

werden die  $s_i$  sowieso alle gleich, das einfache Modell C fällt mit dem allgemeineren zusammen. Unser Ansatz (9) ist damit gerechtfertigt.

Es erscheint also nicht lohnend, wie es z. B. NARAYANA RAO<sup>8</sup> für polare Moleküle tat, ein elektrostatisches Modell zu prüfen, indem man neben den  $\alpha_i$  die drei Achsenverhältnisse des Moleküls getrennt vorgibt und die daraus berechnete KERR-Konstante der Flüssigkeit mit der gemessenen vergleicht. Man erhält einen zusätzlichen Parameter, ohne die Genauigkeit der errechneten KERR-Konstante verbessern zu können.

## 7. Meßwerte

Tab. 2 zeigt die den Abb. 2 – 5 zugrunde liegenden Meßwerte von KERR-Konstante  $K$ , Dichte  $\varrho$  und Brechungsindex  $n$ . Die Dichten wurden mit einer MOHRSchen Waage, die Brechungsindizes mit einem ABBÉ-Refraktometer bestimmt. Die Messung der KERR-Konstanten geschah mit einer neu entwickelten Impulsanlage, über die an anderer Stelle berichtet wird. Sämtliche Messungen wurden bei 20 °C durchgeführt.

Besonderer Dank sei an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft für ihre Unterstützung bei der Beschaffung der Meßapparaturen ausgesprochen.

	$c$	$K \cdot 10^{12}$	$\varrho$	$n$
CS <sub>2</sub> in Benzol	0	1,48	0,879	1,501
	0,206	3,05	0,931	1,515
	0,420	4,91	0,995	1,534
	0,583	6,53	1,056	1,554
	0,800	8,90	1,152	1,587
	1	12,10	1,263	1,628
CS <sub>2</sub> in Heptan	0	0,30	0,684	1,388
	0,328	2,17	0,775	1,417
	0,493	3,55	0,843	1,440
	0,666	5,52	0,938	1,483
	0,835	8,17	1,066	1,538
	1	12,10	1,263	1,628
<i>p</i> -Xylol in Hexan	0	0,26	0,660	1,375
	0,183	0,84	0,697	1,400
	0,417	1,47	0,744	1,421
	0,628	2,07	0,786	1,447
	0,810	2,59	0,823	1,470
	1	2,95	0,861	1,496
<i>p</i> -Xylol in Benzol	0	1,48	0,879	1,501
	0,145	1,76	0,876	1,500
	0,363	2,11	0,873	1,499
	0,524	2,36	0,870	1,499
	0,700	2,61	0,867	1,498
	0,853	2,81	0,864	1,497
<i>p</i> -Dichlorbenzol in Benzol	1	2,95	0,861	1,496
	0	1,48	0,879	1,501
	0,0311	1,58	0,893	1,501
	0,0628	1,80	0,910	1,502

Tab. 2. Mischungen von Flüssigkeiten, Meßdaten.  
c Molenbruch des gelösten Stoffes.

## Zur Chemie bei Kernprozessen

### II. Anwendung der Uranspaltung zur Synthese trägerfreien Ruthenocens-(<sup>103</sup>Ru)

Von F. BAUMGÄRTNER und P. REICHOLD

Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München  
(Z. Naturforsch. 16 a, 374–379 [1961]; eingegangen am 5. Dezember 1960)

The possibility of recoil-labelelling with high energy fission fragments has been investigated. We have found that in a mixture of ferrocene with an uranium compound the fission of uranium produces ruthenocene and iodine ferrocene. By this method carrier-free <sup>103</sup>Ru(C<sub>5</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> has been produced. The relative yield of ruthenocen-(<sup>103</sup>Ru) has been measured with different ratios of uranium to ferrocene, ranging from 0.013 to 0.325. At a ratio of 0.013 about 60% of the total 103-ruthenium are bound in form of ruthenocene. The yield decreases to 45% at a ratio of 0.325. In order to explain these high yields we have to suggest that the labelling is performed not only by the primary fission ruthenium-103, but especially by secondary ruthenium-103 formed by  $\beta$ -decay.

Wasserstoff-Markierungen mit Tritium durch die Kernreaktion <sup>6</sup>Li(n,  $\alpha$ )<sup>3</sup>H sind von ROWLAND, WOLFGANG und Mitarbeitern eingehend untersucht wor-

<sup>1</sup> R. WOLFGANG, F. S. ROWLAND u. C. N. TURTON, Science **121**, 715 [1955]. — F. S. ROWLAND, C. N. TURTON u. R. WOLFGANG, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2354 [1956]. — F. S. ROWLAND u. R. WOLFGANG, Nucleonics **14**, No. 8, 58 [1956]. — R. WOLFGANG, J. EIGNER u. F. S. ROWLAND, J. Phys. Chem. **60**, 1137 [1956]. — W. J. HOFF JR. u. F. S. ROWLAND, J. Amer.

den<sup>1</sup>. Man vermischt dazu nur die zu markierende Verbindung mit einem Lithiumsalz und bestraht mit Neutronen. Es entstehen dann durch die ge-

Chem. Soc. **79**, 4867 [1957]. J. K. LEE, B. MUSGRAVE, F. S. ROWLAND, Canad. J. Chem. **38**, 1756 [1960]. — F. S. ROWLAND, J. K. LEE, B. MUSGRAVE u. R. M. WHITE, Symp. Chem. Eff. Nucl. Transf. CENT 43, Prag 1960. — M. HENCHMAN, D. URCH u. R. WOLFGANG, Symp. Chem. Eff. Nucl. Transf. CENT/50, Prag 1960.



nannte Kernreaktion Tritium-Atomkerne mit 2,74 MeV kinetischer Energie. Das reicht aus, um die radioaktiven Wasserstoffkerne über viele Mikrons hinweg aus dem Lithiumsalz in die andere Mischungskomponente zu transportieren und um dort noch Substitutionsreaktionen zu bewirken. Gegenüber den radioaktiven Synthesen sind solche Markierungen in Feststoffgemischen aus einer „Generator-Phase“ und einer „Fänger-Phase“ auch bei komplizierten Verbindungen äußerst einfach durchzuführen.

Wir versuchten deshalb in ähnlicher Weise auch mit schweren Elementen markierte Verbindungen herzustellen. Die üblichen Aktivierungsreaktionen in einem Kern-Reaktor — außer solche wie  $^{14}\text{N}(\text{n}, \text{p})^{14}\text{C}$ , deren Zahl aber sehr gering ist<sup>2</sup> — bringen nur Atomrückstöße mit Reichweiten von einigen Netzebenenabständen, die in heterogenen Mischungen sehr geringe Ausbeuten ergeben<sup>3</sup>.

Günstiger liegen die Verhältnisse bei den radioaktiven Fragmenten der Kernspaltung. Die leichten Spaltprodukte des Urans entstehen mit einer Rückstoßenergie von 97 MeV, die schweren mit 65 MeV und haben in Feststoffen, ähnlich wie die Tritiumkerne, Reichweiten von etliche Mikrons<sup>4</sup>. Es bleibt nur noch die Frage, wie weit mit ihnen spezifische Substitutionsreaktionen ausgeführt werden können. Von der Chemie der „heißen Atome“ her weiß man, daß die anfangs hochenergetischen Rückstoßatome aus Kernreaktionen nicht unbedingt in den einfachsten Bindungszuständen enden müssen, sondern sehr häufig sogar in komplizierten organischen Strukturen wiederzufinden sind, je nachdem in welchen Verbindungen sie abgebremst werden<sup>2, 5, 6</sup>. Es liegt deshalb nicht so fern zu versuchen, durch geeignete Beimischungen bei der Kernspaltung die Spaltprodukte im statu nascendi zur Synthese radioaktiv markierter Moleküle auszunützen.

Man kann erwarten, daß als „Fänger moleküle“ für die Spaltfragmente anorganische Komplexverbindungen, metallorganische Verbindungen aller Art und organische Halogenverbindungen besonders geeignet sind. In diesen Verbindungen haben nämlich die zu substituierenden Metall- oder Halogenatome im Gegensatz zu den Atomen der Liganden bzw. Molekülen

reste (H, C, O, N etc.) eine den Spaltfragmenten ähnliche, relativ große Masse. Nach der Stoßtheorie werden deshalb die Spaltfragmente in erster Linie mit den schweren Atomen der „Fänger moleküle“ ihre kinetische Energie austauschen. Für die Atome, deren Substitution gewünscht wird, besteht damit die größte Reaktionswahrscheinlichkeit.

Fast alle diese Verbindungen haben außerdem typische Konfigurationen, die meistens nur noch bei den homologen Gruppenelementen existieren. Es ist deshalb zu erwarten, daß in der „Fänger verbindung“ von allen Spaltelementen nur die wenigen zu einer chemisch stabilen Substitution kommen, die in der Verbindung schon enthalten oder durch ein homologes Element vertreten sind. Dadurch bietet sich die besondere Möglichkeit, auf diesem Wege ausschließlichträgerfreie radioaktive Verbindungen herzustellen. Da nämlich bei der Spaltung schwerer Kerne nur Elemente der 4. bis 6. Periode entstehen, lassen sich nicht nur stabile Atome durch ihre radioaktiven Isotope substituieren — Gl. (1) —, sondern es bilden sich bei solchen „Fänger verbindungen“, die nur aus homologen Elementen der Spaltprodukte aufgebaut sind, ausschließlichträgerfreie radioaktive Verbindungen — Gl. (2).



Unter diesen Gesichtspunkten versuchten wir zuerst die Synthese vonträgerfreiem Ruthenocen- $^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , durch Substitution des Fe-Atoms im Ferrocen,  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ , nach Gl. (2). Als homologes Element des Eisens tritt unter den Spaltprodukten nur Ruthenium auf. Das angestrebte Umwandlungsprodukt Ruthenocen ist eine bekannte, stabile Verbindung<sup>7</sup>.

Zum Nachweis des Ruthenocens kann die Strahlung von  $^{105}\text{Ru}$  ( $T_{1/2} = 4,5$  h) und  $^{103}\text{Ru}$  ( $T_{1/2} = 40$  d) kombiniert mit dem chemischen Verhalten der Radioisotope dienen. Von uns wurde die Strahlung des  $^{103}\text{Ru}$  verwendet, weil es infolge der langen Halbwertszeit dieses Nuklides möglich war, auch länger dauernde Untersuchungen und Trennungen durchzuführen.

<sup>2</sup> Vgl. A. P. WOLF, Symp. Chem. Eff. Nucl. Transf. CENT/14, Prag 1960. — A. P. WOLF, Angew. Chem. 71, 237 [1959].

<sup>3</sup> F. BAUMGÄRTNER u. P. REICHOLD, Symp. Chem. Eff. Nucl. Transf. CENT/33, Prag 1960.

<sup>4</sup> R. D. EVANS, The Atomic Nucleus. McGraw Hill, New York 1955, S. 668 f.

<sup>5</sup> W. HERR, G. STÖCKLIN u. F. SCHMIDT, Z. Naturforschg. 14b, 693 [1959].

<sup>6</sup> J. B. EVANS u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. 78, 2908 [1956].

<sup>7</sup> G. WILKINSON, J. Amer. Chem. Soc. 74, 6146 [1952].

Auf die praktische Anwendungsmöglichkeit trägerfreien radioaktiven Ruthenocens haben GÖTTE und WENZEL bereits hingewiesen<sup>8</sup>. Sie liegt vor allem darin, daß das radioaktive Ruthenium in einer sehr stabilen und dazu leicht flüchtigen und organisch löslichen Verbindung vorliegt und infolgedessen als Leitisotop bei der Untersuchung von Transportvorgängen in organischen Stoffen dienen kann.

Außerdem sind die Retentionen beim (n,  $\gamma$ )-Prozeß an Ferrocen und Ruthenocen bekannt, so daß entsprechende Vergleiche zwischen  $\gamma$ -Rückstoßatomen und Spaltprodukten in ihren chemischen Wirkungen angestellt werden können.

## Experimenteller Teil

### 1. Vorbereitung, Bestrahlung und Trennung des bestrahlten Gemisches

Mischungen von 6, von 60 und von 100 mg  $U_3O_8$  mit 300 bzw. 200 mg Ferrocen wurden in einer Porzellaneibschale ca. 15 min kräftig verrieben und dann zwischen 10 und 30 min am Kern des FRM (swimming-pool-Reaktor) bei einem thermischen Neutronenfluß von ca.  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup> sec und bei einer Dosisleistung von ca.  $6 \cdot 10^7$  r/h bestrahlt. Die Wassertemperatur betrug nicht mehr als 50 °C. Mehrere Tage nach Bestrahlungsende wurden die Proben geöffnet, in ein Einsatzgefäß eingewogen und bei einem Vakuum von 0,1 mm Hg und 120 °C durch eine etwa 5 cm lange Säule aus Glaswolle sublimiert. Die Sublimation durch eine dichtgepackte Säule aus Glaswolle verhindert das Mitreißen nichtsublimierbarer Verunreinigungen. Mit einem  $3 \times 3''$  NaJ(Tl)-Bohrlochkristall und einem Impulshöhenanalytator (Telefunken) wurde vom Sublimat das  $\gamma$ -Spek-

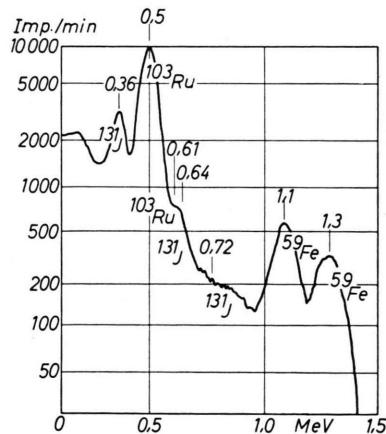


Abb. 1. Die  $\gamma$ -Aktivität im Ferrocen nach der gemeinsamen Neutronenbestrahlung mit  $U_3O_8$ .

<sup>8</sup> H. GÖTTE u. M. WENZEL, DBP 1 049 860.

trum aufgenommen (Abb. 1). Die  $\gamma$ -Aktivität des Sublimats besteht aus der Strahlung des  $^{59}\text{Fe}$  der „Fänger-verbindung“ und aus der Strahlung von  $^{103}\text{Ru}$  und  $^{131}\text{J}$ . Die Jod-Aktivität konnte durch die Flüchtigkeit elementaren Jods eine Verunreinigung des Sublimats sein. Es wurde deshalb die ätherische Lösung des Sublimats mehrmals mit Jod als Träger versetzt und mit einer wäßrigen Sulfit-Lösung extrahiert. Dadurch änderte sich aber das Aktivitätsverhältnis  $^{131}\text{J}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{59}\text{Fe}$  nicht. Auch eine Behandlung mit 5-proz. methanolischer KOH brachte keine Trennung des  $^{131}\text{J}$  vom Ferrocen. Das deutet darauf hin, daß das Spaltjod Wasserstoff substituiert hat und schwer verseifbar an eine Doppelbindung bzw. an ein aromatisches System gebunden ist. Das gleiche Verhalten zeigt präparativ hergestelltes Jod-Ferrocen<sup>9</sup>.

Zum selben Ergebnis hinsichtlich der organisch gebundenen Radionuklide gelangt man, wenn zur Trennung, statt der Sublimation bei erhöhter Temperatur, das bestrahlte Gemisch zuerst bei Zimmertemperatur mit Äther extrahiert, dann die ätherische Lösung mit Lauge gereinigt, schließlich eingedampft und dann erst sublimiert wird.

Arbeitet man das bestrahlte Gemisch schon kurze Zeit nach Bestrahlungsende auf, dann zeigt sich in der organischen Fraktion außerdem noch die  $\gamma$ -Aktivität der kürzerlebigen Radionuklide  $^{105}\text{Ru}$  mit dem Folgeprodukt  $^{105m}\text{Rh}$  und  $^{133}\text{J}$  mit dem daraus entstehenden  $^{133}\text{Xe}$ . Das letztere entweicht vollständig erst bei einer erneuten Sublimation.

### 2. Abtrennung trägerfreien Ruthenocens von Ferrocen

Die Abtrennung des gebildeten Ruthenocen von der „Fänger-verbindung“ Ferrocen gelingt durch Säulen-chromatographie mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , wie es bereits GÖTTE und WENZEL beschrieben haben<sup>8</sup>. Von uns wurde  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fa. Woelm) der Aktivitätsstufe II in einer Säule von  $100 \times 2,4$  cm  $\varnothing$  benutzt. Zum Ligroin, in dem das Gemisch aufgegeben wurde, tropfte unter Röhren und mit der Geschwindigkeit des Säulenablaufs Benzol (ca. 0,3 ml/min), so daß alle Mischungsverhältnisse Ligroin : Benzol durchlaufen wurden. Die Aktivitätsverteilung im Eluat ist in Abb. 2 zu sehen. Die erste Fraktion enthält die Aktivität des  $^{59}\text{Fe}$ , des  $^{131}\text{J}$  und noch eine Spur von  $^{103}\text{Ru}$  (Abb. 3). Die zweite Fraktion ist die reine  $^{103}\text{Ru}$ -Aktivität (Abb. 4).

Die chromatographische Verteilung stimmt mit dem Eluierverlauf von GÖTTE und WENZEL überein und ebenso mit chromatographischen Trennungen von markierten Gewichtsmengen Ruthenocen und Ferrocen, die von uns in Testversuchen durchgeführt wurden. Damit ist sichergestellt, daß es sich bei der sublimierbaren, organisch löslichen Ruthen-Aktivität tatsächlich um Ruthenocen handelt, das aus Ferrocen und Uran bei der Bestrahlung mit Neutronen gebildet wird, wie es die Reaktionsgleichung beschreibt:



<sup>9</sup> A. N. NESMEYANOV, E. G. PEREVALOVA u. O. A. NESMEYANOV, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **100**, 1099 [1955].

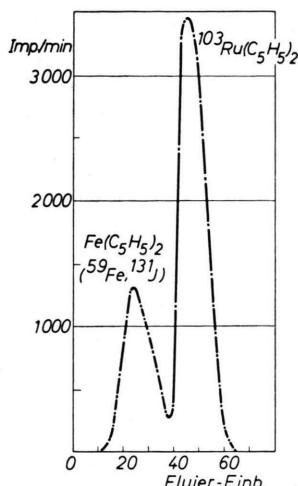


Abb. 2. Die Aktivitätsverteilung im Eluat der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Säule bei der Trennung von trügerfreiem  $^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  von Gewichtsmengen  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ .

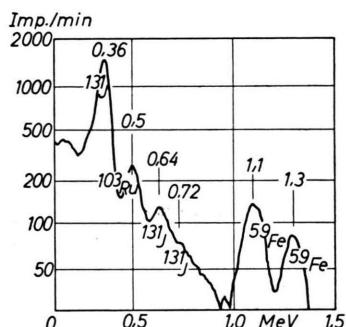


Abb. 3. Das  $\gamma$ -Spektrum der ersten Fraktion der Ruthenocen-Ferrocen-Trennung.

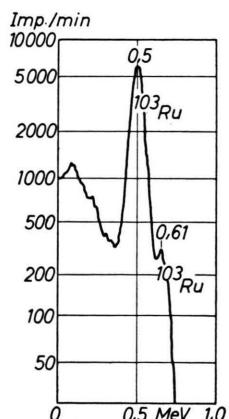


Abb. 4. Das  $\gamma$ -Spektrum der zweiten Fraktion der Ruthenocen-Ferrocen-Trennung. Es besteht aus der reinen  $^{103}\text{Ru}$ -Aktivität.

### 3. Ausbeutebestimmung und Prüfung eines Temperungseffektes

Zur Berechnung der Ausbeute, mit der Ruthenocen gebildet wurde, war noch die Bestimmung der verbleibenden, anorganischen  $^{103}\text{Ru}$ -Aktivität notwendig. Dazu wurde der Sublimationsrückstand mit einer  $\text{RuCl}_3$ -Lösung bekannten Ruthenium-Gehalts versetzt und dann nach Zugabe von 2 ml  $\text{HNO}_3$  konz. in der Hitze gelöst. In den Fällen, wo Mischungen von Uranylacetat und Ferrocen bestrahlt worden waren, wurde keine Salpetersäure angewendet, sondern der Rückstand nur in destilliertem Wasser gelöst. Die Lösung wurde mit  $\text{KBrO}_3$  und 25-proz.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  versetzt und daraus  $\text{RuO}_4$  abdestilliert. In der Vorlage befand sich konzentrierte  $\text{HCl}$  mit einem Gehalt von 4%  $\text{H}_2\text{O}_2$ .

Um nach ROGERS, BEAMISH und RUSSELL<sup>10</sup> das Ruthenium quantitativ mit Thionalid zu fällen, wurde das Destillat mit einer Spatelspitze voll  $\text{NaCl}$  versetzt und zur Trockene eingedampft. Der Rückstand wurde mit 500 ml 0,3-n.  $\text{HCl}$  wieder aufgenommen und abfiltriert. Nach Erhitzen bis nahe zum Sieden wurden zur Lösung tropfenweise 50 ml 1-proz., frisch bereitete Thionalid-Lösung in Eisessig gegeben, wobei der Essigsäuregehalt der Lösung am Ende noch unter 10% war. Die Lösung wurde einige Zeit auf dem Sandbad erhitzt, bis sich der Niederschlag zusammengeballt hatte, dann wurde heiß abfiltriert, mit heißer, verdünnter Essigsäure und schließlich mit heißem Wasser gewaschen und der Niederschlag dann bei 110 °C getrocknet.

Aus der Ruthenthionalid-Auswaage wurde die Ausbeute der Abtrennung berechnet. Zur Prüfung der Aktivitätsreinheit des abgetrennten Rutheniums wurde das  $\gamma$ -Spektrum aufgenommen und dann in gleicher Weise wie beim sublimierten Ruthenocen die  $^{103}\text{Ru}$ -Aktivität am Photopeak bei 0,5 MeV bestimmt. Zur Ausbeuteberechnung wurde angenommen, daß sich durch die Bestrahlung nichts am Gewichtsverhältnis Uran : Ferrocen geändert hat. Die Ausbeuten der Sublimation lagen dann bei ca. 98%. Der Verlust von 2% ist wahrscheinlich weniger auf Zersetzung des Ferrocens während der Bestrahlung zurückzuführen als auf die fast unvermeidlichen Verluste beim Sublimieren, vor allem beim Abschaben des Sublimats vom Kühlfinger.

Die Bestimmungen lieferten für die relativen Ausbeuten an  $^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  überraschend hohe Werte, etwa 60% bei kleinen Mischungsverhältnissen (Abb. 5). Das steht in krassem Widerspruch zu der unabhängigen Spaltausbeute von  $^{103}\text{Ru}$ , wie bei der Diskussion der Ergebnisse noch näher erläutert wird. Wir wiederholten deshalb alle Bestimmungen unter Variation des Trennungsganges und der Trägerlösungen. Als sich aber auch dann noch dieselben Ausbeuten ergaben, kamen wir zu der Befürchtung, daß sich beim Lösen des  $\text{U}_3\text{O}_8$  mit Salpetersäure möglicherweise Nitrosylkomplexe des  $^{103}\text{Ru}$  bilden, die mit dem Träger evtl. nicht vollkommen austauschen. Die Folge hätte eine Abreicherung des  $^{103}\text{Ru}$  bei der Destillation des  $\text{RuO}_4$  sein können. Es wäre dadurch letztlich eine zu hohe Ruthenocen-Ausbeute vorgetäuscht worden. Wir wiederholten deshalb, wie schon erwähnt, die Ausbeutebestimmungen mit Mischungen von Uranylacetat (statt Uranoxyd) und

<sup>10</sup> W. J. ROGERS, F. E. BEAMISH u. D. S. RUSSELL, Industr. Engng. Chem. **12**, 561 [1940].

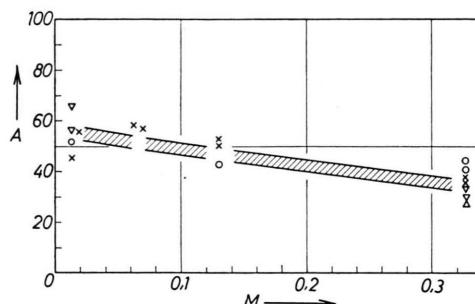


Abb. 5. Die relativen Ausbeuten

$A = [{}^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 \cdot 100] / [{}^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 + {}^{103}\text{Ru}_{\text{anorg}}]$   
bei verschiedenen molaren Mischungsverhältnissen

Uran:Ferrocen  $M = N(\text{Uran}) / N[\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2]$ .

Die Schwankungen entstehen besonders durch das schwer reproduzierbare Verreiben der Mischungen in der Reibschale.

- $\text{U}_3\text{O}_8/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  sublimiert,
- △  $\text{UO}_2\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  sublimiert,
- ×  $\text{U}_3\text{O}_8/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  extrahiert,
- ◇  $\text{UO}_2\text{Ac}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}/\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  extrahiert.

Ferrocen. Es war dann der Sublimationsrückstand ohne Anwendung von Salpetersäure vollständig in destilliertem Wasser löslich, und es konnten sich keine Nitrosylkomplexe mehr bilden. Die ohne Anwendung von Salpetersäure erhaltenen Ruthenocen-Ausbeuten bestätigten aber nur die Resultate mit Uranoxyd.

Bei der Abtrennung des Ruthenocen und Ferrocen von Uran und den Spaltprodukten durch Sublimation waren die Proben notwendigerweise 30 bis 60 min auf 120 °C erhitzt worden. Wir rechneten deshalb auch mit einem Temperungseffekt, durch den vielleicht nachträglich Ruthenocen gebildet worden war und die hohen Ausbeuten ergab. Ausbeutebestimmungen, bei denen die organische und anorganische Phase statt durch Sublimation durch Extraktion bei Zimmertemperatur voneinander getrennt wurde, zeigten aber innerhalb der Reproduzierbarkeit der Ergebnisse keinen Unterschied in der Ruthenocen-Ausbeute zu den erhitzten Proben (Abb. 5). Die Reproduzierbarkeit ist allerdings bei dem groben Mischen und Vermahlen, wie es in der Reibschale der Fall ist, naturgemäß nicht sehr genau. Sie genügt aber, um sicher zu sein, daß die Hauptmenge des Ruthenocen nicht beim Erhitzen während der Sublimation entstanden ist.

### Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die Synthese von  ${}^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  gelingt durch Uranspaltung in einem Uran-Ferrocen-Gemisch mit überraschend hoher Ausbeute. Bei einem molaren Mischungsverhältnis von  $\text{U} : \text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2 = 0,013$  sind ca. 60% des insgesamt vorhandenen  ${}^{103}\text{Ru}$  als  ${}^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$  gebunden. Mit einer einfachen Stoßsubstitution der Fe-Atome durch energiereiche  ${}^{103}\text{Ru}$ -Atome ist dieses Ergebnis nicht mehr zu erklären,

denn  ${}^{103}\text{Ru}$  ist primär, d. h. bei der Entstehung der Spaltfragmente und während des Abbremsvorganges nur mit ungefähr 1% unter den Spaltprodukten der Massenzahl 103 vertreten<sup>11</sup>. Zur Zeit der Ausbeutebestimmung aber – das Mutternuklid  ${}^{103}\text{Tc}$  hat eine Halbwertszeit von 1,2 min<sup>12</sup>, die anderen Vorläufer eine noch kürzere – sind alle Spaltfragmente der Massenzahl 103 in  ${}^{103}\text{Ru}$  übergegangen. Wenn zu diesem Zeitpunkt aber mehr als 50% der  ${}^{103}\text{Ru}$ -Atome im Ruthenocen zu finden sind, muß an der  ${}^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ -Bildung vorwiegend sekundär entstandenes  ${}^{103}\text{Ru}$  beteiligt sein. Das bedeutet aber, daß der größere Teil des Ruthenocen erst Minuten nach dem Spaltprozeß gebildet wurde.

Dieses überraschende Ergebnis war der Grund für die geschilderte, eingehende Überprüfung der Ausbeutebestimmung. Ein Einfluß der Veränderung der Versuchsbedingungen und auch der Verwendung verschiedener Uranverbindungen auf die Ausbeute wurde jedoch nicht gefunden und ebensowenig konnte ein Einfluß nachträglicher Temperaturerhöhung auf die Ausbeute festgestellt werden.

Der Mechanismus der Ruthenocenbildung aus Ferrocen mit Hilfe der Uranspaltung ist also im Augenblick so zu deuten, daß die Spaltfragmente entsprechend der Stoßvorstellung unabhängig von ihrer Kernladungszahl bevorzugt auf den Positionen der schweren „Fängeratome“ zur Ruhe kommen. Es tritt dann entweder sofort eine chemische Bindung ein, die alle folgenden  $\beta$ -Zerfälle überlebt, oder die verbliebenen Molekülreste sind auch zu einem späteren Zeitpunkt nach den  $\beta$ -Zerfällen noch zu einer Molekülbildung fähig.

Die gefundene Abhängigkeit der Ausbeute vom Mengenverhältnis Uran : Ferrocen ist verständlich. Bei steigendem Urangehalt der Mischungen steigt die Menge des absolut gebildeten Ruthenocens an, weil mit dem Urangehalt die Zahl der Spaltungen steigt. Bezogen auf das gesamte Spaltruthen nimmt die Ruthenocenmenge mit steigendem Urangehalt jedoch ab, weil die Zahl der „Fängeratome“ pro Uran-Atom abnimmt und weil ein größerer Teil der Spaltprodukte von der „Uran-Phase“ selbst wieder absorbiert wird.

Sehr interessant ist auch der Vergleich mit den Retentionen sowohl des Ferrocens wie des Rutheno-

<sup>11</sup> A. C. PAPPAS, Proc. Int. Conf. Peacef. Use Atom. Energ. New York, UN 7, 19 (P 881) [1955]. – Ch. D. CORYELL, Ann. Rev. Nucl. Sci. 2, 305 [1952].

<sup>12</sup> D. GEITHOFF, Diss., Technische Hochschule Karlsruhe 1959.

cens beim  $(n, \gamma)$ -Prozeß. Wie SUTIN und DODSON fanden<sup>13</sup>, beträgt die Retention des Ferrocens ca. 12% und kann durch Erhitzen auf 110 °C noch auf ca. 20% gesteigert werden. Bestimmt man die Retention des Ruthenocens durch Sublimation der bestrahlten Probe bei 120 °C – was einem kurzzeitigen Tempern gleichkommt –, so beträgt sie ca. 20 bis 25%<sup>14</sup>. Die im Vergleich damit sehr viel höhere Ausbeute bei der Anwendung des Spaltprozesses läßt folgern, daß die Bildungswahrscheinlichkeit der Verbindungen nach dem  $(n, \gamma)$ -Prozeß beträchtlich kleiner ist. Vielleicht steht das im Zusammenhang

mit der Konversion niederenergetischer  $\gamma$ -Quanten und der möglicherweise damit verbundenen Zerstörung des gesamten Moleküls beim  $(n, \gamma)$ -Prozeß, wie es von NEFEDOV und TOROPOVA diskutiert wurde<sup>15</sup>, um in der Verbindungsreihe  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ ,  $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ,  $\text{W}(\text{CO})_6$  den starken Retentionsabfall vom  $\text{Cr}(\text{CO})_6$  zum  $\text{W}(\text{CO})_6$  zu erklären.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. BORN, der diese Untersuchungen so freundlich gefördert hat. Ebenso danken wir der Betriebsleitung und der Bestrahlungsgruppe des Forschung-Reaktors München, besonders Herrn Dr. MARTH, für die durchgeführten Bestrahlungen.

<sup>13</sup> N. SUTIN u. R. W. DODSON, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **6**, 91 [1958].

<sup>14</sup> F. BAUMGÄRTNER, E. O. FISCHER u. U. ZAHN, *Chem. Ber.* **91**, 2336 [1958].

<sup>15</sup> V. D. NEFEDOV u. M. A. TOROPOVA, *Zh. Neorg. Khim.* **3**, 175 [1958].

## Das Strahlungsalter der Eisenmeteorite aus Chlor-36-Messungen

Von ELSE VILCSEK und H. WÄNKE

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. **16 a**, 379–384 [1961]; eingegangen am 30. Januar 1961)

Chlorine 36, which is produced by the interaction of cosmic ray particles with nuclei in meteorites, was measured in seven iron meteorites and in one stone meteorite. The decay rates for chlorine-36 in iron meteorites varied between 6.5 and 20.2 dpm/kg. From these and from the concentration of stable spallation products, the exposure ages of these meteorites were calculated. In this way we found for six of the meteorites examined exposure ages close to 500 million years. Only for the Sikhote Alin meteorite the quite different exposure age of 60 million years was measured. As this value is also definitely lower than that found by other authors for this meteorite, it is suggested that the Sikhote Alin had been part of a bigger meteorite which was broken into pieces about 60 million years ago by a collision with another meteorite.

Unter den radioaktiven Spallationsprodukten, die durch die Höhenstrahlung in Meteoriten erzeugt werden, nimmt Chlor-36 eine besondere Stellung ein. Tritium, das mit dem weitaus größten Erzeugungsquerschnitt entsteht, kann wegen der relativ kurzen Halbwertszeit von 12,3 Jahren nur in solchen Meteoriten gemessen werden, deren Fall nicht mehr als einige Jahrzehnte zurückliegt. Im Gegensatz zu den Steinmeteoriten, in denen Tritium in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren sehr reproduzierbar gemessen wurde<sup>1–6</sup>, ergaben Tritiumanalysen von Eisenmeteoriten bisher offenkundig wesentlich zu geringe Werte, wie durch Vergleich mit anderen radioaktiven Spallationsprodukten in einigen Me-

teoriten bewiesen werden konnte<sup>4, 7</sup>. Es ist zur Zeit noch ungeklärt, ob Tritium aus Eisenmeteoriten durch Diffusion entweicht, oder ob es bisher nicht gelang, Tritium aus den Eisenmeteoriten vollständig zu extrahieren. Auch Argon-39 ( $T_{1/2} = 325$  Jahre) konnte bisher nur in solchen Meteoriten nachgewiesen werden, deren Fall bekannt ist<sup>4, 8–10</sup>. Bei den Eisenmeteoriten handelt es sich jedoch zum Großteil um Funde, die, wie von FIREMAN und DE FELICE<sup>4</sup> sowie von WÄNKE und VILCSEK<sup>9</sup> festgestellt werden konnte, in den meisten Fällen kein Argon-39 mehr enthalten, woraus man schließen muß, daß ihr Fall mehr als 1000–1500 Jahre zurückliegt.

Obwohl ein exakter Beweis noch fehlt, so ist doch

<sup>1</sup> F. BEGEMANN, J. GEISS u. D. C. HESS, *Phys. Rev.* **107**, 540 [1957].

<sup>2</sup> F. BEGEMANN, P. EBERHARDT u. D. C. HESS, *Z. Naturforschg.* **14 a**, 500 [1959].

<sup>3</sup> K. GOEBEL u. P. SCHMIDLIN, *Geochim. Cosmochim. Acta* **17**, 342 [1959].

<sup>4</sup> E. L. FIREMAN u. J. DE FELICE, *Geochim. Cosmochim. Acta* **18**, 183 [1960].

<sup>5</sup> K. GOEBEL u. P. SCHMIDLIN, *Z. Naturforschg.* **15 a**, 79 [1960].

<sup>6</sup> J. GEISS, B. HIRT u. H. OESCHGER, *Helv. Phys. Acta*, im Druck.

<sup>7</sup> E. L. FIREMAN, private Mitteilung.

<sup>8</sup> E. L. FIREMAN, *Nature*, Lond. **181**, 1613 [1958].

<sup>9</sup> H. WÄNKE u. E. VILCSEK, *Z. Naturforschg.* **14 a**, 929 [1959].

<sup>10</sup> K. GOEBEL, Conference on the Use of Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Copenhagen 1960, RICC/49.