

um 10–15%²⁰. Beide Effekte führen zur Veränderung des Spektrums. Wird der berechnete Verlauf auf den gemessenen Resonanzfluß bezogen, so ist der berechnete schnelle Fluß 15% zu hoch.

Für die Berechnung der Fehlstellendichte ist aber gerade der spektrale Verlauf im Spezialelement notwendig. Da die Bestrahlungsproben durch die Ver-

drängung des Wassers der Überhöhung des Resonanzflusses entgegenwirken, kann auch für diese Position die berechnete spektrale Verteilung der Berechnung erzeugter Gitterfehlstellen zugrunde gelegt werden.

Herrn Professor Dr. H. MAIER-LEIBNITZ danke ich für das freundliche Interesse, das er dieser Arbeit entgegenbrachte, und Herrn Dr. T. SPRINGER für zahlreiche Hinweise und Anregungen.

²⁰ s. Anm. ¹⁰, Abb. 11 a, b.

Zur Chemie bei Kernprozessen

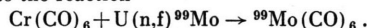
IV. Anwendung der Uranspaltung zur Synthese von trägerfreiem Molybdän-hexacarbonyl-(⁹⁹Mo)*

Von F. BAUMGÄRTNER und P. REICHOLD

Aus dem Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. **16 a**, 945–948 [1961]; eingegangen am 15. Juni 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Pure ⁹⁹Mo(CO)₆ was produced free of other reaction products by nuclear fission in a mixture of Cr(CO)₆ and U₃O₈ according to the reaction



The relative yield ranged up to 60% and was equal to the yield we had found formerly for the production of ¹⁰³Ru(C₅H₅)₂ by the same method.

Wir beschrieben kürzlich die Direktmarkierung von Ruthenocen, Ru(C₅H₅)₂, mit ¹⁰³Ru durch Spaltung von Uran in einer Mischung aus U₃O₈ und Ferrocen¹. Nach unserer Arbeitshypothese sollte eine Stoßsubstitution durch Spaltprodukte vorwiegend an den schweren Atomen eintreten und bei chemisch geeigneten Substituenten ganz allgemein die Herstellung markierter Verbindungen, vornehmlich anorganischer Komplexverbindungen, metallorganischer Verbindungen, organischer Jodverbindungen etc. ermöglichen. In weiteren Versuchen haben wir das bestätigt gefunden und wollen als nächstes hier die Spaltsynthese einer anorganischen Komplexverbindung, nämlich ⁹⁹Mo-hexacarbonyl, ⁹⁹Mo(CO)₆, beschreiben.

Experimenteller Teil

1. Vorbereitung, Bestrahlung und Aufarbeitung der bestrahlten Proben

Zur Gewinnung des trägerfreien ⁹⁹Mo(CO)₆ aus Cr(CO)₆ bestrahlten wir in einer Reibschale einige 100 mg schwere gut vermahlene Mischungen von

Cr(CO)₆ und U₃O₈ (Molverhältnis 2,8·10⁻⁴ bis 0,4) 20 bis 30 min lang am Kern des FRM bei einem thermischen Neutronenfluß von ca. 10¹³ n/cm² sec. Mehrere Stunden nach Bestrahlungsende wurden die Proben geöffnet und bei 90 °C im Hochvakuum durch eine ca. 5 cm lange Säule aus Glaswolle sublimiert.

Das γ-Spektrum des Sublimats, aufgenommen mit einem 2,5 × 3'' NaJ(Tl)-Kristall und einem Einkanal-Impulshöhenanalysator (Fa. Telefunken), zeigt neben dem ⁵¹Cr der „Fängerverbindung“ nur noch ⁹⁹Mo und dessen kürzerlebiges Folgeprodukt ^{99m}Tc. Durch weitere Sublimationen läßt sich der Gehalt an ⁹⁹Mo nicht verringern.

Um sicher zu sein, daß unter der Photolinie des ⁵¹Cr bei 0,32 MeV keine γ-Aktivität eines Spaltproduktes verborgen liegt, wurden Versuche mit Uranylacetat ausgeführt, in dem das spaltbare ²³⁵Uran auf 20% angereichert war. Die Aktivität der Spaltprodukte steigerte sich dadurch um das 28-fache und überwog damit bei weitem die ⁵¹Cr-Aktivität. Es zeigte sich eindeutig, daß nur Molybdän-99 das Chrom-hexacarbonyl bei der Sublimation begleitet; siehe Abb. 1.

2. Identifizierung und Trennversuche von ⁹⁹Mo(CO)₆/Cr(CO)₆

Bei der sublimierbaren ⁹⁹Mo-Aktivität handelte es sich um eine trägerfreie Verbindung, die neben einigen

* Zur Chemie bei Kernprozessen III. Dibenzol-technetium(I)-Kation durch Elementumwandlung aus Dibenzol-molybdän(0). Chem. Ber. **94**, 2198 [1961].

¹ F. BAUMGÄRTNER u. P. REICHOLD, Z. Naturforsch. **16 a**, 374 [1961].



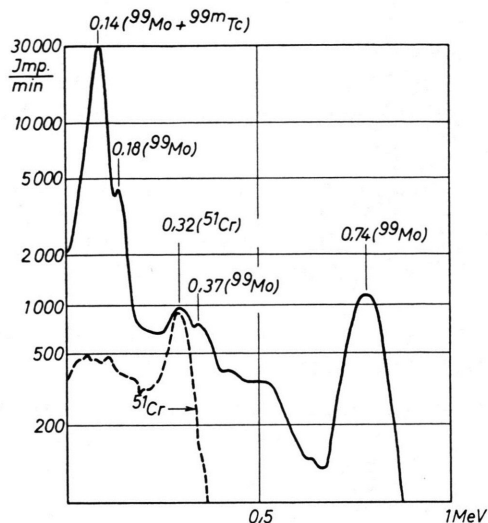


Abb. 1. γ -Spektrum vom Sublimat eines neutronenbestrahlten Gemisches von $\text{Cr}(\text{CO})_6$ und Uranylacetat (20% ^{235}U).

hundert Milligramm Fängerverbindung zu untersuchen war. Wir bemühten uns deshalb, einen chromatographischen Trennungsgang zu finden.

Unter zahlreichen Adsorptions- und Lösungsmitteln fanden wir noch den besten Trenneffekt auf neutralem Al_2O_3 der Aktivitätsstufe II (Fa. Woelm) mit absolutem Cyclohexan als Eluiermittel. In Abb. 2 ist die mit einer 3 m langen Trennsäule erreichte Verteilung dargestellt. Die beiden Aktivitäten des Molybdäns und Chrom ließen sich auf Grund ihrer unterschiedlichen γ -Aktivität getrennt registrieren. Wesentlich für die Identifizierung der trägerfreien Mo-Verbindung war es, daß Gewichtsmengen $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$, die wir zur besseren Registrierung ebenfalls radioaktiv markiert hergestellt hatten, genau dasselbe chromatographische Verhalten zeigten.

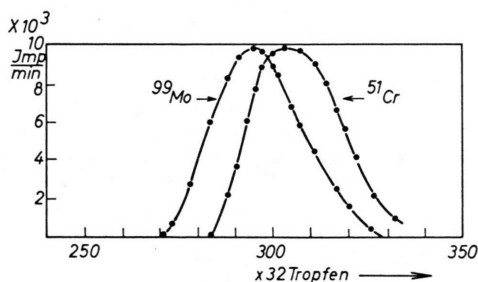
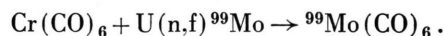


Abb. 2. Verteilung des ^{99}Mo und ^{51}Cr im Eluat einer 3 m langen Säule. Dieselbe Verteilung ergibt sich auch mit wägbaren Mengen von radioaktiv markiertem $\text{Mo}(\text{CO})_6$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$. Säulendurchmesser: 13 mm, Säulenfüllung: Al_2O_3 neutral (Fa. Woelm), Aktivitätsstufe II, Eluiermittel: absolutes Cyclohexan, Tropfgeschwindigkeit 0,25 ml/min.

Die trägerfreie ^{99}Mo -Verbindung gleicht auch in ihrer Löslichkeit in organischen Solventien dem $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Außerdem kann sich die Verbindung auf Grund ihrer

Entstehung in $\text{Cr}(\text{CO})_6$ nur aus CO-Molekülen oder aus den Elementen Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Kombinationsprodukten von diesen aufbauen.

Unter allen Kohlenstoff-Sauerstoffverbindungen des Molybdäns ist keine andere als $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bekannt, die alle diese Eigenschaften aufweist. Offenbar handelt es sich in der Tat um trägerfreies $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$, dessen Entstehung bei der Uranspaltung folgendermaßen formuliert werden kann:



3. Ausbeutebestimmung und Prüfung eines Temperungseffektes

Die bei der Spaltsynthese von $^{103}\text{Ru}(\text{C}_5\text{H}_2)_2$ gefundene Ausbeute¹ erreichte Werte bis zu 60% aller vorhandenen Ruthen-Atome. Das konnte auf Grund der viel geringeren, primären Spaltausbeute von ^{103}Ru nur mit einer sekundären Bildung des Ruthenocens erklärt werden. Es war deshalb von besonderem Interesse, die Ausbeute auch bei der Spaltsynthese von $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ zu erfahren. Dazu war noch die Kenntnis der ^{99}Mo -Aktivität im Sublimationsrückstand notwendig, die wir nach dem Trennungsgang von SCADDEN und BALLOU² bestimmten.

Entsprechend lösten wir den Rückstand, nachdem er mit einer bekannten Menge Ammonmolybdat versetzt worden war, in konzentrierter Salpetersäure auf und verdünnten die Lösung auf ca. 30 ml. Bei der Zugabe von 5 ml alkoholischer, 2-proz. Benzoinoxim-Lösung fiel dann das Molybdän aus. Nach Abzentrifugieren und Waschen mit Wasser wurde der Niederschlag mit 6 ml rauchender Salpetersäure erneut gelöst. 4 ml konzentrierter Ammoniak neutralisierten die vorher auf etwa 25 ml verdünnte Lösung, aus der dann abermals mit Benzoinoxim das Molybdän ausgefällt wurde. Diese Umfällung wiederholten wir noch zweimal. Der zuletzt erhaltene Niederschlag wurde schließlich in einer Mischung aus 3 ml rauchender Salpetersäure und 3 ml 72-proz. Perchlorsäure gelöst und dann bis fast zur Trockene eingeeengt. Den hierbei verbleibenden Rückstand lösten wir wieder in 10 ml Wasser und reinigten die Lösung noch von Spuren trägerfreier Fremdaktivitäten durch eine Eisen(III)-Fällung mit Ammoniak. Die abfiltrierte Lösung säuerten wir dann mit 6-n. HNO_3 an und fällten durch Zugabe von 1 ml $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ -Lösung (100 mg/ml) das Molybdän als PbMoO_4 aus.

Zur Prüfung der Aktivitätsreinheit des abgetrennten Molybdäns wurde von dem bei 110 °C getrockneten und dann gewogenen Bleimolybdat das γ -Spektrum aufgenommen. Aus dem Photopeak bei 0,74 MeV und der chemischen Ausbeute bei der Abtrennung ließ sich,

² E. M. SCADDEN u. N. E. BALLOU, US-Report NAS-NS-3009 (1960), S. 22 ff.

wie beim Sublimat, die gesamte ^{99}Mo -Aktivität in den betreffenden Komponenten berechnen.

Für die Ermittlung der Ausbeute an $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ wurde ferner noch angenommen, daß sich durch die Bestrahlung nichts am Gewichtsverhältnis Uran zu Chromhexacarbonyl geändert hatte. Das darf angenommen werden, da die Strahlungszersetzung nur geringfügig ist, wie die relativ große Ausbeute bei der Rückgewinnung des Chromhexacarbonyls zeigt. Sie lag bei 80 bis 85%. Den Verlust von 15 bis 20% schreiben wir vor allem der großen Flüchtigkeit der Hexacarbonyle zu, die bei der Sublimation bis in die Kühlfalle der Vakuumpumpe vordringen.

Als Beispiel für die Reproduzierbarkeit der Ausbeutebestimmungen seien die Ergebnisse von drei, in ihrem Mischungsverhältnis gleichen Proben wiedergegeben (Tab. 1).

Probe	$^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ Imp./min	nicht flüchtiges ^{99}Mo Imp./min	Aus- beuten an $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$
1	$165\,500 \pm 203$	$190\,800 \pm 218$	46,4%
2	$156\,500 \pm 198$	$165\,700 \pm 203$	48,5%
3	$110\,000 \pm 166$	$125\,200 \pm 177$	46,8%

In Hinsicht auf die Streuung, die durch das schwierig reproduzierbare Vermischen der Proben hervorgerufen wird, ist diese Genauigkeit durchaus befriedigend.

Die so erhaltenen Ausbeuten von 5 verschiedenen Mischungsverhältnissen sind in Abb. 3 dargestellt. Sie stimmen im entsprechenden Mischungsbereich auffallend gut mit den früher gefundenen Ruthenocen- (^{103}Ru) -Ausbeuten überein.

Der Wert beim Atomverhältnis $8,4 \cdot 10^{-4}$ wurde mit 90% angereichertem UO_2 aufgenommen, um trotz der

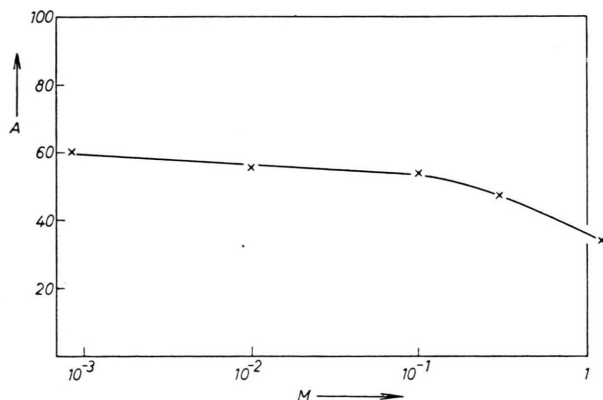


Abb. 3. Die relativen Ausbeuten $A = \frac{^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6 \cdot 100}{^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6 + ^{99}\text{Mo}_{\text{Rest}}}$ bei Mischungen mit verschiedenem Atomverhältnis $M = \text{U}/\text{Cr}(\text{CO})_6$.

geringen Uranmenge noch eine gut meßbare Molybdän-Aktivität zu erhalten.

Wie Abb. 3 zeigt, finden sich bei günstigen Mischungsverhältnissen bis zu 60% der vorhandenen ^{99}Mo -Atome im $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ wieder. Andererseits dürfte aber bei der Uran-235-Spaltung in der Isobarenreihe 99 das ^{99}Mo primär nur mit 2% entstehen³. Es muß deshalb, wie bei der Spaltsynthese von Ruthenocen- (^{103}Ru) , angenommen werden, daß sich die Hauptmenge $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ sekundär irgendwann nach dem β -Zerfall der isobaren Vorläufer gebildet hat. Da nun bei der Abtrennung der Hexacarbonyle durch Sublimation die Proben 30 bis 60 Minuten auf 90°C erhitzt worden sind, bestand die Möglichkeit, daß die sekundäre Bildung dabei als Temperatureffekt vonstatten ging.

In zwei unabhängigen Versuchen sublimierten wir deshalb je einen Teil der Proben nicht, sondern extrahierten hierbei die Hexacarbonyle durch Digerieren mit Chloroform bei Zimmertemperatur. Die Lösungen wurden dann durch eine G 4-Fritte gesaugt und im Vakuum bei Zimmertemperatur wieder eingetrocknet. Daraufhin erst wurden die Hexacarbonyle zur Reinigung von begleitenden Restaktivitäten, vornehmlich Spaltjod, sublimiert. Beim Vergleich mit den sofort sublimierten Teilen zeigte sich kein entscheidender Unterschied in der gebildeten Menge von $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$:

$^{99}\text{Mo}/\text{Cr}(\text{CO})_6$ [Imp./min mg]	
Probe extr.	Probe subl.
$74,5 \pm 0,76$	$75,2 \pm 1,1$
$623 \pm 2,7$	$627 \pm 2,8$

Es ist demnach also die Hauptmenge des $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ nicht erst beim Erhitzen während der Sublimation entstanden, sondern schon vorher.

Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Bei einem Atomverhältnis Uran zu Chromhexacarbonyl von $8,4 \cdot 10^{-4}$ wurden 60% aller ^{99}Mo -Atome als Molybdänhexacarbonyl vorgefunden. Bei zunehmendem Uragehalt nimmt, wohl wegen der zunehmenden Selbstabsorption der Spaltprodukte im Uran, die relative Ausbeute ab. Bei einem Atomverhältnis von 1,2 sind es noch ca. 34%.

Die Ausbeute stimmt ungefähr mit den Retentionswerten der Hexacarbonyle beim SZILARD-CHALMERS-Effekt überein; Chromhexacarbonyl hat 70%, Molybdänhexacarbonyl 66% Retention⁴. Es fehlt aber bei der Spaltsynthese, wie schon erwähnt, der Tem-

³ A. C. PAPPAS, Proc. Int. Conf. Peacef. Use Atom. Energ. New York UN 7, 19 [1955]; (P 881). — CH. D. CORYELL, Ann. Rev. Nucl. Sci. 2, 305 [1952].

⁴ V. D. NEFEDOV u. M. A. TOROPOVA, Zh. Neorg. Khim. 3, 175 [1958].

perungseffekt, der bei der (n,γ) -Reaktion sehr ausgeprägt ist⁵.

Es wird deshalb, wie schon auf Grund der Befunde am Ruthenocen- (^{103}Ru) , angenommen, daß der Entstehungsmechanismus der Moleküle bei der Spaltsynthese nicht genau derselbe ist wie der Retentionsmechanismus beim SZILARD-CHALMERS-Effekt.

Es taucht noch die Frage auf, warum kein $\text{Ru}(\text{CO})_5$, das andere, chemisch noch mögliche, einkernige Carbonyl der Spaltelemente gefunden wurde. Ruthenopentacarbonyl ist jedoch eine wenig stabile Verbindung, die sich schon bei Zimmertemperatur oder bei Lichteinwirkung zum Ruthenenneacarbonyl dimerisiert⁶. In den bei 90 °C sublimierten Proben konnte $\text{Ru}(\text{CO})_5$ deshalb aus Stabilitätsgründen nicht auftreten.

⁵ F. BAUMGÄRTNER u. U. ZAHN, unveröffentlicht.

⁶ W. MANCHOT u. W. J. MANCHOT, Z. anorg. allg. Chem. **226**, 385 [1936]. — W. HIEBER u. H. HEUSINGER, J. Inorg. Nucl. Chem. **4**, 179 [1957].

treten. Wir suchten es aber auch in den bei Zimmertemperatur gewonnenen Chloroform-Extrakten vergeblich.

Ob die Vermutung zutrifft, daß bei der Direkt-synthese durch Atomspaltung nur die homologen Elemente der Fängerverbindung eine Molekülbildung eingehen können, oder ob die bisher gefundene, selektive Molekülbildung nur auf der unterschiedlichen Stabilität der wenigen, chemisch möglichen Verbindungen beruht, das kann aus dem Fehlen des $\text{Ru}(\text{CO})_5$ noch nicht entschieden werden. Wir neigen zur letzten Annahme, werden diese Frage aber an einer dazu besser geeigneten Verbindungsreihe noch näher untersuchen.

Unser besonderer Dank gilt Herrn Prof. Dr. H. J. BORN für seine stets freundliche Förderung, sowie der Betriebsleitung und der Bestrahlungsgruppe des Forschungsreaktors München für die durchgeführten Bestrahlungen.

NOTIZEN

Bemerkungen zur Natur der Leuchtzentren in aktivatorfreien ZnS-Luminophoren

Von W. VAN GOOL und A. P. CLEIREN

Philips Forschungslaboratorium
N.V. Philips' Gloeilampenfabrieken Eindhoven-Niederlande
(Z. Naturforschg. **16 a**, 948—950 [1961]; eingegangen am 25. April 1961)

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL zum 60. Geburtstag gewidmet

Wird ZnS von Fluoreszenz-Qualität mit Halogeniden geätzt, so beobachtet man nach Abkühlung während der Erregung mit langwelligem UV (3650 Å) eine blaue Lumineszenz. Dieses „himmelblaue Leuchten“ (auch selbst-aktivierte Emission oder kurz SA-Emission genannt) war Gegenstand vieler Untersuchungen. RIEHL und seine Mitarbeiter^{1–3} lieferten wichtige Beiträge auf diesem Gebiet.

So einfach auch die Herstellung solcher Phosphore sein mag, so kompliziert ist die theoretische Interpretation. Bekanntlich wird die in ZnS beobachtete Lumineszenz im allgemeinen durch Störungen im idealen Kristallgitter verursacht.

Folgende Störungen kommen in Frage:

1. Ein Überschuß an Zink, entweder im Zwischen-

gitterraum (Zn_i) oder auf Gitterstellen. Im letzten Fall entstehen leere Schwefelplätze (V_s).

2. Ein Überschuß an Schwefel. Wegen der Größe der Atome und des zur Verfügung stehenden Raums im Gitter ist hier S_i weniger wahrscheinlich als V_{Zn} .

3. Chlor auf Schwefelplätzen (Cl_s).

4. Sauerstoff auf Schwefelplätzen (O_s).

5. Assoziationen der unter 1 bis 4 genannten Gitterfehlstellen.

Das Vorhandensein von zwei oder mehr der genannten Fehlstellen ist für das Auftreten der SA-Emission notwendig.

Im folgenden wird gezeigt, daß man heute noch keine Entscheidung unter den Möglichkeiten treffen kann, einerseits wegen der mangelnden Übereinstimmung zwischen den experimentellen Ergebnissen der verschiedenen Forscher, und andererseits weil die Versuche noch nicht die für die Theorie notwendigen Erkenntnisse liefern.

1. Das Fehlen von Cl oder O in ZnS kann nicht hinreichend genau geprüft werden

Es ist üblich, das käufliche ZnS in einer H_2S -Atmosphäre zu glühen, um ZnCl_2 , ZnSO_4 oder H_2O zu entfernen^{1, 4–6}. Diese Methode genügt zwar für die Ent-

¹ N. RIEHL u. H. ORTMANN, Angew. Chem. **68**, 513 [1956].

² N. RIEHL u. H. ORTMANN, Über den Aufbau der Zinksulfid-Luminophore, Verlag Chemie G.m.b.H., Weinheim (Bergstraße) 1957.

³ N. RIEHL u. R. SIZMANN, Z. Naturforschg. **14 a**, 394 [1959].

⁴ W. v. GOOL, Fluorescence Centres in ZnS, Thesis, Amsterdam 1961.

⁵ A. V. LAVROV, Bull. Acad. Sci. USSR, Physical Series **23**, 1337 [1959] (English Translation).

⁶ A. A. BUNDEL, A. I. RUSANOVA u. L. G. TAUSHKANOV, Bull. Acad. Sci. USSR, Physical Series **23**, 1313 [1959] (English Translation).