

EUR 3282.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

NEUBILDUNG MARKIERTER MOLEKÜLE
BEI DER URANSPLALTUNG

von

J. H. BORN

(Institut für Radiochemie der TH München)

1967



Bericht abgefasst vom
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München,
München - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 070-64-6 RISD

HINWEIS

Das vorliegende Dokument ist im Rahmen des Forschungsprogramms der Kommission der Europäischen Atomgemeinschaft (EURATOM) ausgearbeitet worden.

Es wird darauf hingewiesen, daß die Euratomkommission, ihre Vertragspartner und die in deren Namen handelnden Personen :

keine Gewähr dafür übernehmen, daß die in diesem Dokument enthaltenen Informationen richtig und vollständig sind, oder daß die Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden und Verfahren nicht gegen gewerbliche Schutzrechte verstößt;

keine Haftung für die Schäden übernehmen, die infolge der Verwendung der in diesem Dokument enthaltenen Informationen, oder der in diesem Dokument beschriebenen technischen Anordnungen, Methoden oder Verfahren entstehen könnten.

Dieser Bericht wird in den auf der vierten Umschlagseite genannten Vertriebsstellen

zum Preise von DM 3,20

FF 4,—

FB 40,—

Lit. 500

Fl. 3,—

verkauft.

Es wird gebeten, bei Bestellungen die EUR-Nummer und den Titel anzugeben, die auf dem Umschlag jedes Berichts aufgeführt sind.

Gedruckt von Guyot, s.a.

Brüssel, März 1967

Das vorliegende Dokument wurde an Hand des besten Abdruckes vervielfältigt, der zur Verfügung stand.

EUR 3282.d

NEUBILDUNG MARKIERTER MOLEKÜLE BEI DER URANSPLATUNG
von J. H. BORN (Institut für Radiochemie der TH München)

Europäische Atomgemeinschaft - EURATOM
Bericht abgefasst vom Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München, München (Deutschland)
Euratom-Vertrag Nr. 070-64-6 RISD
Brüssel, März 1967 - 18 Seiten - FB 40

Im ersten Teil des Berichtes werden Versuche beschrieben, bei denen Benzolchromtricarbonyl mit Neutronen bestrahlt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass als bevorzugtes Reaktionsprodukt nach dem (n, γ) -Prozess Chromhexacarbonyl auftritt. Die Abhängigkeit der Ausbeuten der Reaktionsprodukte von der Bestrahlungstemperatur und von einer Temperung wird bestimmt. Durch Diskussion der dabei erhaltenen Daten ergibt sich eindeutig, dass bei der Primärreaktion vorwiegend nicht freie Chromatome, sondern Chromatome mit Carbonylgruppen gebildet werden. Dadurch wird die Bildung von Dibenzolchrom entscheidend behindert.

EUR 3282.d

FORMATION OF LABELLED COMPOUNDS UNDER NEUTRON
IRRADIATION by J. H. BORN (Institut für Radiochemie der TH München)

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by the Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München, Munich (Germany)
Euratom Contract No. 070-64-6 RISD
Brussels, March 1967 - 18 pages - FB 40

The first part of the report deals with experiments involving the neutron irradiation of benzene chromium tricarbonyl. The results show that chromium hexacarbonyl is formed as the preferential reaction product after the (n, γ) process. The dependence of the reaction product yields on the irradiation temperature and on annealing was determined. Discussion of the data thus obtained revealed clearly that not free chromium atoms, but rather chromium atoms containing carbonyl groups, are mainly formed during the primary reaction, thus impeding the formation of dibenzene chromium.

EUR 3282.d

FORMATION OF LABELLED COMPOUNDS UNDER NEUTRON
IRRADIATION by J. H. BORN (Institut für Radiochemie der TH München)

European Atomic Energy Community - EURATOM
Report prepared by the Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München, Munich (Germany)
Euratom Contract No. 070-64-6 RISD
Brussels, March 1967 - 18 pages - FB 40

The first part of the report deals with experiments involving the neutron irradiation of benzene chromium tricarbonyl. The results show that chromium hexacarbonyl is formed as the preferential reaction product after the (n, γ) process. The dependence of the reaction product yields on the irradiation temperature and on annealing was determined. Discussion of the data thus obtained revealed clearly that not free chromium atoms, but rather chromium atoms containing carbonyl groups, are mainly formed during the primary reaction, thus impeding the formation of dibenzene chromium.

Im zweiten Teil des Berichtes werden Untersuchungen beschrieben, die die im Anschluss an Isomerenübergänge stattfindenden chemischen Reaktionen aufklären sollen. Es wurde durch Neutronenbestrahlung von Brom eine Mischung des Isomerenpaares $^{80m}\text{Br}/^{80}\text{Br}$ erzeugt und mit Halogenbenzolen vermennt. Die gaschromatographische Analyse kombiniert mit Aktivitätsbestimmungen legt die Vermutung nahe, dass nicht nur die aus dem Isomerenübergang stammenden ^{80}Br -atome zu Substitutionsreaktionen führen, sondern dass wesentlich auch inaktives Brom an diesen Reaktionen beteiligt ist, wobei die erforderliche Energie offenbar nur aus dem isomeren Übergang stammen kann.

In the second part of the report an account was given of studies aimed at throwing light on the chemical reactions which take place after isomeric transitions. A mixture of the isomeric pair $^{80m}\text{Br}/^{80}\text{Br}$ was produced by the neutron reduction of bromine and mixed with halogen benzolene. Gas-chromatographic analysis in conjunction with activity determinations suggests that it is not only the ^{80}Br atoms from the isomeric transition which cause substitute reactions but that inactive bromine also plays a major part in these reactions, and the necessary energy can apparently only come from the isomeric transition.

In the second part of the report an account was given of studies aimed at throwing light on the chemical reactions which take place after isomeric transitions. A mixture of the isomeric pair $^{80m}\text{Br}/^{80}\text{Br}$ was produced by the neutron reduction of bromine and mixed with halogen benzolene. Gas-chromatographic analysis in conjunction with activity determinations suggests that it is not only the ^{80}Br atoms from the isomeric transition which cause substitute reactions but that inactive bromine also plays a major part in these reactions, and the necessary energy can apparently only come from the isomeric transition.

EUR 3282.d

EUROPÄISCHE ATOMGEMEINSCHAFT - EURATOM

NEUBILDUNG MARKIERTER MOLEKÜLE
BEI DER URANSPLATUNG

von

J. H. BORN
(Institut für Radiochemie der TH München)

1967



Bericht abgefasst vom
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule München,
München - Deutschland

Euratom-Vertrag Nr. 070-64-6 RISD

ZUSAMMENFASSUNG

Im ersten Teil des Berichtes werden Versuche beschrieben, bei denen Benzolchromtricarbonyl mit Neutronen bestrahlt wurde. Die Ergebnisse zeigen, dass als bevorzugtes Reaktionsprodukt nach dem (n, γ)-Prozess Chromhexacarbonyl auftritt. Die Abhängigkeit der Ausbeuten der Reaktionsprodukte von der Bestrahlungstemperatur und von einer Temperung wird bestimmt. Durch Diskussion der dabei erhaltenen Daten ergibt sich eindeutig, dass bei der Primärreaktion vorwiegend nicht freie Chromatome, sondern Chromatome mit Carbonylgruppen gebildet werden. Dadurch wird die Bildung von Dibenzolchrom entscheidend behindert.

Im zweiten Teil des Berichtes werden Untersuchungen beschrieben, die die im Anschluss an Isomerenübergänge stattfindenden chemischen Reaktionen aufklären sollen. Es wurde durch Neutronenbestrahlung von Brom eine Mischung des Isomerenpaares $^{80m}\text{Br}/^{80}\text{Br}$ erzeugt und mit Halogenbenzolen vermennt. Die gaschromatographische Analyse kombiniert mit Aktivitätsbestimmungen legt die Vermutung nahe, dass nicht nur die aus dem Isomerenübergang stammenden ^{80}Br -atome zu Substitutionsreaktionen führen, sondern dass wesentlich auch inaktives Brom an diesen Reaktionen beteiligt ist, wobei die erforderliche Energie offenbar nur aus dem isomeren Übergang stammen kann.

Vorbemerkungen:

Im Rahmen des oben genannten Forschungsvertrages sollten grundlegende Versuche über Markierungsreaktionen mittels Kernreaktionen angestellt werden.

Maßgebend für die praktische Durchführung von Markierungsreaktionen sind die allgemeinen Vorstellungen über die an Kernreaktionen sich anschließenden chemischen Prozesse. Nach den derzeit gültigen Hypothesen über diese Prozesse wird die Struktur der beteiligten Moleküle zuerst zerstört; anschließend sollen die Fragmente zum Ausgangsmolekül oder zu neuen Molekülen rekombinieren. Welche Verbindungen dabei bevorzugt gebildet werden, ob es die thermodynamisch stabilsten, die strukturell einfachsten sind, oder ob die Rekombination durch andere Umstände bestimmt wird, darüber sind unsere Kenntnisse noch recht lückenhaft.

Das gilt besonders für die Reaktionen in der kondensierten Phase. Übersichtlicher sind die Prozesse in der Gasphase. Weil jedoch Markierungsreaktionen seltener durch Bestrahlung gasförmiger Substanzen durchgeführt werden, so haben wir unsere Untersuchungen auf die Vorgänge bei Bestrahlung fester Verbindungen ausgerichtet.

Die Schwierigkeiten bei der Deutung der Ergebnisse solcher Versuche liegen in den unübersichtlichen Verhältnissen bei der Entstehung der Fragmente begründet, die wegen ihrer vielseitigen chemischen Bindungsmöglichkeiten zur Bildung einer recht großen Zahl schwierig analysierbarer Produkte Anlaß geben.

Manuskript erhalten am 26. Januar 1967

Wir haben deshalb für unsere Untersuchungen über Molekülbildung zunächst beim n, γ -Prozess eine Verbindung gesucht, bei der es nur eine eng begrenzte und bekannte Zahl von rekombinationsfähigen Fragmenten gibt. Im Benzolchromtricarbonyl, $C_6H_6Cr(CO)_3$, liegt mit der einen Molekülhälfte von Dibenzolchrom(0), $Cr(C_6H_6)_2$ und der anderen Hälfte von Chromhexacarbonyl, $Cr(CO)_6$, eine geeignete Verbindung vor.

Zur Rück- und Neubildung mit Chrom sind nur der Benzolring und die Carbonylgruppen fähig. Die dabei gebildeten Verbindungen sind bequem sublimierbar. Alle anderen Fragmente führen mit ^{51}Cr -Atomen zu nicht-flüchtigen Produkten. Bei der Rekombination können sich nun die Fragmente sowohl zur Ausgangsverbindung zurückbilden als auch noch symmetrisch um das Zentralatom anordnen und die beiden Stammverbindungen $^{51}Cr(C_6H_6)_2$ und $^{51}Cr(CO)_6$ bilden.

Die Ergebnisse dieser Arbeiten sind in den technischen Berichten der ersten vier Vierteljahre zusammengestellt worden.

Im zweiten Teil des Forschungsprogramms wurden anschließend chemische Reaktionen, die durch einen Isomerenzerfall ausgelöst werden, untersucht.

Beim isomeren Übergang ^{80m}Br (Halbwertszeit 4,5 h) zu ^{80}Br (Halbwertszeit 18 min) treten Gammaquanten mit Energien der Größe von KeV auf. Die Rückstoßenergie dieser Quanten übersteigt nicht die Energie der immer vorhandenen thermischen Stöße. Sie sollte daher eigentlich zu "heißen" Reaktionen nicht ausreichen. Allerdings sind diese niederenergetischen Gammaquanten konvertiert. Es entstehen bei dieser Konversion kurzlebige, hochpositiv geladene ^{80}Br -Ionen. Solche Bromionen reagieren mit Halogenbenzolen zu überschaubaren

Produkten, deren Ausbeute aus der Beta- und Gamma-Strahlung beim Zerfall des ^{80}Br bestimmt werden kann. Aus der Analyse der Reaktionsprodukte sollte auf den Reaktionsmechanismus geschlossen werden können. Diese Untersuchungen sind in den letzten beiden Vierteljahresberichten dargestellt. Die Arbeiten konnten noch nicht vollständig abgeschlossen werden. Sie werden weitergeführt.

Gemäß Artikel 8-20 des Forschungsvertrages sind im folgenden noch einmal alle im Rahmen dieses Vertrages durchgeführten Forschungsarbeiten sowie die erzielten Ergebnisse dargelegt.

Entsprechend den beiden Forschungsgebieten ist der Bericht unterteilt in:

- 1.) Arbeiten über den Mechanismus der Molekülneubildung beim n,γ -Prozeß in Feststoffen.
- 2.) Arbeiten über den Mechanismus chemischer Reaktionen beim Isomerenzerfall in flüssiger Phase.

I. Teil

Arbeiten über den Mechanismus der Molekülneubildung beim n,γ -Prozeß in Feststoffen.

In den letzten Jahren wurde eine Vielzahl von Verbindungen in festem Zustand mit Neutronen bestrahlt und die Ausbeuten an den einzelnen Reaktionsprodukten sowie die Retention des neu entstandenen radioaktiven Kerns im Ausgangsmolekül gemessen. Es war jedoch schwierig, Systeme zu finden, bei denen sich nach dem Reaktionsablauf die Reaktionsprodukte den möglichen Reaktionen eindeutig zuordnen ließen.

Das für unsere Versuche gewählte Benzolchromtricarbonyl erwies sich, wie erwartet, als besonders geeignet. Für die Reaktionsprodukte konnten wirksame Trennverfahren ausgearbeitet werden. Die drei besonders interessierenden Produkte $\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$, $\text{CrC}_6\text{H}_6(\text{CO})_3$ und $\text{Cr}(\text{CO})_6$ sind leicht von allen übrigen durch Sublimation zu trennen. Die Auftrennung der Gruppe selbst gelang mit chromatographischen Methoden, wie im experimentellen Teil angegeben wird. Auch die Darstellung der Ausgangsverbindung wird im experimentellen Anhang mitgeteilt.

Durch Variation der für die Bestrahlung maßgebenden Parameter, insbesondere der Temperatur, wurden wesentliche Änderungen in den Ausbeuten der genannten drei Verbindungen erzielt. Die Ausbeuten und ihre Abhängigkeit von der Temperatur und den Temperaturbehandlungen führten zur eindeutigen Klärung des Reaktionsablaufes.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle zusammengefaßt:

	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Cr}(\text{CO})_3$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$
Bildungswärme	- 56,6 kcal	- 115,3 kcal	- 169,8 kcal
Normaltemperaturretention	0,24 %	10,0 %	13,5 %
getempert bei 120°C	0,24 %	12,5 %	16,5 %
Retention bei 4°K	0,05 %	5,0 %	4,0 %

Die Retention von Benzolchromtricarbonyl und Chromhexacarbonyl schwankt (bei 5 Bestimmungen) maximal 2 % um den angegebenen Mittelwert. Die Retention von Dibenzolchrom stimmte auf 0,1 % (bei 3 Versuchen) überein. Daraus folgt, daß die Veränderungen der Retention durch das Tempern bei 120° beim Benzol-

chromtricarbonyl und bei Chromhexacarbonyl reell sind, daß beim Dibenzolchrom jedoch die Fehlergrenze für eine eindeutige Klärung zu groß ist.

Überraschend für die Versuchsergebnisse bei Normaltemperatur ist der große Ausbeuteunterschied zwischen $^{51}\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ und $^{51}\text{Cr}(\text{CO})_6$. Die Annahme von Harbottle und Sutin, bei einer geringeren Ligandenzahl gäbe es eine höhere Retention, bestätigt sich hier nicht. Die Rückstoßatome rekombinieren im Gegenteil hauptsächlich mit 4 oder 6 Liganden anstatt nur mit 2. Auch die Annahme, die Rauscher, Dodson und Sutin zur Erklärung der stereospezifischen Rekombination gaben, nämlich, daß die den Rekombinationsort umgebende Kristallphase die Symmetrie des Rekombinationsproduktes bestimme, trifft im Falle des Benzolchromtricarbonyls ebenfalls nicht zu. In einer Umgebung unsymmetrischer Moleküle ordnen sich Rückstoßprodukte ihre neuen Liganden hauptsächlich symmetrisch an, obwohl die symmetrischen Chromhexacarbonylmoleküle sogar noch ein größeres Volumen einnehmen, als die Benzolchromtricarbonyl-Ausgangsmoleküle. Im Benzolchromtricarbonyl beträgt der Ring-Metall-Abstand nämlich $1,5 \text{ \AA}$ und der Metall/Sauerstoff-Abstand $2,95 \text{ \AA}$; im Chromhexacarbonyl haben wir dagegen einen Metall/Sauerstoff-Abstand von $3,08 \text{ \AA}$.

Die Versuchsergebnisse können nur erklärt werden, wenn man entweder eine nur unvollständige Abtrennung des Rückstoßatoms von seinen Liganden annimmt oder aber einen einseitig zugunsten von Chrom-51-hexacarbonyl verlaufenden thermischen Ausheilprozeß.

Der erste Mechanismus der unvollständigen Trennung hätte eine relativ geringere Rückstoßenergie als Voraussetzung. Die Möglichkeit, daß durch entsprechend günstige Winkelkorrelation bei der Emission der prompten γ -Quanten die Rückstoßenergie so weit kompensiert wird, daß sie in der Größenordnung

der chemischen Bindungsenergie liegt, wurde verschiedentlich diskutiert. Beim Benzolchromtricarbonyl wäre dann hauptsächlich nur eine Abspaltung des Benzolrings zu erwarten. Aus röntgenographischen und IR-spektroskopischen Daten ist zudem bekannt, daß die Ring/Metall-Bindung schwächer als die Metall/CO-Bindung ist. Es sollte bei geringerer Rückstoßenergie also im wesentlichen Benzol abgespalten werden und Bruchstücke der Form $\text{Cr}(\text{CO})_3$, $\text{Cr}(\text{CO})_2$ und $\text{Cr}(\text{CO})$ entstehen. Bei einer darauf folgenden Rekombination lassen diese Fragmente durch die schon vorhandene Chrom/CO-Bindung keine Möglichkeit mehr für die Bildung von Dibenzolchrom. Es bleibt nur noch der Weg zum Chromhexacarbonyl und Benzolchromtricarbonyl offen. Das extreme Verhältnis, mit dem die beiden neuen Verbindungen gebildet werden, $\text{Cr}(\text{CO})_6 : \text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2 = 69 : 1$, spricht sehr für diese Vorstellung und unterscheidet gegen eine statistisch verlaufende Rekombination zwischen weitgehend freien Rückstoßatomen und davon unabhängigen Liganden.

Für die zweite Möglichkeit, daß die hohe Ausbeute an Chromhexacarbonyl allein auf einen einseitig zugunsten von Chromhexacarbonyl verlaufenden Ausheilvorgang von ursprünglich ungebundenen Chromatomen zurückzuführen ist, der sich bereits unter Normalbedingungen abspielt und bei Raumtemperatur einen Wert von 13,5 % hat, spricht der schnell ablaufende Temperungseffekt bei 120°C, der schon nach ca. 30 min einen konstanten Wert erreicht hat. Die bevorzugte Bildung von Chromhexacarbonyl könnte bei diesem Mechanismus durch eine leichtere Beweglichkeit der CO-Liganden gegenüber den größeren Benzolringen im Kristallgitter erklärt werden. Auch die im Vergleich von Dibenzol-Chrom und Benzolchromtricarbonyl große Bildungswärme von Chromhexacarbonyl wirkt vermutlich noch zusätzlich in dieselbe Richtung.

Das anscheinende Fehlen eines Temperungseffektes am neugebildeten $^{51}\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$ steht allerdings in gewissem Widerspruch zu der Vorstellung, daß die Neubildung allein auf einem Ausheilvorgang beruhen würde. Bei neutronenbestrahltem Dibenzolchrom wurde von uns in Vergleichsversuchen ein Temperungseffekt von 8 - 10 % gefunden. Das zeigt, daß ein Teil der abgespaltenen Benzolringe durchaus rekombinationsfähig bleibt. Es wäre im Falle einer thermischen Bildung auch für das neu gebildete Dibenzolchrom eine deutliche Ausheilmöglichkeit bei höherer Temperatur zu erwarten gewesen, besonders wenn man voraussetzt, daß die Benzolringe im Gitter schwer beweglich sind und die Temperung von Dibenzolchrom deshalb bei Raumtemperatur kaum schon bis zur Sättigung verlaufen würde. Fehlen eines Ausheileffektes spricht deshalb mehr dafür, daß das gefundene Dibenzolchrom einer primären Reaktion im heißen Reaktionsbereich entstammt.

Eine Klärung zwischen den beiden Möglichkeiten, nämlich unvollständige Trennung beim Rückstoßprozeß oder ein einseitig zugunsten von Chromhexacarbonyl verlaufender Ausheilvorgang wurde nun durch Bestrahlungen bei sehr tiefen Temperaturen, nämlich im Bereich von flüssigem Helium, erreicht.

Es war zu erwarten, daß durch die energische Temperaturenniedrigung der thermische Ausheilvorgang beeinflusst würde, während der primäre Molekülbruch unabhängig von der Temperatur während der Bestrahlung sein muß.

Die sehr aufwendigen Tieftemperaturbestrahlungen ergaben, wie der obenstehenden Tabelle entnommen werden kann, beträchtliche Ausbeuteunterschiede im Vergleich zu Bestrahlungen bei Normaltemperatur. Der Faktor der thermischen Ausheilung ist bei den neuen Reaktionsprodukten etwa doppelt so groß

wie bei der Ausgangsverbindung. Die Ausbeute der beiden neuen Verbindungen ergibt aber etwa dasselbe Verhältnis wie bei Normaltemperaturbestrahlungen.

Die Folgerung daraus erscheint sehr eindeutig. Die zunächst bei dem geringen Temperaturunterschied zwischen Normalwerten und 120°C für Dibenzolchrom nicht beobachtbare Temperungseffekt tritt jetzt klar hervor. Das steht in bester Übereinstimmung mit der von uns gefundenen Tatsache, daß bei Bestrahlung von Dibenzolchrom Temperoeffekte gut zu beobachten sind, also die abgespaltenen Benzolringe rekombinationsfähig bleiben. Die enorme Benachteiligung der Bildung von Dibenzolchrom ist also offenbar darauf zurückzuführen, daß durch die Kernreaktion primär nur ein teilweiser Bruch des Moleküls erfolgt, der Fragmente liefert, bei denen das Chromatom noch eine oder mehrere CO-Gruppen trägt, die die Dibenzolchrombildung hindern. Die erste der diskutierten Erklärungsmöglichkeiten ist damit als zutreffend anzunehmen.

Als allgemeines Ergebnis ist festzustellen, daß bei Systemen ähnlich den vorliegenden offenbar nur selten die Kernreaktion zu einer vollständigen Abtrennung der Liganden führt.

Experimenteller Teil:

1.) Herstellung von Benzolchromtricarbonyl

Die Synthese geht über die folgenden beiden Stufen:

Kohlenmonoxyd bildet mit Chromtrichlorid im Autoklaven bei 350 atü Chromhexacarbonyl. Chromhexacarbonyl wird anschließend abermals im Autoklaven bei 240° und 100 atü mit Benzol umgesetzt. Nach diesem

Syntheseweg ist die Reinheit des Produktes noch nicht gewährleistet. Insbesondere kann sowohl Hexacarbonyl als auch Dibenzolchrom als Verunreinigung vorliegen. Die Reinigung vom Dibenzolchrom gelang durch Oxydation zum Kation mittels luftdurchsaugen. Das Kation ist bei 90° nicht sublimierbar. Nach Abdestillation des Lösungsmittels bei niedrigerer Temperatur im Vakuum ließ sich daher das Benzolchromtricarbonyl bei 90° im Hochvakuum absublimieren.

Zur Trennung vom Chromhexacarbonyl wurde ein säulenchromatographisches Verfahren ausgearbeitet. Die Substanz wurde dazu mit einem Lösungsmittelgemisch Hexan/Benzol im Verhältnis 1 : 1 chromatographiert. Die Trennsäule war mit Al_2O_3 der Aktivitätsstufe I gefüllt und 75 cm lang. Unter den Versuchsbedingungen wird nur Chromhexacarbonyl eluiert. Benzolchromtricarbonyl bleibt auf der Säule und wird erst mit einer Mischung Benzol- und Methanol (1 : 1) ausgewaschen.

Das erhaltene Präparat ist rein; die Ergebnisse der Bestrahlung können nicht mehr verfälscht sein.

2.) Trennung der Bestrahlungsprodukte

Die Bestimmung der 3 Verbindungen $Cr(C_6H_6)_2$, $CrC_6H_6(CO)_3$ und $Cr(CO)_6$ geschah in zwei verschiedenen Ansätzen.

Im ersten Ansatz wurde das Reaktionsprodukt durch Behandlung mit Luft oxydiert und dabei das $Cr(C_6H_6)$ in $Cr(C_6H_6)_2^+$ verwandelt. Das Kation wird auf einer Al_2O_3 -Säule irreversibel gebunden. $Cr(CO)_6$ wird, wie bereits beschrieben, mit Hexan/Benzol-Gemisch, anschließend $Cr(C_6H_6)(CO)_3$ mit

Benzol/Methanol-Gemisch eluiert. Die Fraktionen wurden konzentriert, in feste Form gebracht, die Ausbeute bestimmt und die ^{51}Cr -Aktivität gemessen.

Im zweiten Ansatz wurde die Probe wiederum oxydiert und nun über einen das Kation Kationenaustauscher in reiner Form hergestellt. Mit Natriumdithionit und Kaliumhydroxyd läßt sich das Kation unter Stickstoff und Gegenwart des Lösungsmittels Benzol wieder zu Dibenzolchrom reduzieren. Das Benzol wird schließlich im Vakuum abgezogen und der Rückstand im Hochvakuum sublimiert. Es wurde Ausbeute und Radioaktivität (^{51}Cr) des sublimierten Produkts bestimmt.

3.) Durchführung der Bestrahlungen

Die Bestrahlungen wurden am Forschungsreaktor München durchgeführt. Die Präparate wurden in ausgeheizte Quarzampullen unter Sauerstoffausschluß eingefüllt. Die Ampullen wurden mittels der Rohrpostanlage des Reaktors befördert und bei einem Neutronenfluß von $4 \cdot 10^{12}$ n/cm² sec. 10 Stunden aktiviert. Bei der ersten Weiterverarbeitung der bestrahlten Proben wurde ebenfalls auf Ausschluß von Sauerstoff geachtet.

4.) Durchführung der Tieftemperaturbestrahlungen

Die für physikalische Festkörperuntersuchungen gebaute Tieftemperaturbestrahlungseinrichtung am FRM war nun nicht dazu eingerichtet, um chemische Proben unmittelbar nach der Bestrahlung für die chemische Analyse aus dem flüssigen Helium auszuschleusen. Es wurden die dazu notwendigen Einrichtungen bereitgestellt, z.T. unter Zusammenarbeit mit dem Labor für Technische Physik.

Im einzelnen waren dazu notwendig:

- 1) eine Heliumschleuse, um die Probe aus dem Heliumbestrahlungskryostat aus und in einen Transportkryostat einzuschleusen,
- 2) ein Transportkryostat mit entsprechender Strahlenabschirmung der aktiven Probe
- 3) eine gasdichte Tieftemperaturbestrahlungsampulle
- 4) eine Vorrichtung um die Bestrahlungsporbe bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes aus der Bestrahlungsampulle entnehmen zu können.

Alle diese Vorrichtungen sind entwickelt und auf ihre Brauchbarkeit erprobt worden. Neutronenbestrahlungen chemischer Proben bei Tieftemperatur sind am Forschungsreaktor München jetzt möglich.

II. Teil

Untersuchungen des Mechanismus chemischer Reaktionen beim Isomerenzerfall (in flüssiger Phase)

Im ersten Teil dieses Berichtes wurde dargelegt, daß die sich an einen (n,γ)-Prozeß anschließenden chemischen Reaktionen bei dem übersichtlichen System Benzolchromtricarbonyl widerspruchlos gedeutet werden können. Es sollen nun im 2. Teil des Berichts ganz entsprechende Versuche mit einem isomeren Übergang beschrieben werden.

Bei dem isomeren Übergang $^{80m}\text{Br} \longrightarrow ^{80}\text{Br}$ werden energiearme Gammaquanten frei, deren Rückstoßenergie im Bereich thermischer Energien liegt und daher keine chemischen Reaktionen mehr auslösen dürfte. Allerdings sind diese

Gammaquanten im Falle des ^{80m}Br zu über 90 % konvertiert. Die dabei entstehenden Ionen sind sicher zu chemischen Reaktionen fähig. Die Untersuchung der Prozesse kann dadurch besonders durchsichtig gestaltet werden, daß zunächst Brom allein im Kernreaktor aktiviert wird und erst dann dem Reaktionspartner zugesetzt wird. Die Reaktionen können dann nicht durch das Strahlenfeld des Reaktors beeinflusst werden.

Bis jetzt wurde das System $^{80m}\text{Br} \longrightarrow ^{80}\text{Br}$ mit Benzol und den monosubstituierten Halogenbenzolen untersucht. Die bisherigen Ergebnisse zeigen, daß sogar in diesen besonders einfachen Systemen außer mit den Primärreaktionen auch noch mit Parallel- oder Folgereaktionen zu rechnen ist. Die Halogenierung bleibt offenbar nicht bei disubstituierten Produkten stehen. Das kann nur bedeuten, daß Disubstitutionsprodukte nicht nur von den radioaktiven Bromatomen, sondern, und zwar in erheblicher Menge, auch von nichtradioaktivem Brom gebildet werden. Die Anregungsenergie kann auch hier nur vom isomeren Übergang der radioaktiven Atome stammen. Diese Sachlage kompliziert die Auswertung der Versuchsergebnisse beträchtlich. Immerhin konnte bisher die Abhängigkeit der Ausbeute einer Reihe von Reaktionsprodukten von verschiedenen Parametern bestimmt werden.

Über diese Beobachtungen wird hier berichtet, ohne daß eine Deutung schon in jedem Falle gegeben werden kann.

Bisherige Ergebnisse:

- 1.) Aus Halogenbenzol entstehen, wie die Analyse ergab, bevorzugt para- und ortho-Dihalogenisomere. Daraus muß gefolgert werden, daß die vermuteten Ionen eine merkliche Lebensdauer besitzen. Andernfalls hätte

eine statistische Verteilung der Produkte beobachtet werden müssen.

Bei hoher positiver Ladung sollten eventuell sogar wegen des Mangels an Bindungselektronen die Ringe aufbrechen. Solche, im Bromüberschuß bromierten Ringspaltprodukte, z.B. Bromoform oder Tetrabromäthan, wurden jedoch nicht beobachtet.

- 2.) Neben den im Gaschromatographen scharf zu trennenden Peaks von Brombenzol und Disubstitutionsprodukten treten nach etwa einer Stunde schwache Substanz- und Aktivitätspeaks auf, die vermutlich von höher substituierten Halogenbenzolen herrühren. Solche Produkte weisen freilich bereits recht hohe Siedepunkte auf, so daß mit dem im Gaschromatographen verwendeten Säulenmaterial keine saubere Abtrennung mehr möglich ist.

Im Bereich höherer Bromaktivitäten steigt die Ausbeute an Dihalogenbenzolen nicht mehr linear, sondern langsam an, was ebenfalls auf einen Einbau von aktiviertem Brom in schwerflüchtige höhere Halogenbenzole schließen läßt.

Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Substitution bei der Stufe der Dihalogenbenzole nicht stehen bleibt, wie bereits oben erläutert wurde.

- 3.) Nach den radioaktiven Gesetzmäßigkeiten sollten sich bei einer Bestrahlungszeit von einer Minute ^{80m}Br und ^{80}Br nach einer Stunde im Gleichgewicht befinden. Nach dieser Zeit wird noch eine stark ionisierende Störaktivität beobachtet, möglicherweise herrührend von ^{82m}Br . Eine Halbwertszeitbestimmung für dieses Nuklid wurde noch nicht durchgeführt.

- 4.) Sauerstoff wirkt auch in Spuren stark hemmend auf alle Substitutionsreaktionen.
- 5.) Entgegen der plausiblen Erwartung, daß die spezifischen Aktivitäten der Reaktionsprodukte gleich sind, zeigt sich, daß die in geringster Menge entstehende meta-Verbindung die höchste spezifische Aktivität aufweist. Die vorwiegend gebildete para-Verbindung und die dann folgende ortho-Verbindung sind offenbar mit inaktivem, aber durch Einwirkung der hochangeregten radioaktiven Bromatome ebenfalls angeregtem Brom verdünnt.

Versuchsdurchführung:

Die durch den isomeren Übergang $^{80m}\text{Br} \longrightarrow ^{80}\text{Br}$ initiierten Reaktionen wurden an folgenden Systemen untersucht:

Brom - Fluorbenzol

Brom - Chlorbenzol

Brom - Brombenzol

Brom - Jodbenzol und

Brom - Benzol.

Die Bromproben wurden im Forschungsreaktor München bestrahlt. Die unter Sauerstoffabschluß gefüllten Ampullen waren mittels der Rohrpost eine Minute lang einem Fluß von $4 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{sec}$ ausgesetzt. Nach 3 Stunden waren Störaktivitäten weitgehend abgeklungen. Die Ampullen wurden dann im Hochvakuum aufgebrochen und die Bromdämpfe in vorgelegtem sauerstoffreinem Halogenbenzol durch Kühlung mit flüssigem Stickstoff kondensiert. Nach dem Auftauen wurde die Flüssigkeit gründlich gemischt. Das Reaktionsgemisch stand dann bei 0° unter einem Stickstoffstrom. Etwa alle 30 Minuten wurden unter besonderen

Vorsichtsmaßnahmen (Sauerstoffausschluß!) Proben entnommen und im Gaschromatographen getrennt. Verwendet wurde ein Gerät der Firma Perkin-Elmer mit einer 4 m langen Sondersäule (Träger Chromosorb W, stationäre Phase Benton 34 + Di-n-decylphthalat, Arbeitstemperatur 164°, Heliumstrom 60 ml/min).

Für die Aktivitätsmessungen mußte ein besonderes Gerät entwickelt werden, weil die heißen Dämpfe (Kondensation unter 217°) wegen der geringen Substanzmengen und wegen der beschränkten Ausgangsaktivität weder mit Szintillationskristallen noch mit einer Ionisationskammer der Firma Virus zu messen waren. Die Messung gelang erst mit einer heizbaren Messkammer (Dr. Drawe, Hahn-Meitner Institut, Berlin) mit großem Fenster mit Alu-Folie von 9 cm.

Die Versuche zeigten, daß Trägerzusatz nicht erforderlich ist. Die Genauigkeit der Messungen ist durch den Zeitaufwand für die gaschromatographische Analyse und den dadurch bedingten großen Abstand der Meßpunkte (15 min) begrenzt.

Erfast wurden die eingesetzten unveränderten Halogenbenzole, Halogenbenzol, dessen Halogen durch ^{80}Br ersetzt war und disubstituierte Halogenbenzole. Bei allen Halogenbenzolen fanden sich auch höher substituierte Halogenbenzole. Spaltprodukte des Benzolrings wurden vergeblich gesucht. Substanzmengen bis etwa 10^{-6} Gramm konnten gaschromatographisch reproduzierbar bestimmt werden, während die Auflösung der Aktivitätspeaks weniger befriedigend war. In der Meßkammer blieb immer ein Teil der durchziehenden Aktivität zurück und die erhöhte Nullrate verdeckt kleinere Peaks. Getrennt bestimmbar sind nur Aktivitäten größer als 1 % der jeweils analysierten ^{80}Br -Aktivität.

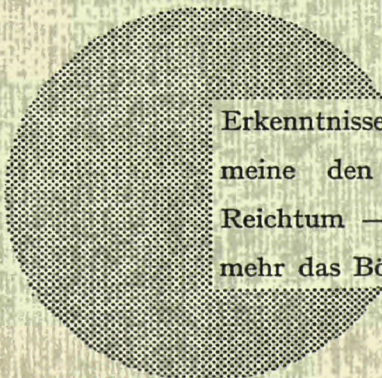
AN UNSERE LESER

Alle Euratom-Berichte werden nach Erscheinen in der von der Zentralstelle für Information und Dokumentation (CID) herausgegebenen Monatszeitschrift **EURATOM INFORMATION** angezeigt. Abonnements (1 Jahr : DM 60) und Probehefte sind erhältlich bei .

Handelsblatt GmbH
"Euratom Information"
Postfach 1102
D-4 Düsseldorf (Deutschland)

oder

Office de vente des publications
des Communautés européennes
2, Place de Metz
Luxembourg



Erkenntnisse verbreiten ist soviel wie Wohlstand verbreiten — ich meine den allgemeinen Wohlstand, nicht den individuellen Reichtum — denn mit dem Wohlstand verschwindet mehr und mehr das Böse, das uns aus dunkler Zeit vererbt ist.

Alfred Nobel

VERTRIEBSSTELLEN

Alle Euratom-Berichte sind bei folgenden Stellen zu den auf der ersten Rückseite des Umschlags angegebenen Preisen erhältlich (bei schriftlicher Bestellung bitte die EUR-Nummer und den Titel, die beide auf der ersten Umschlagsseite jedes Bericht stehen, deutlich angeben).

OFFICE CENTRAL DE VENTE DES PUBLICATIONS DES COMMUNAUTES EUROPEENNES

2, place de Metz, Luxembourg (Compte chèque postal N° 191-90)

BELGIQUE — BELGIË

MONITEUR BELGE
40-42, rue de Louvain - Bruxelles
BELGISCH STAATSBLAD
Leuvenseweg 40-42, - Brussel

LUXEMBOURG

OFFICE CENTRAL DE VENTE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
9, rue Goethe - Luxembourg

DEUTSCHLAND

BUNDESANZEIGER
Postfach - Köln 1

NEDERLAND

STAATSDRUKKERIJ
Christoffel Plantijnstraat - Den Haag

FRANCE

SERVICE DE VENTE EN FRANCE
DES PUBLICATIONS DES
COMMUNAUTES EUROPEENNES
26, rue Desaix - Paris 15^e

ITALIA

LIBRERIA DELLO STATO
Piazza G. Verdi, 10 - Roma

UNITED KINGDOM

H. M. STATIONERY OFFICE
P. O. Box 569 - London S.E.1

EURATOM — C.I.D.
51-53, rue Belliard
Bruxelles (Belgique)

CDNA03282DEC