9\%$ beim Flüssigkeitszählrohr und $\pm 0,6\%$ beim Flüssigkeitsszintillationsgerät. Für die Zählrohrmessung werden Eigenabsorption der Substanz und Totzeit mit Hilfe empirischer Korrekturen eliminiert.

Für Messungen mittels Flüssigkeitsszintillationsgerät wird der Löscheffekt empirisch eingeeicht. Für ³⁶Cl ist die Wirkung des Löscheffektes von Hexachlorpropen, Heptachlorpropan, Trichloracrylsäure, Äthylenglykol, Methylalkohol, Tetrachlorkohlenstoff und Tetrachloräthylen durch Verstärkungserhöhung zu kompensieren, wie experimentell gezeigt wird.

Der Löscheffekt vom 4,5-Dichlor-1,2-dithia-cyclopentenon-(3) kann aber nicht kompensiert werden. Die Wirkung von Netzspannungsschwankungen, Füllhöhenänderungen und Einwaagefehlern wird untersucht.

1. EINLEITUNG.

Für Austauschuntersuchungen mit Chlorolefinen-(³⁶Cl) (1, 2) waren Aktivitäten mit einer mittleren relativen Streuung der Einzelmessung von $\pm 1\%$ zu bestimmen. Angaben zum Chlorisotopenaustausch bringen Lit. (3-33).

2. MEßVERFAHREN.

2.1. Allgemeines:

Prinzipiell sind zwei Verfahren zu diskutieren :

a) Die chlorhaltige Substanz wird zerstört und das Halogen des Ausgangs- und Folgeproduktes in die gleiche Verbindung überführt.

Aktives Chlor ist als festes Ag*Cl (⁹⁻¹³) oder Hg₂*Cl₂ (¹⁴⁻¹⁷) bestimmt worden. Ag*Cl wurde auch in ammoniakalischer Lösung im Flüssigkeitszählrohr gemessen (^{9, 16}). Nach Überführung des organisch gebundenen *Chlors in H*Cl wurde dieses dem Zählgas des Methandurchflußzählers beigemischt (^{22, 28}).

Diese Methoden vermeiden bei größeren Substanzmengen systematische Fehler, die durch unterschiedliche Absorption der markierten organischen Substanzen bedingt sind. Fehler durch unterschiedliche Eigenabsorption der anorganischen Folgeprodukte sind aber zu berücksichtigen (z.B. Unterschiede der Korngröße und Schichtdicke bei festem Ag*Cl oder Hg₂*Cl₂, Dichteunterschiede bei NH₃-Lösungen verschiedener Konzentration).

b) Die Aktivität der markierten organischen Chlorverbindung wird direkt in Lösung bestimmt.

Zur Aktivitätsbestimmung nach a) oder b) sind Geiger-Müller-Flüssigkeitszählrohre (^{9, 18-23, 29}), Endfesterzählrohre (^{12, 13, 15, 24-25}) oder Methandurchflußzähler (^{16, 26, 27}) benutzt worden.

Uns erschien hier die Flüssigkeits-Szintillationstechnik zur Aktivitätsbestimmung von ³⁶Cl-markierten organischen Verbindungen besonders geeignet. Wir haben unter diesen Gesichtspunkten vergleichende Untersuchungen mit Flüssigkeitszählrohren durchgeführt.

Zelvenski und Shalygin (²⁹) geben eine Arbeitsvorschrift zur Aktivitätsbestimmung von ³⁶Cl-markierten Substanzen im Flüssigkeitszählrohr. Lit. (^{9, 11-13, 15, 16, 18, 22-26, 28, 33}) bringen Hinweise, bei Lit. (^{6, 10, 14, 19, 20, 27, 30-32}) fehlen nähere Angaben zur Meßtechnik. Die Eliminierung der systematischen Fehler (Selbstabsorption, Totzeit) wird bei Lit. (^{21, 24, 31, 33}) erwähnt.

2.2. Messung mit Flüssigkeitszählrohren :

2.2.1. Eigenabsorption.

Bei Relativmessungen kann die Eigenabsorption der radioaktiven Substanz bei großem Lösungsmittelüberschuß vernachlässigt werden. Zum Studium der Eigenabsorption haben wir Lösungen von Hexachlorpropen-(³⁶Cl) und Trichloracrylsäure-(³⁶Cl) in den in Tab. 1 angegebenen Lösungsmitteln in verschiedenen Konzentrationen gemessen. Die Kurven der spezifischen

TABELLE 1. Molaktivität von 3 Trichloracrylsäuren-(³⁶Cl) (I, II, III) in verschiedenen Lösungsmitteln, gemessen mit jeweils 1/512 Mol Trichloracrylsäure/Mol Lösungsmittel.

Lösungsmittel	Trichloracrylsäure			Verh.	d ₄ ²⁰
	I	II	III		
1	2	3	4	5	6
Toluol	5,28.10 ⁶	10,34.10 ⁶	9,03.10 ⁶	1,00	0,867 ^{34a}
Benzol	5,19	10,46	7,62	0,94	0,879 ^{34b}
Wasser	4,03	8,82	7,46	0,82	0,998 ^{34c}
Tetrachlorkohlenstoff	3,47	6,78	5,83	0,65	1,594 ^{34d}
Hexachlorpropen	3,06	6,03	5,22	0,53	1,756

Nutzraten (Imp./Min.g) über molarer Konzentration biegen bei geringen Konzentrationen in die Horizontale ein, wenn die spezifische Nutzrate unabhängig von der Molkonzentration geworden ist. Ein Beispiel zeigt Abb. 1, wobei darauf verwiesen sei, daß die Aktivitäten von Hexachlorpropen-(³⁶Cl) und Trichloracrylsäure-(³⁶Cl) unterschiedlich sind.

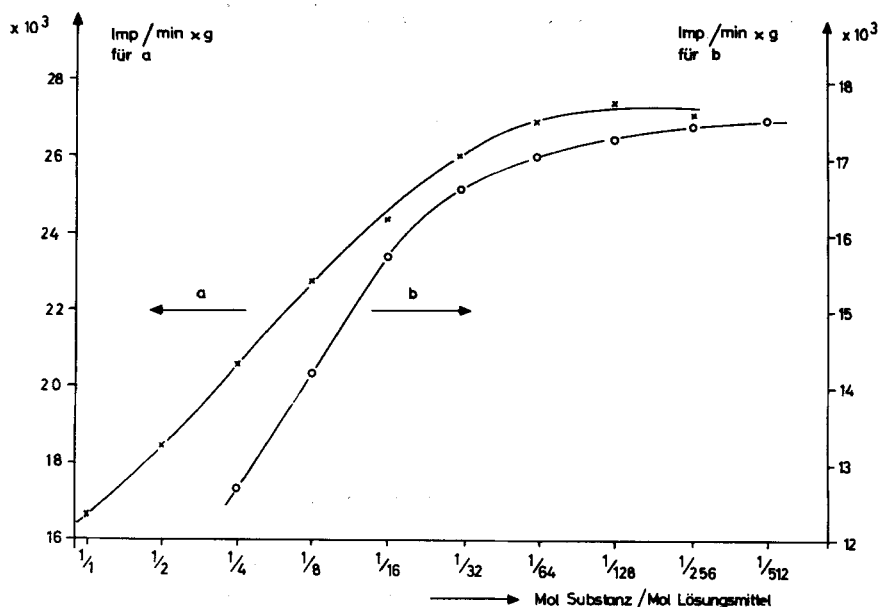


ABB. 1. Nutzrate bei verschiedenen Konzentrationen im Flüssigkeitszählrohr : a) Hexachlorpropen, b) Trichloracrylsäure, in Benzol.

2.2.2. Absorption durch das Lösungsmittel.

Die von 3 Trichloracrylsäuren (unterschiedliche Aktivitäten) in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmten Molraten* sind in Tab. 1 zusammengestellt (Spalte 2-4).

Spalte 5 gibt die Verhältnisse der Mittelwerte, bezogen auf Toluol = 1. Die zur gewählten Konzentration — 1/512 Mol Trichloracrylsäure pro Mol Lösungsmittel — gehörenden spezifischen Nutzraten liegen im horizontalen Teil der Kurven (entsprechend Abb. 1).

Erwartungsgemäß laufen Absorption und Dichte parallel (vergl. Spalte 5 und 6). Die Faktoren aus Spalte 5 erlauben den Vergleich von Aktivitäten, die in verschiedenen Lösungsmitteln bestimmt worden sind. Im gleichen Lösungsmittel bestimmte Aktivitäten können direkt verglichen werden.

* Molrate = spez. Nutzrate × Molmasse.

2.2.3. Korrektur der Totzeit.

Die Korrekturkurve in Abb. 2 ist wie folgt ermittelt worden. Man bestimmte die Nutzraten gesättigter Na^*Cl -Lösungen, die durch Mischen gewogener Mengen aktiver und inaktiver gesättigter Kochsalzlösungen hergestellt worden sind. Für die geringste Aktivität (ca. 60 Imp/min) wird die Totzeit vernachlässigt. Aus diesem Wert und den Einwaagen werden die anderen Werte errechnet.

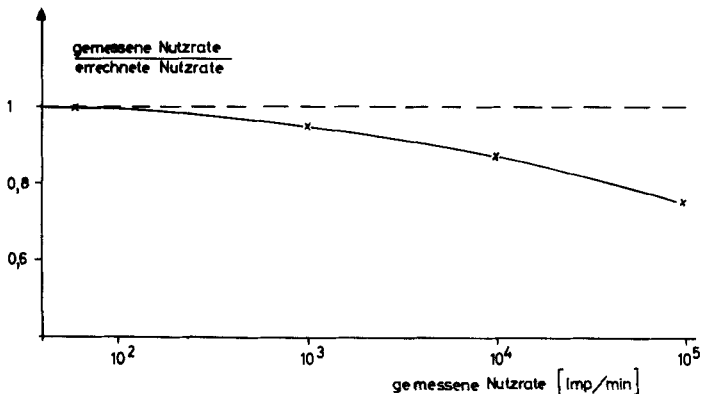


ABB. 2. Totzeit-Korrektur.

Da Eigenabsorption (abhängig von der Geometrie des Zählrohres) und Totzeit für jedes Zählrohr verschieden sind, haben wir die beschriebenen Prüfungen an jedem Zählrohr ausgeführt.

2.2.4. Durchführung der Messung.

Unsere Meßanordnung besteht aus Zählrohren der Type FHZ 44 und dem Zählgerät FH 90 in Verbindung mit dem Drucker FH 449 (Geräte der Firma Friesecke und Hoepfner, Erlangen-Bruck).

Von 15 ml Lösung der radioaktiven Substanz werden 10 ml in das Zählrohr einpipettiert und gewogen. Man bestimmt zehnmal die Zeit für 10^4 Impulse mit der radioaktiven Lösung (Zählrate) und mit destilliertem Wasser (Nullrate). Die Konzentration wird so gewählt, daß die eingewogene Lösung eine spez. Nutzrate gibt, die im horizontalen Teil der Kurve nach Abb. 1 liegt.

2.3. Messung mit dem Flüssigkeitsszintillationsgerät.

Wir haben mit einem Tri-Carb-Szintillationsspektrometer, Typ 314 E der Firma Packard, mit zwei in Koinzidenz geschalteten Fotomultipliern gemessen. Das zugehörige Zählgerät enthält zwei sechsdekadige elektronische Zähler. Zu jedem Zähler gehören zwei beliebig einstellbare Diskriminatoren.

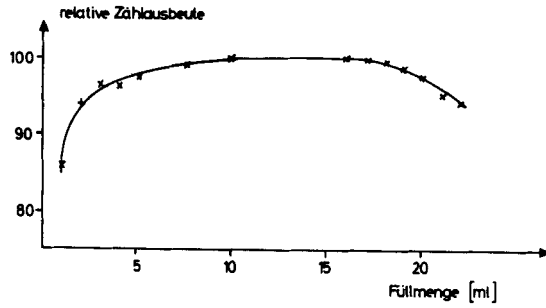


ABB. 3. Einfluß der Füllmenge auf die Zählausbeute.

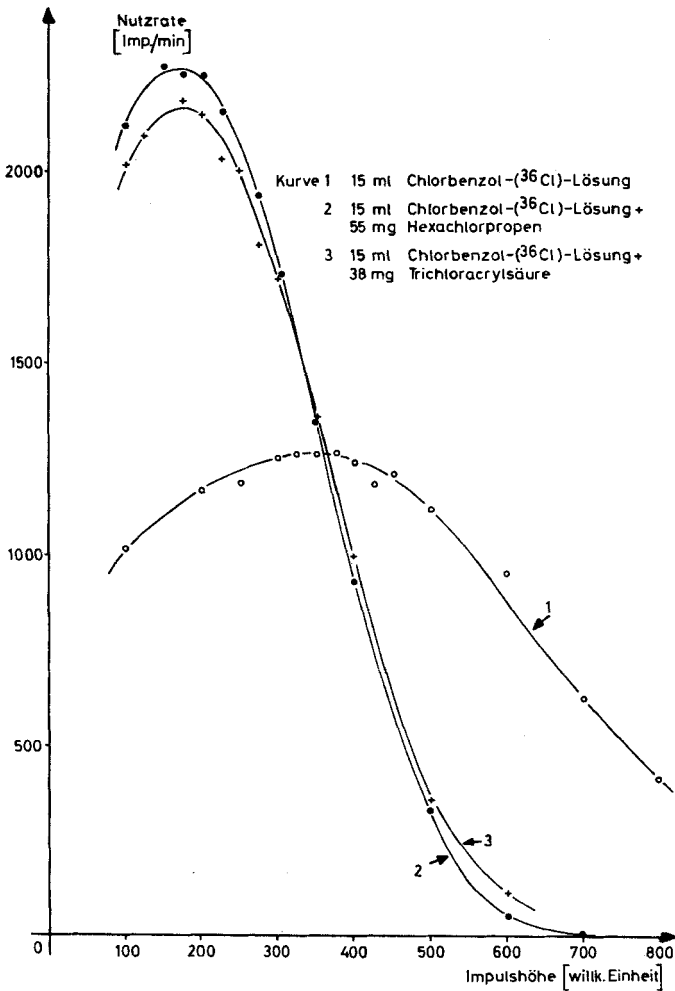


ABB. 4. Impulshöhenverteilung von ³⁶Cl bei Zusatz von Substanzen mit Löscheffekt.

2.3.1. Einfluß der Füllhöhe.

Abb. 3 zeigt die relative Zählausbeute über der Füllmenge. Zur Messung sind 0,2 g Chlorbenzol- ^{36}Cl mit ca. 10 nC stufenweise mit Szintillatorlösung (vergl. 2.3.2.) aufgefüllt worden. Nach Abb. 3 wählten wir 15 ml als einheitliche Füllmenge für alle Proben.

2.3.2. Löschung.

Bei unseren Untersuchungen mit ^{36}Cl sind Löscheffekte bei der Flüssigkeitsszintillation zu berücksichtigen. Das zeigt Abb. 4 mit der Verschiebung des Energiespektrums von ^{36}Cl durch Hexachlorpropen und Trichloracrylsäure. Eine Methode für die Korrektur von Löscheffekten ist die Änderung der Verstärkung bis zu einem vorgegebenen Kanalverhältnis $(^{35}, ^{36})$.

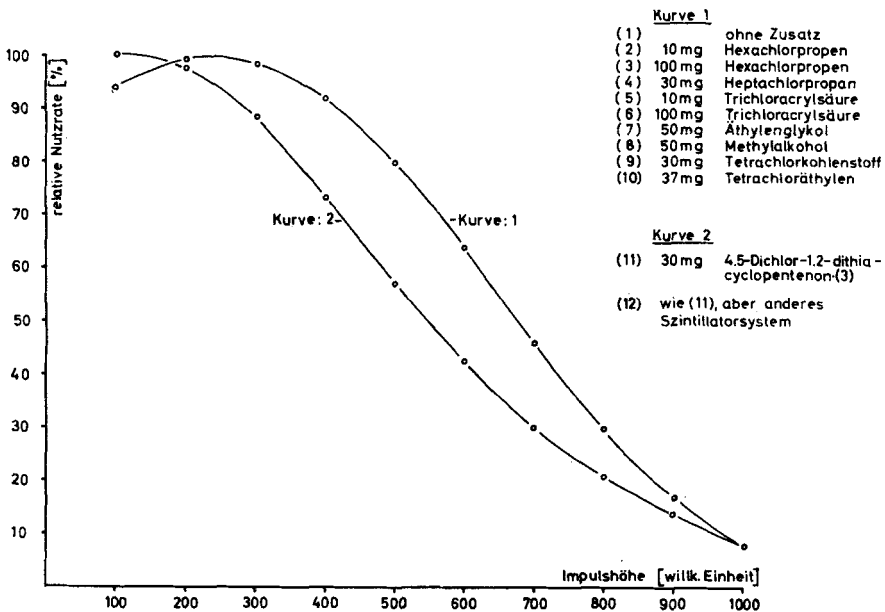


ABB. 5. Kompensierte Impulshöhenverteilung von ^{36}Cl bei Proben mit und ohne Zusatz von Substanzen mit Löscheffekt.

Wir definieren als Kanalverhältnis : Nutzrate im « unteren Kanal » dividiert durch Nutzrate im « oberen Kanal ». Dabei hat der « untere Kanal » die niedrigeren Diskriminatorschwellen ($A < C$, $B < D$ am Packardgerät).

Die Möglichkeit zur Kompensation der Löschwirkung verschiedener Substanzen ist studiert worden. Neben Verbindungen, die uns speziell für Untersuchungen zum Chloraustausch interessierten, kamen andere Substanzen zum Einsatz. Die Mengen sind willkürlich variiert worden. Die Impulshöhen-

verteilung wurde ausgemessen, nachdem über die Verstärkung (Multiplierspannung) für alle Proben dasselbe Kanalverhältnis (10 : 1) bei vorgegebener Kanallage (A = 1, B = 7, C = 7, D = 10 am Packardgerät) eingestellt worden war. Das Kanalverhältnis 10 : 1 läßt bei der gewählten Diskriminator-einstellung Löscheffekte leicht erkennen.

Abb. 5 bringt die Ergebnisse. Die Meßpunkte der Proben 2-10 fallen alle auf Kurve 1, die mit einer Probe ohne Zusatz und auch mit dem ³⁶Cl-Standard von Packard erhalten worden ist. Die einfache Methode zur Berücksichtigung von Löscheffekten ist also für die Substanzen 2-10 beim verwendeten Szintillatorsystem brauchbar. Sie kann aber nicht generell, ohne vorherige Prüfung, benutzt werden. Das zeigt Kurve 2 mit 4,5-Dichlor-1.2-dithia-cyclopentenon-(3), die bei gleicher Arbeitsweise beachtlich von Kurve 1 abweicht; hier muß also eine spezielle Eichkurve aufgenommen werden, um zu vergleichbaren Ergebnissen zu gelangen. Für Kurve 2 fallen die Meßpunkte von Proben mit 2 verschiedenen Szintillatorsystemen zusammen.

Zur Aufnahme der Kurven in Abbildung 4 und 5 kamen folgende Lösungen zur Anwendung :

- a) 5,00 g PPO + 0,30 g POPOP werden mit Toluol auf 1 000 ml aufgefüllt.
- b) 5,00 g PPO + 0,30 g POPOP werden in 330 ml 96-proz. Alkohol gelöst und mit Toluol auf 1 000 ml aufgefüllt.
- c) 1,25 mg Chlorbenzol-(³⁶Cl) von ca. 3,8 µC werden mit Toluol auf 100 g Lösung aufgefüllt.
- d) 0,30 g Lösung c) werden in 50 ml Lösung a) gelöst.
- e) 0,30 g Lösung c) werden in 50 ml Lösung b) gelöst.

Kurven in Abbildung 4.

Es werden 3 gleiche Probegefäße benutzt. Gefäß 1 bleibt ohne Zusatz. In Gefäß 2 werden 55 mg Hexachlorpropen, in Gefäß 3 38 mg Trichloracrylsäure eingewogen. Man gibt auf der Waage in alle Gefäße gleiche Gewichtsmengen Lösung d) (auf 1 mg genau), indem jeweils ca. 15 ml aus der Pipette zugetropft werden.

Bei festgehaltener Multiplierspannung erhält man die Meßpunkte mit einem 50 Einheiten breiten Fenster.

Kurven in Abbildung 5.

Probe (1) sind 15 ml Lösung e).

Probe (2)-(11) : Man wägt die in Abb. 5 angegebenen Mengen in Probegläsern auf 0,1 mg genau ein und gibt je 15 ml Lösung e) aus der Pipette zu.

Probe (12) : wie Probe (2)-(11), aber mit Lösung d) anstelle von Lösung e).

Bei Diskriminator-einstellung A = 1, B = 7, C = 7, D = 10 wird über die Multiplierspannung für jede Probe das Kanalverhältnis 10 : 1 eingestellt. Bei nun festgehaltener Multiplierspannung erhält man die Meßpunkte mit einem 50 Einheiten breiten Fenster (Diskriminator-einstellung B : narrow, 500).

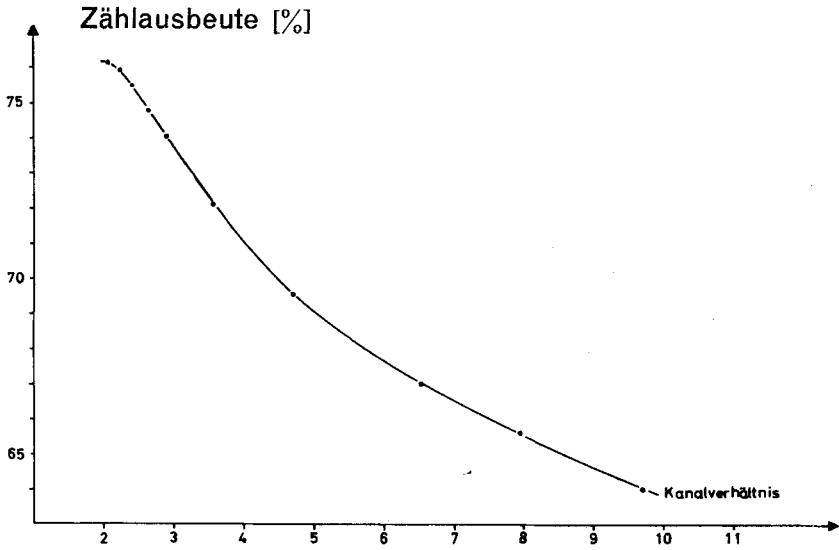


ABB. 6. Eichkurve.

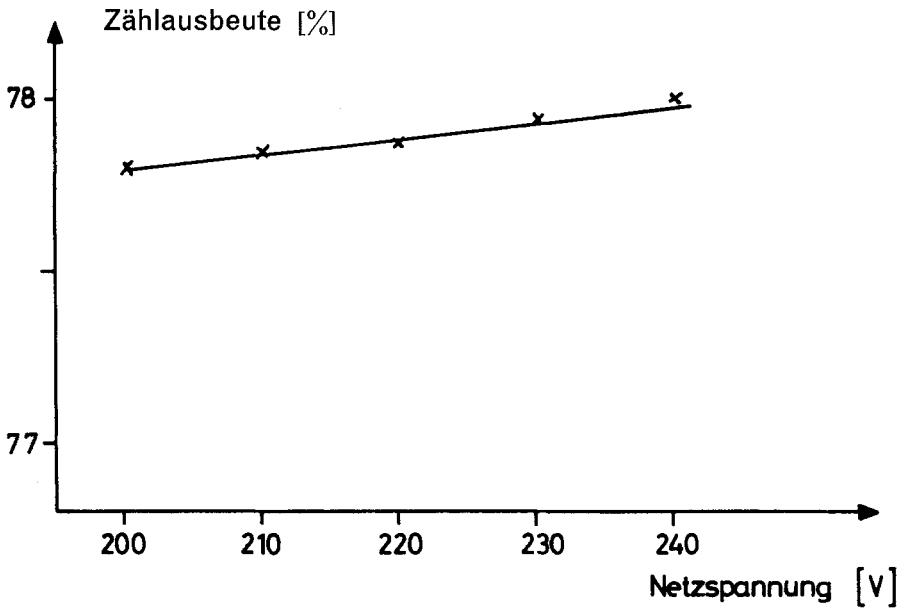


ABB. 7. Einfluß der Netzspannung auf die Zählausbeute.

In Abb. 5 sind die relativen Nutzraten aufgetragen (größte Nutzrate = 100 gesetzt).

2.3.3. Eichung.

Wir bestimmen die Zählausbeute als Funktion des Kanalverhältnisses. Die verwendete Eichprobe ist eine abgeschmolzene Ampulle, die folgende Lösung enthält : 15 ml Szintillatorlösung *b*) (vergl. 2.3.2) + 0,5 Chlorbenzol-³⁶Cl (18 nC) + 30 mg Hexachlorpropen. Bei Diskriminatoreinstellung $A = 1$, $B = 7$, $C = 3$, $D = 10$ wird durch Variation der Multiplierspannung das Kanalverhältnis von 2 : 1 bis 10 : 1 verändert. Die Zählausbeute im unteren Kanal wird jeweils bestimmt. Abb. 6 zeigt die Eichkurve. Dieses Eichverfahren ist hier zulässig, da nach Abb. 5 die Löschwirkung des Hexachlorpropens kompensierbar ist.

Bei den zu Kurve 1 in Abb. 5 genannten Substanzen-(³⁶Cl) ist die Beziehung zwischen Zählausbeute und Kanalverhältnis nur durch die Einstellung der Diskriminatoren bestimmt. Bei Änderung der Diskriminatoreinstellung oder bei Änderung der Verstärkung eines Zählkanals muß neu geeicht werden.

Bei Substanzen, die nicht Kurve 1 in Abb. 5 gehorchen, haben wir 7 Proben mit 5-50 mg Zusatz hergestellt. Für die mittlere Probe mit 30 mg wird über die Multiplierspannung ein Kanalverhältnis zwischen 3 und 4 eingestellt. Bei dieser Multiplierspannung wird für alle Proben die Zählausbeute im unteren Kanal und das Kanalverhältnis bestimmt. Die Eichkurve stellt wieder die Zählausbeute über dem Kanalverhältnis dar.

2.3.4. Einfluß von Netzspannungsschwankungen.

Abb. 7 zeigt, daß bei unseren Gerät Netzspannungsschwankungen um $\pm 10\%$ die Zählausbeute nur um $\pm 0,1\%$ ändern.

2.3.5. Durchführung der Messung.

1) Man prüft, ob die zu untersuchende Substanz die Impulshöhenverteilung von ³⁶Cl ändert (vergl. 2.3.2, Abb. 5).

2) Es werden 25-30 mg Substanz in ein Probenglas gegeben, auf $\pm 0,1$ mg genau gewogen und dann mit 15 ml Szintillatorlösung versetzt (Pipette). Nach Temperaturengleich zählt man zehnmal die Nutzrate von ca. $3 \cdot 10^4$ Impulsen im oberen Kanal (Diskriminatoreinstellung wie bei Eichung).

a) Der Löscheffekt ist über die Multiplierspannung kompensierbar. Die Multiplierspannung wird so gewählt, daß sich ein Kanalverhältnis von ca. 3 : 1 bis 4 : 1 ergibt. Dann beträgt die Nutzrate im unteren Kanal ca. 10^5 Impulse.

b) Der Löscheffekt ist über die Multiplierspannung nicht kompensierbar. Bei der zur Eichkurve für diese Substanz gehörenden Multiplierspannung

zählt man im oberen Kanal ca. 10^4 Impulse. Für die Auswertung wird die Nutzrate im unteren Kanal benutzt.

Die Mittelwerte der Nutzraten im unteren Kanal nach a) oder b) liefern nach der Methode des kleinsten quadratischen Fehlers den mittleren Fehler. Dadurch werden über die Zerfallsstatistik hinaus auch zufällige Störeinflüsse erfaßt. Die Mittelwerte der Nutzraten beider Kanäle ergeben das Kanalverhältnis; die zugehörige Zählausbeute wird der Eichkurve entnommen.

3. FEHLERABSCHÄTZUNG.

Beim Flüssigkeitszählrohr bestimmen wir zehnmal die Zeit für 10^4 Impulse (statistischer 66,7%-Fehler für 10^4 Imp. = $\pm 1,0\%$). Der mittlere Streufehler der Einzelmessung betrug bei uns $\pm 0,9\%$.

Bei der Flüssigkeitsszintillationstechnik bestimmen wir zehnmal die Zeit für 10^5 Impulse (statistischer 66,7%-Fehler für 10^5 Imp. = $\pm 0,3\%$). Der mittlere Streufehler der Einzelmessung betrug bei uns $0,6\%$. Die Hauptfehlerquelle ist die Einwaage.

Die Untersuchungen sind durch finanzielle Unterstützung des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung ermöglicht worden.

LITERATURVERZEICHNIS

1. BOBERG, F., KIRCHHOFF, K. und SCHULTZE, Gg. R. — (In Vorbereitung für diese Zeitschrift).
2. KIRCHHOFF, K. — Dissertation. Hannover, 1966.
3. BONNER, N. A. und WAHL, A. C. — Radioactivity Applied to Chemistry. John Wiley and Sons, Inc. New York, Chapman and Hall, London, 1958.
4. STRANKS, D. R. und WILKINS, R. G. — *Chem. Reviews*, **57** : 743-866 (1957).
5. ROGINSKI, S. S. — Theoretische Grundlagen der Isotopenchemie. VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1962.
6. HERBER, R. H. — *Selecta Chimica*, **17** : 34-48 (1958).
7. Lit. ⁽⁶⁾, Tabelle auf S. 280.
8. Lit. ⁽⁸⁾, S. 331-333.
9. FAIRBROTHER, F. — *J. chem. Soc. (London)*, **1937** : 503-506.
LIESER, K. H. und GÜTLICH, P. — *Ber. Bunsenges. phys. Chem.*, **67** : 445-450 (1963).
10. KOSKOWSKI, W., THOMAS, H. und FOWLER, R. D. — *J. Amer. chem. Soc.*, **63** : 2451-2453 (1941).
11. KOSKOWSKI, W. und FOWLER, R. D. — *J. Amer. chem. Soc.*, **64** : 850-852 (1942).
12. DESAI, K. K. und HALDAR, B. C. — *J. Indian chem. Soc.*, **41** : 116-118 (1964).
13. PEARCE, G. W. und KRAUSE, S. — *J. Amer. chem. Soc.*, **79** : 271-273 (1957).
14. HUSTON, J. L. — *J. inorg. nuclear Chem.*, **2** : 128-134 (1956).
15. DEWNS, J. J. und JOHNSON, R. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **77** : 2098-2102 (1955).
16. NELL, W. J. und KAHN, M. — *J. Amer. chem. Soc.*, **80** : 2111-2112 (1958).
17. WIGGLE, R. R. und NORRIS, T. H. — *Inorg. Chem.*, **3** : 539-541 (1964).
18. WALLACE, C. H. und WILLARD, J. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **72** : 5275-5281 (1950).
19. LONG, F. A. und OHLSON, A. R. — *J. Amer. chem. Soc.*, **58** : 2214-2215 (1936).
20. DODGEN, H. und TAUBE, H. — *J. Amer. chem. Soc.*, **71** : 2501-2504 (1949).
21. BITHER, T. A., STURTEVANT, J. M. und THOMAS, H. C. — *J. Amer. chem. Soc.*, **67** : 1562-1566 (1945).

22. BLAU, M., CARNALL, W. T. und WILLARD, J. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **74** : 5762-5763 (1952).
23. HOWALD R. A. und WILLARD J. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **78** : 6217-6220 (1956).
24. MASTERS, B. J., POTTER, N. D., ASHER, D. R. und NORRIS, T. H. — *J. Amer. chem. Soc.*, **78** : 4252-4255 (1956).
25. BECKER, W. E. und JOHNSON, R. E. — *J. Amer. chem. Soc.*, **79** : 5157-5159 (1957).
26. SCHULTE, J. W. — *J. Amer. chem. Soc.*, **79** : 4643-4648 (1957).
27. ELIAS, H., LIESER, K. H. und KOHLSCHÜTTER, H.W.— *Chem. Ber.*, **93** : 2125-2137 (1960).
28. RICHARDSON, R. L. und BENSON, S. W. — *J. Amer. chem. Soc.*, **73** : 5096-5099 (1951).
29. ZELVENSKI, J. D. und SHALYGIN, W. A. — *J. physik. Chem.*, **29** : 1706-1710 (1955).
30. LIESER, K. H. und ELIAS, H. — *Naturwissenschaften*, **46** : 143 (1959).
31. BANTYSH, A. N., ZELVENSKI, J. D. und SHALYGIN, W. A. — *J. physik. Chem.*, **36** : 57-62 (1962).
32. DOWNS, J. und JOHNSON, R. E. — *J. chem. Physics*, **22** : 143-144 (1954).
33. ELIAS, H., CHRIST, O. und ROSENBAUM, E. — *Chem. Ber.*, **98** : 2725-2737 (1965).
34. PERELMAN, W. I. — Taschenbuch der Chemie, Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin, 1956; a) S. 160; b) S. 126; c) S. 308; d) S. 158.
35. PENG, C. T. — *Atomlight*, **44**, März 1965. New England Nuclear Corp., Boston, Mass.
36. SCHÜTTE, H. R. — *Radioaktive Isotope in der organischen Chemie und Biochemie*. Verlag Chemie, Weinheim, 1966, S. 46.