

# Der Zerfall von RaC"

Von TH. MAYER-KUCKUK

Aus dem Institut für Physik im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg  
(Z. Naturforsch. 11 a, 627—630 [1956]; eingegangen am 20. Juni 1956)

Der Zerfall von RaC" wurde durch  $\gamma$ - $\gamma$ - und  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen mit Szintillationsspektrometern untersucht. Die Koinzidenzen wurden oszillographisch registriert durch Abbildung als Punkte, deren Koordinaten den Energien der koinzidierenden Strahlen proportional sind. Der Zerfall verläuft im wesentlichen über ein  $\beta$ -Spektrum von  $(1,96 \pm 0,1)$  MeV und eine anschließende dreifache  $\gamma$ -Kaskade von  $2,36$  MeV— $0,3$  MeV— $0,78$  MeV. Als Zerfallsenergie ergibt sich  $(5,4 \pm 0,12)$  MeV, in Übereinstimmung mit dem Wert von  $(5,47 \pm 0,04)$  MeV, den man aus der Zerfallsstrecke RaC—RaC'—RaD errechnet.

## 1. Ziel der Untersuchung

RaC" ( $^{81}\text{Tl}^{210}$ ) entsteht durch Aussendung eines  $\alpha$ -Teilchens aus RaC in 0,04% aller Zerfälle und geht durch  $\beta$ -Emission mit einer Halbwertzeit von 1,32 min in RaD ( $^{82}\text{Pb}^{210}$ ) über. Seit der Entdeckung dieses Zerfallszweiges durch HAHN, MEITNER<sup>1</sup> und FAJANS<sup>2,3</sup> sind nur wenige Messungen an diesem Isotop ausgeführt worden. Die besten Informationen liegen über das  $\beta$ -Spektrum vor, dessen Grenzenergie von LECOIN<sup>4</sup> durch Ausmessung von 650 Spuren in der Nebelkammer zu 1,95 MeV und durch eine Absorptionsmessung von DEVONS und NEARY<sup>5</sup> zu  $(1,95 \pm 0,15)$  MeV bestimmt wurde. Aus der Absorptionskurve für die  $\gamma$ -Strahlung erhielten die gleichen Autoren<sup>5</sup> eine  $\gamma$ -Grenzenergie von etwa 5 MeV. NISHIDA<sup>6</sup> folgerte aus mehreren in Gegenwart eines Radiumpräparates in der Nebelkammer erhaltenen Spuren die Existenz von  $\gamma$ -Strahlen mit Energien von 3,1 MeV, 4 MeV und 4,9 MeV. Demgegenüber haben BISHOP, WILSON und HALBAN<sup>7</sup> mit einer deuteriumgefüllten Ionisationskammer keine so energiereiche  $\gamma$ -Strahlung gefunden und gezeigt, daß oberhalb 2,8 MeV weniger als 0,05  $\gamma$ -Quanten pro Zerfall ausgesandt werden. Im folgenden sollen Messungen mit einer Koinzidenzanordnung von Szintillationszählern beschrieben werden, die zur weiteren Aufklärung des Zerfallsschemas geführt haben.

<sup>1</sup> O. HAHN u. L. MEITNER, Phys. Z. **10**, 697 [1909].

<sup>2</sup> K. FAJANS, Phys. Z. **12**, 369 [1911].

<sup>3</sup> K. FAJANS, Phys. Z. **13**, 699 [1912].

<sup>4</sup> M. LECOIN, J. Phys. Rad. (7) **9**, 81 [1938].

<sup>5</sup> S. DEVONS u. G. J. NEARY, Proc. Camb. Phil. Soc. **33**, 154 [1937].

<sup>6</sup> S. NISHIDA, Proc. Phys.-Math. Soc. Japan (3) **19**, 809 [1937].

<sup>7</sup> G. R. BISHOP, R. WILSON u. H. HALBAN, Phys. Rev. **77**, 416 [1950].

<sup>8</sup> D. MAEDER, Helv. Phys. Acta **20**, 139 [1947].

<sup>9</sup> W. BERNSTEIN, R. L. CHASE u. A. W. SHARDT, Rev. Sci. Instrum. **24**, 437 [1953].

<sup>10</sup> K. SIEGBAHN, Beta- and Gamma-ray Spectroscopy, Amsterdam 1955, S. 136.

<sup>11</sup> D. MAEDER u. P. STAHELIN, Helv. Phys. Acta **28**, 193 [1955].

<sup>12</sup> L. GRODZINS, Rev. Sci. Instrum. **26**, 1208 [1955].

## 2. Meßmethode

Zur Untersuchung des  $\gamma$ -Spektrums dienten NaJ(Tl)-Kristalle verschiedener Größe (40 mm  $\phi$ , 30 mm Höhe bis 44 mm  $\phi$ , 51 mm Höhe) und RCA 6342 Vervielfacher bei oszillographischer Registrierung nach der Graukeilmethode<sup>8,9</sup>. Das  $\beta$ -Spektrum wurde mit Anthracenkristallen oder einem „Lochkristall-Spektrometer“<sup>10</sup> aus plastischem Leuchtstoff ebenfalls oszillographisch registriert. Wegen der kurzen Halbwertzeit des RaC" und der verhältnismäßig schwachen Präparate wurde für die Koinzidenzmessung eine Anordnung benutzt, wie sie inzwischen in ähnlicher Weise von MAEDER und STAHELIN<sup>11</sup> und von GRODZINS<sup>12</sup> angegeben wurde. Die Impulse beider Zähler werden dabei zu Rechteckimpulsen verlängert und auf je ein Plattenpaar einer Oszillographenröhre gegeben, die bei Einfahrt einer Koinzidenz hellgesteuert wird. Auf dem Leuchtschirm erscheint dann ein Punkt, dessen Koordinaten

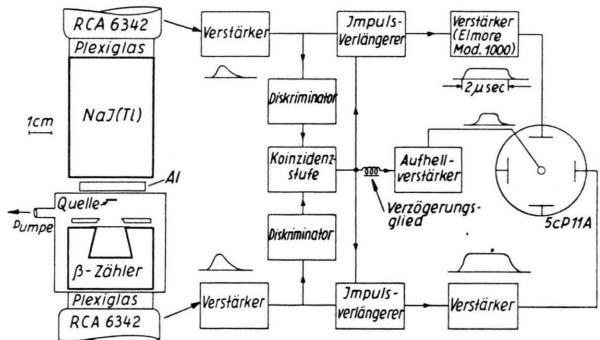


Abb. 1. Kristallanordnung und Blockschaltbild der Elektronik.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

naten den Impulshöhen der beiden Zähler proportional sind. Die Einzelheiten sind der Abb. 1 zu entnehmen. Bei der Registrierung von  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen erhält man auf diese Weise ein charakteristisches Muster. Es entsteht dadurch, daß die Photolinie im Impulsspektrum des einen Zählers mit der Photolinie aus dem Impulsspektrum des anderen Zählers oder mit der zugehörigen COMPTON-Verteilung koinzidieren kann und umgekehrt, und daß schließlich noch Impulse aus den COMPTON-Verteilungen beider Zähler miteinander koinzidieren. Bei energiereicher  $\gamma$ -Strahlung treten weitere Koinzidenzen durch die Paarbildungslinien hinzu. Für eine Zweifachkaskade sind die Verhältnisse in Abb. 2 a erläutert. In entsprechender Weise setzt sich das Koinzidenzbild für eine Dreifachkaskade zusammen (Abb. 2 b), nur daß nun in einem Zähler gelegentlich zwei koinzidierende Quanten gleichzeitig nachgewiesen werden können. Das führt zu den in Abb. 2 b mit Kreuzen gekennzeichneten Koinzidenzpunkten. Es ist leicht zu sehen, daß alle diese Punkte auf einer Geraden liegen (gestrichelt), deren Schnittpunkte mit den Koordinatenachsen die Gesamtenergie der  $\gamma$ -Kaskade angeben. Als Beispiel für das Koinzidenzbild einer Zweifachkaskade zeigt Abb. 3\* eine Aufnahme mit  $\text{Co}^{60}$  (1,17 MeV – 1,33 MeV). Bei symmetrischer Kristallanordnung und gleicher Empfindlichkeit in den beiden Zählzweigen sind die Koinzidenzmuster, wie in den bisherigen Abbildungen, symmetrisch zur Winkelhalbierenden der Koordinatenachsen, enthalten also jede Information doppelt. Es kann jedoch gelegentlich zweckmäßiger sein, unsymmetrische Bilder herzustellen, bei denen der energiearme Teil im Impulsspektrum des einen Zählers in Koinzidenz mit dem energiereichen des anderen abgebildet wird.

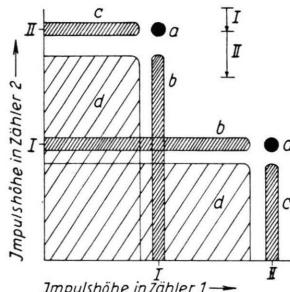


Abb. 2 a.

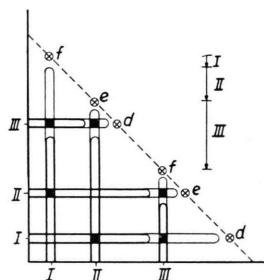


Abb. 2 b.

Abb. 2. Skizzen zur Erläuterung der  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzbilder.  
Abb. 2 a. Schema für eine Zweifachkaskade. Es sind folgende Koinzidenzen zu sehen:

- |                        |                         |
|------------------------|-------------------------|
| a Photolinie I         | — Photolinie II         |
| b Photolinie I         | — COMPTON-Verteilung II |
| c Photolinie II        | — COMPTON-Verteilung I  |
| d COMPTON-Verteilung I | — COMPTON-Verteilung II |

Abb. 2 b. Schema für eine Dreifachkoinzidenz, vereinfachte Darstellung ohne COMPTON-COMPTON-Koinzidenzen. Die angekreuzten Punkte entstehen, wenn in einem Zähler gleichzeitig zwei der koinzidierenden Quanten nachgewiesen werden, im anderen Zähler das dritte.

\* Abb. 3, 4, 5 b–d, 6 auf Tafel 628 a.

Das Intensitätsverhältnis von Koinzidenzpunkten (Photolinie – Photolinie) zu Koinzidenzlinien (Photolinie – COMPTON-Verteilung) und Koinzidenzflächen (COMPTON-Verteilung – COMPTON-Verteilung) hängt wesentlich von der Kristallgröße ab. Möglichst große Kristalle sind zweckmäßig, weil sie die Intensität der leicht auffindbaren Koinzidenzpunkte gegenüber den anderen Strukturen erhöhen.

Zur Untersuchung von  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzen wird ein  $\gamma$ -Kristall durch einen  $\beta$ -Zähler ersetzt. Man erhält dann Bilder, bei denen man in einer Richtung die  $\gamma$ -Linien und senkrecht dazu die  $\beta$ -Energien abliest. Da der  $\beta$ -Zähler stets auch  $\gamma$ -Strahlung nachweist, ist bei Anwesenheit von  $\gamma$ -Kaskaden eine gesonderte Bestimmung des Untergrundes an  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzen notwendig.

Die für  $\beta$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen benutzte Kristallanordnung ist im linken Teil von Abb. 1 skizziert. Für  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzmessungen ist der  $\beta$ -Zähler durch einen zweiten NaJ-Kristall ersetzt zu denken. Die Quelle wird dann noch von einem Absorber für COMPTON-Streustrahlung umgeben.

### 3. Durchführung der Messungen

Die  $\text{RaC}''$ -Quellen wurden durch Rückstoßtrennung aus einem  $\text{Ra}(\text{B} + \text{C})$ -Präparat gewonnen. Hierzu wurde der aktive Niederschlag von etwa 200 mC Radiumemanation auf einer Platinfolie von  $5 \times 7 \text{ mm}^2$  zunächst zur Vertreibung der Emanationsreste nach dem Verfahren von DEVONS und NEARY<sup>5</sup> einige Zeit im Vakuum auf etwa  $350^\circ \text{C}$  erhitzt und dann, nach hinreichendem Abklingen des  $\text{RaA}$ , in eine Abtrennvorrichtung gebracht. Dort schlugen sich die beim Zerfall des  $\text{RaC}$  durch den  $\alpha$ -Rückstoß befreiten  $\text{RaC}''$ -Atome auf eine dünne, im Abstand von 0,5 mm angebrachte Zinnfolie nieder, an der eine Spannung von  $-350$  Volt lag. Aluminium war als Auffänger unbrauchbar, weil durch die intensive  $\alpha$ -Strahlung eine störende Menge  $\text{P}^{30}$  entstand. Bei dieser Trennung gelangt durch Aggregatrückstoß<sup>13</sup> stets auch etwas  $\text{RaC}$  auf die Sammelfolie. Dieser Untergrund an  $\text{RaC}$  wurde bei allen Messungen nach Abklingen des  $\text{RaC}''$  gesondert untersucht. Wie die Abfallkurven zeigten, betrug unmittelbar nach der Trennung die Intensität der  $\text{RaC}''$ - $\gamma$ -Strahlung über  $0,2 \text{ MeV}$  etwa das 6-fache der von  $\text{RaC}$ . Auf einer Sn-Folie wurde gewöhnlich zwei Minuten lang  $\text{RaC}''$  gesammelt und in den folgenden zwei Minuten ausgemessen, während bereits die nächste Folie aktiviert wurde. Zur Gewinnung von Eichspektren wurden Präparate von  $\text{Na}^{22}$ ,  $\text{ThC}''$ ,  $\text{J}^{131}$ ,  $\text{Co}^{60}$ ,  $\text{Cs}^{137}$  und  $\text{P}^{32}$  benutzt.

### 4. Ergebnisse

Das  $\gamma$ -Spektrum zeigt intensitätsreiche Linien von  $(297 \pm 8) \text{ keV}$  und  $(783 \pm 10) \text{ keV}$ . In Abb. 4 ist eine Aufnahme des energiereichen Teils des  $\gamma$ -Spektrums

<sup>13</sup> R. W. LAWSON, Wiener Ber. II a, **128**, 795 [1919].

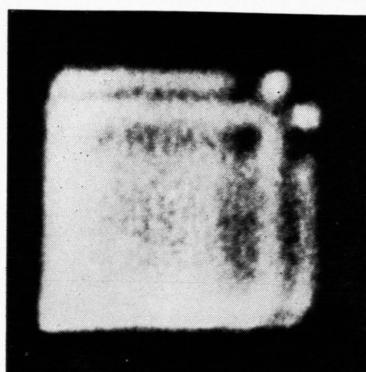


Abb. 3.  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzspektrum von  $\text{Co}^{60}$  (1,17 MeV–1,30 MeV).

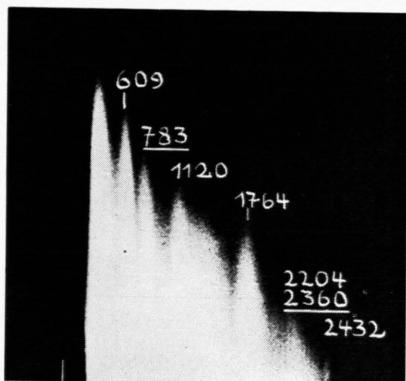


Abb. 4.  $\gamma$ -Spektrum von  $\text{Ra}(\text{C}'' + \text{C})$ . Die Zahlen bedeuten Energien in keV.

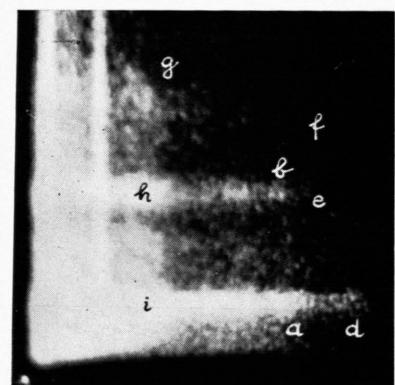


Abb. 6.  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzspektrum von  $\text{RaC}''$ . Unsymmetrische Aufnahme. Der Ausschnitt entspricht in X-Richtung der Begrenzung I von Abb. 5 a, in Y-Richtung der Begrenzung II. Buchstabenbezeichnungen wie in Abb. 5.

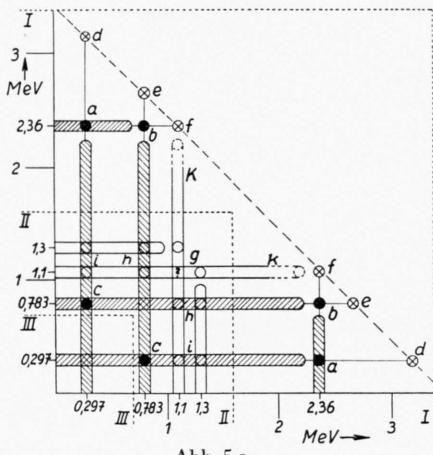


Abb. 5 a.

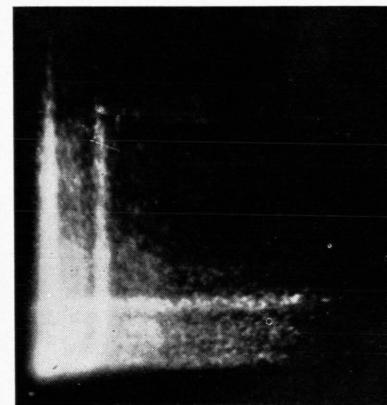


Abb. 5 b.

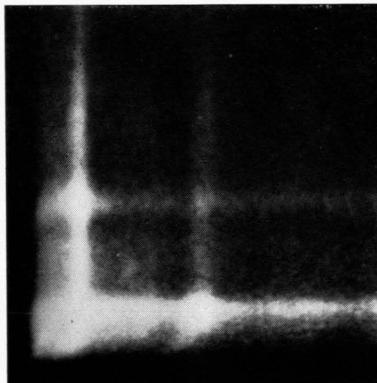


Abb. 5 c.

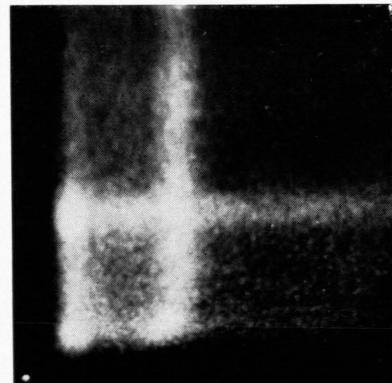


Abb. 5 d.

Abb. 5. a) Skizze zu den  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzbildern von  $\text{Ra}''\text{C}$ . Die durch Punktierung eingegrenzten Ausschnitte I–III entsprechen den Bildern b–d.  
 b–d) Typische  $\gamma$ - $\gamma$ -Koinzidenzbilder von  $\text{RaC}''$ . Alle Einzelheiten des Negativs können in der Kopie nicht wiedergegeben werden.



von RaC'' zusammen mit dem von RaC wiedergegeben. Die unterstrichene Linie von 783 keV gehört zu RaC''. Eine weitere  $\gamma$ -Linie von  $(2,36 \pm 0,05)$  MeV wird von den RaC-Linien bei 2,204 MeV und 2,44 MeV überdeckt. Man erkennt sie leicht auf den  $\gamma - \gamma$ -Koinzidenzaufnahmen. Sie zeigen ein Muster, das in Abb. 5 a schematisch skizziert ist. Koinzidenzen von COMPTON-Impulsen untereinander sind weggelassen. Die Abb. 5 b – d geben typische Aufnahmen in drei verschiedenen Energiebereichen I bis III wieder, die in Abb. 5 a punktiert eingezeichnet sind. Ergänzenden Aufschluß gibt die unsymmetrische Aufnahme Abb. 6. Es ist zunächst zu erkennen, daß die 297 keV  $\gamma$ -Linie sowohl mit der 783 keV  $\gamma$ -Linie (Punkt c in Abb. 5 a und Abb. 5 c) als auch mit der 2,36 MeV-Linie koinzidiert (Punkt a Abb. 5 a, b und Abb. 6) und diese ihrerseits mit der 783 keV-Linie (Punkt b). Es liegt das in Abb. 2 b beschriebene charakteristische Muster einer Dreifachkoinzidenz vor. Der gleichzeitige Nachweis zweier Quanten im selben Kristall führt wie dort zu den Punkten d, e und f.

Eine weitere Koinzidenzstruktur ist bei g zu erkennen. Sie könnte zustande kommen durch die zu f gehörende COMPTON-Koinzidenzlinie k, die bei g mit der zur 2,36 MeV-Strahlung gehörenden Paarbildungslinie von 1,36 MeV koinzidiert oder durch die Koinzidenz von mindestens zwei weiteren intensitätsarmen  $\gamma$ -Linien von etwa 1,1 MeV und 1,3 MeV. Die genaue Auswertung der Aufnahmen macht die zweite Möglichkeit etwas wahrscheinlicher. Die Schwärzungen bei h und i deuten darauf hin, daß dann beide Linien mit der 297 keV und der 783 keV-Strahlung koinzidieren. Möglich wäre ferner die Koinzidenz einer Linie von etwa 1,1 MeV mit 2,36 MeV oder mit etwa 2,1 MeV.

Das  $\beta$ -Spektrum war wegen des Untergrundes an RaC und an  $\gamma$ -Strahlung durch Graukeil-Spektroskopie nur ungenau zu erhalten. Die Grenzenergie wurde auf  $(1,9 \pm 0,3)$  MeV geschätzt. Auch hier war eine bessere Bestimmung aus den  $\beta - \gamma$ -Koinzidenzbildern möglich. Alle darauf erkennbaren  $\gamma$ -Linien koinzidieren mit einem  $\beta$ -Spektrum von  $(1,96 \pm 0,1)$  MeV. Wie Versuche mit einem  $\beta$ -Absorber vor dem  $\beta$ -Zähler ergaben, ist ein bei den energiearmen  $\gamma$ -Linien über 2 MeV hinausgehender Anteil im koinzidierenden  $\beta$ -Impulsspektrum durch  $\gamma - \gamma$ -Koinzidenzen vollständig erklärbar.

<sup>14</sup> Nach einem Deutungsvorschlag von Prof. J. H. D. JENSEN.

<sup>15</sup> R. W. KING, Rev. Mod. Phys. **26**, 327 [1954].

## 5. Diskussion

Die Grenzenergie des  $\beta$ -Spektrums stimmt gut mit den Ergebnissen von DEVONS und NEARY<sup>5</sup> und von LECOIN<sup>4</sup> überein. Es ergibt sich ein Wert des  $\log(f t)$  von 5,1. Der Übergang sollte also erlaubt sein.

Die beschriebenen  $\gamma$ -Linien lassen sich am einfachsten in dem Schema Abb. 7 zusammenfassen. Der intensitätsarme Zerfallszweig  $\gamma_4, \gamma_5, \gamma_6$  ist jedoch nicht gesichert. Die Anordnung der Niveaus und ihre Drehimpulse sind durch die Beobachtungen nicht festgelegt. Man könnte versuchsweise an folgende Interpretation des Zerfalls denken.

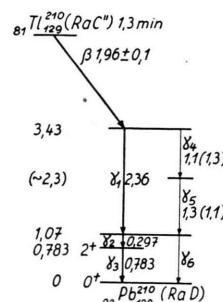


Abb. 7. Vorgeschlagenes Zerfallsschema für RaC'' (Energien in MeV). Der Zerfallszweig  $\gamma_4 - \gamma_5 - \gamma_6$  ist nicht gesichert.

$81\text{Tl}^{210}$  hat ein Loch in der Protonenschale bei  $Z = 82$  und drei Neutronen mit hohem Drehimpuls (wahrscheinlich  $g_{\frac{9}{2}}$ ) über der abgeschlossenen Neutronenschale bei  $N = 126$ . Der Übergang eines dieser Neutronen durch  $\beta$ -Zerfall in ein  $s_{\frac{1}{2}}$ -Proton der  $Z = 82$ -Schale wäre mit einer Spinänderung von 4 oder 5 verknüpft. Der erlaubte  $\beta$ -Übergang und das Fehlen einer  $\beta$ -Komponente zu den übrigen angeregten Niveaus lassen deshalb vermuten<sup>14</sup>, daß beim Zerfall zunächst ein angeregtes Proton mit hohem Drehimpuls entsteht ( $h_{\frac{9}{2}}$  oder  $f_{\frac{7}{2}}$ ), das über die 2,36 MeV- $\gamma$ -Strahlung in das  $s_{\frac{1}{2}}$ -Niveau der  $Z = 82$ -Schale übergeht. Beim  $\beta$ -Übergang würde dabei trotz des  $\log(f t)$  von 5,1 ein Paritätswechsel stattfinden. Solche Paritätswechsel kommen bei schweren Kernen jedoch gelegentlich vor<sup>15</sup>. Die zur Anregung eines Nukleons in einer abgeschlossenen Schale notwendige Energie beträgt beim benachbarten  $s_2\text{Pb}^{208}$  2,62 MeV, so daß der Wert von 2,36 MeV bei  $\text{Pb}^{210}$  vernünftig erscheint. Die unteren angeregten Niveaus könnten durch verschiedene  $jj$ -Kopplung der zwei  $g_{\frac{9}{2}}$ -Neutronen gebildet werden. Nach einer Rechnung von PRYCE<sup>16</sup> sind für das unterste Niveau mit  $J = 2$  etwa

<sup>16</sup> M. H. L. PRYCE, Proc. Phys. Soc., Lond. A **65**, 773 [1952].

0,5 MeV zu erwarten und für den Abstand zum nächsten Niveau ein wesentlich kleinerer Wert. Diese Verhältnisse sind ungefähr erfüllt, wenn die 0,78 MeV-Strahlung als unterste angenommen wird. Sie paßt dann auch am besten zum ersten Anregungsniveau von 0,73 MeV bei  $^{84}\text{Po}^{212}$ , das ebenfalls 128 Neutronen hat.

Aus dem Schema ergibt sich eine Zerfallsenergie von  $(5,4 \pm 0,12)$  MeV. Sie paßt gut zu dem Wert von  $(5,47 \pm 0,04)$  MeV, den man aus dem Zerfallszweig  $\text{RaC}' - \text{RaC}' - \text{RaD}$  erhält. Er ist errechnet aus den bekannten  $\alpha$ -Energien für die Zerfälle  $\text{RaC}' - \text{RaD}$ <sup>17, 18</sup> und  $\text{RaC}' - \text{RaC}''$ <sup>19</sup> und aus der von DANIEL und NIERHAUS<sup>20</sup> bestimmten Grenz-

energie der energiereichsten  $\beta$ -Komponente von  $\text{RaC}'$ , die nach Messungen von BOTHE und MAIER-LEIBNITZ<sup>21\*</sup> und allen folgenden Koinzidenzmessungen<sup>22-25</sup> in den Grundzustand von  $\text{RaC}'$  führt.

Herrn Prof. Dr. W. BOTHE danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit und Herrn Prof. J. H. D. JENSEN für anregende Diskussionen. Weiteren Dank schulde ich Herrn Dr. U. SCHMIDT-ROHR für seine unermüdliche Bereitschaft bei der Herstellung der Emanationspräparate und Herrn Dr. H. DANIEL für manche Hilfe.

Für die Untersuchung wurden apparative Hilfsmittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft mitbenutzt.

<sup>17</sup> G. H. BRIGGS, Proc. Roy. Soc. **157 A**, 183 [1936].

<sup>18</sup> W. J. STURM u. V. JOHNSON, Phys. Rev. **83**, 542 [1951].

<sup>19</sup> W. Y. CHANG, Phys. Rev. **74**, 1195 [1948].

<sup>20</sup> H. DANIEL u. R. NIERHAUS, Z. Naturforschg. **11 a**, 212 [1956].

<sup>21</sup> W. BOTHE u. H. MAIER-LEIBNITZ, Z. Phys. **104**, 604 [1937].

<sup>22</sup> A. H. WAPSTRA, Physica **18**, 1247 [1952].

<sup>23</sup> R. A. RICCI u. G. TRIVERO, Nuovo Cim. (10) **2**, 745 [1955].

<sup>24</sup> R. E. ROWLAND, Phys. Rev. **99**, 757 [1955].

<sup>25</sup> S. A. E. JOHANSSON, Ark. Fys. **9**, 561 [1955].

## Über die elektrolytische Leitfähigkeit von Triphenylmethylchlorid und verwandten Substanzen in flüssigem Schwefeldioxyd

Von WILTRAUT ILSE und HERMANN HARTMANN \*

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt  
(Z. Naturforschg. **11 a**, 630-632 [1956]; eingegangen am 5. Mai 1956)

Die Ergebnisse quantentheoretischer Modellrechnungen zur Deutung der von WALDEN sowie von STRAUSS und DÜTZMANN beobachteten elektrolytischen Dissoziation organischer Chlorverbindungen in flüssigem  $\text{SO}_2$  werden mitgeteilt. Anschließend werden die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen an Tritylchlorid in  $\text{SO}_2$ -Lösung dargestellt.

Im Rahmen einer Untersuchung über die elektrolytische Leitfähigkeit von Lösungen verschiedener Stoffe in kondensiertem Schwefeldioxyd hat WALDEN<sup>1</sup> auch Tritylchlorid und Tritylbromid untersucht. Aus seinen Meßergebnissen folgt, daß diese Stoffe in flüssigem  $\text{SO}_2$  wesentlich elektrolytisch dissoziiert sind.

Ähnliche Verhältnisse wie bei Tritylchlorid liegen bei einer Reihe von Chloriden vom Typus des Allylchlorids vor. STRAUSS und DÜTZMANN<sup>2</sup> haben bei den in der Tab. 1 angegebenen Stoffen merkliche und zum Teil sogar erhebliche Leitfähigkeiten gemessen. In der Tabelle sind neben den molaren Leitfähigkeiten in  $\text{SO}_2$  unter Standardbedingungen die Halbwertszeiten für die Reaktion mit Wasser in

Stunden angegeben. Es besteht ganz offensichtlich eine Parallele zwischen der Hydrolysgeschwindigkeit und der molaren Leitfähigkeit in Schwefeldioxyd.

Die von STRAUSS und DÜTZMANN untersuchten Stoffe tauschen außerdem ihr bewegliches Chlor direkt gegen das Brom anorganischer Bromide aus.

### Theoretischer Teil

Die bei den genannten Substanzen beobachteten Erscheinungen lassen sich, wie wir zeigen wollen, im Anschluß an eine Untersuchung von HÜCKEL<sup>3</sup> mit Hilfe der einfachen quantenmechanischen Theo-

\* Frankfurt (Main), Flughafenstr. 8.

<sup>1</sup> P. WALDEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **35**, 2029 [1902].

<sup>2</sup> W. STRAUSS u. R. DÜTZMANN, J. prakt. Chem. **103**, 1 [1921].

<sup>3</sup> E. HÜCKEL, Grundzüge der Theorie ungesättigter und aromatischer Verbindungen, Berlin 1938, S. 108 ff.