

der Voraussetzung aus, daß für die Erzeugung harter Schauer der geometrische Kernquerschnitt maßgeblich ist, wodurch sie den zu erwartenden Wasserstoffbeitrag erheblich überschätzten.

So findet beispielsweise Mc Cusker⁷ beim Vergleich von Paraffin und Graphit für Schauer mit 4 oder mehr Teilchen innerhalb der Fehlergrenze von

8% keine Wasserstoffbeteiligung. Nach unserem Ergebnis wären für die Wasserstoffbeteiligung 10%, also kaum mehr als die Meßgenauigkeit, zu erwarten gewesen. Die Schlußweise von Mc Cusker wäre berechtigt, wenn die Schauerproduktion durch den geometrischen Wirkungsquerschnitt gegeben wäre, was aber nach unseren Messungen nicht der Fall zu sein scheint.

Eine neue Methode zur chemischen Trennung von Kernisomeren mit cyclischen Komplexverbindungen

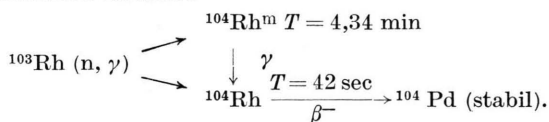
(Am Beispiel des ^{104}Rh -Isomerenpaares)

Von Wilfrid Herr

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 9a, 180–181 [1954]; eingeg. am 7. Januar 1953)

Beschießt man ^{103}Rh mit langsamen Neutronen, so entstehen durch Neutronen-Einfang 2 radioaktive Rhodium-Isomere:



Eine Trennung solcher Kernisomere ist mit physikalischen Methoden bisher nicht möglich. Die Aufgabe scheint demzufolge schwieriger zu sein als die Trennung von Isotopen. In seltenen Fällen gelingt es aber, auf chemischem Wege eine Trennung von Kernisomeren, infolge ihres nach Aussendung der Strahlung veränderten Energie- und Bindungszustandes, zu erreichen^{1, 2, 3, 4}. Voraussetzung dafür ist, daß zumindest ein Teil der primär ausgesandten γ -Strahlung des angeregten Zustandes in den inneren Elektronenschalen des gleichen Atoms konvertiert wird. Die frei werden Konversionselektronen übertragen eine Rückstoßenergie der Größenordnung von etwa 0,2 eV auf das Atom, die aber im allgemeinen nicht genügen sollte, um chemische Bindungen zu lösen. Kann man trotzdem den Bruch chemischer Bindungen beobachten, so wird man dies aller Wahrscheinlichkeit nach auf den Verlust des Konversionselektrons sowie von Auger-Elektronen zurückführen dürfen, wodurch die Elektronenhüllen umgebaut und die Wertigkeiten geändert werden.

Aus dem Gesagten kann man schließen, daß analog wie bei der Szilard-Chalmers-Trennung, die bekanntlich auf dem (n, γ) -Rückstoß basiert, auch beim Isomerenübergang eine Trennung beobachtbar sein könnte⁵. Und zwar beim ^{104}Rh dann, wenn es gelingt, das angeregte Atom $^{104}\text{Rh}^m$ in eine chemische Form

zu bringen, die mit dem freien Rh^{3+} -Ion keinen freiwilligen Austausch erleidet. Wie an Szilard-Chalmers-Systemen bereits gezeigt werden konnte^{6, 7, 8}, finden wir in den Metall-Phthalocyaninen die gewünschten Voraussetzungen erfüllt.

Rhodium-Phthalocyanin wurde durch Kondensation von RhCl_3 und Phthalodinitril hergestellt. 100 mg der gereinigten Komplexverbindung wurden 5 min. mit in Paraffin verlangsamten Neutronen bestrahlt und das Präparat, welches in einer Quarzampulle mit etwa 3 mg Phthalodinitril eingeschlossen war, kurzfristig (2 min) auf 320° gebracht. Durch diese Erhitzung werden die beim Neutroneneinfang entstandenen, frei gewordenen Rh-Rückstoßatome fast quantitativ in die Phthalocyanin-Ausgangsverbindung zu-

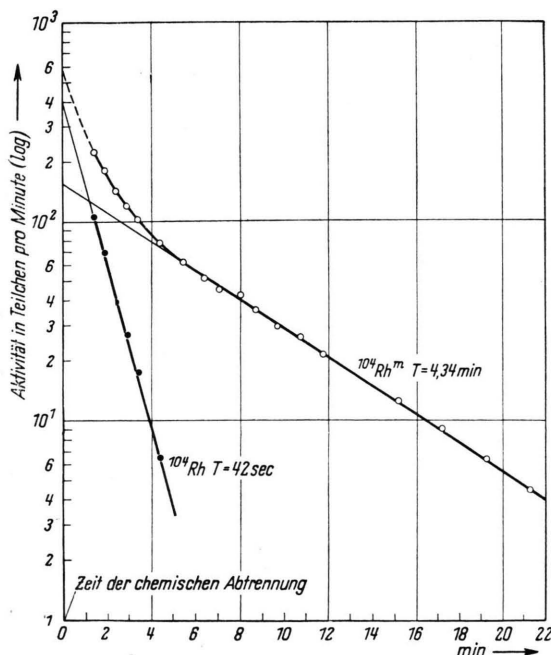


Abb. 1. Zeitlicher Abfall der $^{104}\text{Rh}^{3+}$ -Fraktion. Trennung 8 min. nach der Neutronenbestrahlung.

¹ D. De Vault u. W. Libby, Physic. Rev. **55**, 322 [1939].

² E. Segré, R. Halford u. G. Seaborg, Physic. Rev. **55**, 321 [1939].

³ G. Seaborg, G. Friedlander u. J. Kennedy, J. Amer. chem. Soc. **62**, 1309 [1940].

⁴ A. Wahl u. N. Bonner, Radioactivity applied to

Chemistry, John Wiley & Sons, New York 1951, Tabelle 8B.

⁵ s. a. W. Herr, Z. Naturforsch. **7a**, 819 [1952]; Z. Elektrochem. **56**, 911 [1952].

⁶ W. Herr u. H. Götze, Z. Naturforsch. **5a**, 629 [1950].

⁷ W. Herr, Z. Naturforsch. **7b**, 201 [1952].

⁸ W. Herr, Angew. Chem. **65**, 303 [1953].



rückgebracht. Die Substanz wird sodann in heißer konz. H_2SO_4 gelöst. Nach ca. 8–10 min. Stehen (bis dahin ist primär entstandenes ^{104}Rh bereits zerfallen) wird die schwefelsaure Lösung schnell mit 2 Tln. Wasser, dem einige mg RhCl_3 als Träger zugefügt wurden, versetzt. Der jetzt unlösliche Rh-Phthalocyanin-Komplex fällt aus. Nach sofortigem Absaugen des klaren Filtrates, in dem sich die freien Rh^{3+} -Ionen (Grundzustand) befinden, wird, um Zeit zu sparen, im Flüssigkeitszählrohr gemessen. Es läßt sich die 42 sec. Aktivität neben einem 4,3 min-Untergrund sicher nachweisen (Abb. 1). Die kurze Halbwertszeit des 42 sec. Körpers macht die Durchführung einer quantitativen chemischen Trennung praktisch unmöglich. Jedoch läßt sich aus den Kurven entnehmen, daß ein recht hoher Prozentsatz aller $^{104}\text{Rh}^{\text{m}}$ -Übergänge konvertiert wird und eine Molekülsprengung des Rh-Phthalocyanin-Komplexes zur Folge hat. Auch ist der Befund interessant, daß ein Zerbrechen der chemischen Bindung nur beim gelösten Rh-Phthalocyanin-Molekül beobachtet wird. Dies ist verständlich, da im Kristallgitter des Festkörpers starke geordnete Kraft-

felder anzunehmen sind, die die Elektronenanordnung ihrer Partner in stabiler Lage zu halten vermögen. Der Widerstand der Kristallwand entfällt dagegen beim gelösten Molekül⁵.

Das Arbeitsverfahren läßt sich auf viele andere Radioelemente, die stabile Phthalocyaninkomplexe bilden, anwenden, beispielsweise die seltenen Erden (außer Ce, La, Pr), Sc, Y, Zn, Pd, Os, Ir etc.

Als Ergebnis der Untersuchung ist zu werten, daß beim Isomerenübergang, trotz des verhältnismäßig kleinen Rückstoßimpulses, infolge einer Störung der Elektronenhülle das Phthalocyaninmolekül gesprengt wird, und weiterhin, daß die Möglichkeit gegeben ist, bei Isomerenpaaren auf chemischem Wege eine Zuordnung der Strahlung vorzunehmen und den Konversionskoeffizienten zu bestimmen.

Herrn Prof. F. A. Paneth danke ich für sein freundliches Interesse, Herrn Doz. Dr. A. Flammersfeld für die Durchführung der Neutronenbestrahlungen mit der Hochspannungsanlage des Institutes.

Über die optischen Eigenschaften von Indiumphosphid im Infraroten

Von F. Oswald

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke Erlangen

(Z. Naturforschg. 9a, 181 [1954]; eingeg. am 2. Februar 1954)

Indiumphosphid ist eine von den Verbindungen zwischen Elementen der dritten und fünften Gruppe des Periodischen Systems, die sich als Halbleiter erwiesen haben¹. Im folgenden seien die Ergebnisse einiger optischer Messungen an dieser Substanz mitgeteilt; über Messung der elektrischen Eigenschaften wird getrennt berichtet werden.

Untersucht wurde eine durch Zusammenschmelzen der Komponenten gewonnene n-leitende Probe mit einem spezifischen Widerstand von $\rho = 0,1 \Omega \text{ cm}$. Die Bestimmung des Reflexionsvermögens und der Durchlässigkeit erfolgte an Stücken von 0,3 mm und 1,0 mm Dicke mit Hilfe eines Infrarotspektrometers im Wellenlängenbereich von 0,8 bis 15,2 μ . Abb. 1 zeigt den Verlauf der hieraus ermittelten Absorptionskonstanten und des Brechungsindex; sie läßt eine scharfe Absorptionskante bei $\lambda = 1,0 \mu$ erkennen, die einer Breite der verbotenen Zone von 1,25 eV entspricht. Dieser Wert liegt höher als die entsprechenden Werte von Silicium (1,14 eV) und Germanium (0,73 eV). Nach längeren Wellen fällt die Absorptionskonstante auf Beträge kleiner als $0,2 \text{ cm}^{-1}$ ab, so daß die Durchlässigkeit der Proben ähnlich wie bei Germanium praktisch durch die Reflexionsverluste an den Oberflächen bestimmt

wird. Diese Reflexionsverluste betragen bei einem mittleren Brechungsindex von $n \approx 3$ etwa 25% pro Oberfläche und sind damit niedriger als bei Germanium, dessen Reflexionsvermögen bei 36% liegt. Bei Wellenlängen über 14,5 μ zeigt Indiumphosphid wieder eine merkliche Absorption, wobei noch nicht entschieden werden konnte, ob diese durch ein Störstellenniveau mit $\Delta E \approx 0,08 \text{ eV}$ oder durch die Gitterschwingung des Indiumphosphids bedingt ist.

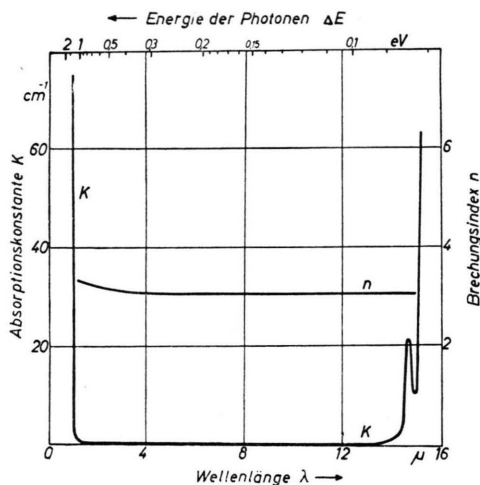


Abb. 1. Die optischen Konstanten von Indiumphosphid. n-leitende Probe, $\rho = 0,1 \Omega \text{ cm}$.

Den Herren O. G. Folberth und R. Grimm bin ich für die Überlassung der Proben zu Dank verpflichtet.

¹ H. Welker, Z. Naturforschg. 7a, 744 [1952]; 8a, 248 [1953].