

Institut für Radiochemie
KERNFORSCHUNGSANLAGE JÜLICH
des Landes Nordrhein-Westfalen - e. V.

Isotopie-Effekte nach neutronen-induzierten
Kernreaktionen in Germanium-Verbindungen

von

E. Merz

Jül - 201 - RC

November 1964

Berichte der Kernforschungsanlage Jülich – Nr. 201
Institut für Radiochemie Jül – 201 – RC

Dok.: NEUTRON-INDUCED REACTIONS
GERMANIUM COMPOUNDS
ISOTOPE EFFECTS

DK: 539.172.4 : 661.718.6

Zu beziehen durch: ZENTRALBIBLIOTHEK der Kernforschungsanlage Jülich,
Jülich, Bundesrepublik Deutschland

Sonderdruck aus *Radiochimica Acta* 2, 172–179 (1964)

Isotopie-Effekte nach neutronen-induzierten Kernreaktionen in Germanium-Verbindungen

Von E. MERZ, Arbeitsgruppe „Institut für Radiochemie“ der Kernforschungsanlage Jülich

(Eingegangen am 10. Januar 1964)

Zusammenfassung An den nach (n, γ) - und $(n, 2n)$ -Reaktionen in metallorganischen Verbindungen des Germaniums isolierten chemischen Rückstoßprodukten wurden Isotopie-Effekte beobachtet. Bei der Bestrahlung von Ge-tetraphenyl mit thermischen Neutronen konnten Verschiebungen im $^{74}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Isotopenverhältnis sowohl an der festen (bis zu 9%) als auch an der in Cyclohexan bzw. Benzol gelösten Verbindung (bis zu 8%) gemessen werden; außerdem auch an flüssigem Ge-diphenyl (bis zu 6%). Die beim $(n, 2n)$ -Prozeß an kristallinem Ge-tetraphenyl gefundenen $^{69}\text{Ge}/^{76}\text{Ge}$ -Isotopenverhältnisse zeigen ebenfalls deutliche Verschiebungen (bis zu 10%). Der Effekt scheint bei der Bestrahlung im festen Zustand stärker als im flüssigen ausgeprägt zu sein. Die möglichen Ursachen für das Zustandekommen des beobachteten Isotopie-Effektes werden diskutiert.

Summary An isotope effect was observed on the chemical recoil products isolated following (n, γ) - and $(n, 2n)$ -reactions in metallorganic compounds of germanium. In the irradiation of Ge-tetraphenyl with thermal neutrons, variations in the $^{74}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ isotope ratio were measured for the solid compound (up to 9%) as well as when dissolved in cyclohexane and benzene, respectively (up to 8%). The effect also appeared in liquid Ge-diphenyl (up to 6%). Likewise, definite variations in the $^{69}\text{Ge}/^{76}\text{Ge}$ isotope ratio were detected in the $(n, 2n)$ -process on solid Ge-tetraphenyl (up to 10%). The effect seems to be more distinct for irradiations in the solid compared to the liquid. The possible reasons for the occurrence of the observed isotope effect are discussed.

Résumé Nous avons observé des effets isotopiques dans les produits de recul, isolés à partir de composés organométalliques du Ge après des réactions (n, γ) et $(n, 2n)$. Après irradiation du tétraphényl-germanium aux neutrons thermiques nous avons mesuré des variations du rapport isotopique $^{74}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$, soit à l'état solide (jusqu'à 9%) soit en solution dans le cyclohexane ou le benzène (jusqu'à 8%). Cet effet s'observe aussi dans le cas du diphenylgermanium liquide (jusqu'à 6%). Le rapport isotopique $^{69}\text{Ge}/^{76}\text{Ge}$ montre lui aussi une variation distincte (jusqu'à 10%) lorsque la réaction $(n, 2n)$ a lieu dans le tétraphénylgermanium cristallin. L'irradiation à l'état solide semblé produire un effet plus important qu'à l'état liquide. Les causes possibles de cet effet isotopique sont discutées.

Die beim (n, γ) -Prozeß entstehenden hochenergetischen Rückstoßatome haben bekanntlich die Möglichkeit, mit den Molekülen ihrer Umgebung chemisch zu reagieren und es können sich dann eine mehr oder weniger große Anzahl radioaktiv markierter Verbindungen neu bilden. Bei der Untersuchung chemischer Effekte als Folge des thermischen Neutroneneinfangs wurde verschiedentlich festgestellt, daß Isotope des gleichen

Elementes etwas verschieden hohe Retentionen aufweisen können (Kernisomere sollen jedoch bei dieser Betrachtung ausgeschlossen sein). Diese im allgemeinen recht kleinen Unterschiede bezeichnet man als Isotopie-Effekte. Über die Ursache ihres Zustandekommens besteht allerdings noch keine einheitliche Meinung.

Isotopie-Effekte wurden bisher sowohl an flüssigen als

auch an kristallinen Substanzen nachgewiesen. So fanden ROWLAND und LIBBY [1] an neutronenbestrahlten festen Alkylbromiden eine höhere organische Ausbeute an ^{82}Br gegenüber $^{80\text{m}}\text{Br}$. Ähnliche Effekte erzielten CROATTO, GIACOMELLO und MADDOCK [2] am $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ für die beiden Ir-Isotope ^{192}Ir und ^{194}Ir . Weiter berichteten SUTIN und MADDOCK [3], sowie HALL und SUTIN [4] über eine Verschiebung der Sb-Isotope ^{122}Sb und ^{124}Sb in Triphenylstibin; APERS und MADDOCK [5] fanden am K_2ReCl_6 für ^{186}Re und ^{188}Re geringe Isotopie-Effekte. Die seiner Zeit von CROATTO und Mitarb. am $\text{Na}_2\text{IrCl}_6 \times 6\text{H}_2\text{O}$ beschriebenen hohen Unterschiede in der Retention von $^{192}\text{Ir} = 46\%$ und $^{194}\text{Ir} = 40\%$ konnten jedoch nach erneuter Überprüfung unter verbesserten analytischen Bedingungen nicht bestätigt werden [6]. Hingegen wurden die von JACH und HARBOTTLE [7] an Alkalibromaten gemessenen höheren Retentionen für ^{82}Br gegenüber $^{80\text{m}}\text{Br}$ erst kürzlich durch APERS und Mitarb. [8] als im wesentlichen zutreffend gefunden. Dieselben Autoren fanden auch relativ hohe Unterschiede in den Retentionen für ^{65}Zn und ^{69}Zn an Zn-Phthalocyanin [9]. Die Existenz von meßbaren Isotopie-Effekten in Flüssigkeiten wurde längere Zeit angezweifelt, denn FOX und LIBBY [10], sowie ROWLAND und LIBBY [1] fanden bei der Neutronenbestrahlung von sorgfältig gereinigtem flüssigen Propylbromid identische Retentionen für die Bromisotope $^{80\text{m}}\text{Br}$ und ^{82}Br . Nach der von WILLARD [11] entwickelten Hypothese der sog. „random fragmentation“ sollten aber gerade an Flüssigkeiten Isotopie-Effekte auftreten, die durch eine verschieden hohe Bildungswahrscheinlichkeit für Radikale der einzelnen Isotope und anschließenden Diffusions-Rekombinationsprozessen verursacht werden. Inzwischen wurden nun tatsächlich solche Effekte, insbesondere von NESMEYANOV und Mitarb., bei der Neutronenbestrahlung flüssiger, halogensubstituierter Methane festgestellt [12–15].

Das Zustandekommen von Isotopie-Effekten kann grundsätzlich auf folgende Ursachen zurückgeführt werden:

1. Die beim (n, γ) -Prozeßfreiwerdende Bindungsenergie des Neutrons von 6 bis 8 MeV wird im allgemeinen in einer Kaskade von γ -Quanten emittiert, die dem Atom einen seiner Masse entsprechenden Rückstoß verleiht. Die in ihrer Masse verschiedenen Isotope eines Elementes erhalten also unter sonst gleichen Bedingungen einen verschieden starken Rückstoß, der im übrigen auch noch etwas von der kinetischen Energie des eingefangenen Neutrons abhängig ist. Dadurch könnten einmal Unterschiede bei der Sprengung chemischer Bindungen auftreten, zum anderen erfolgt dadurch eine pro Rückstoßteilchen zurückgelegtem Weg verschieden hohe Anzahl unelastischer Stöße, die ihrerseits verschieden hohe Retentionen verursachen können. Da man jedoch annehmen kann, daß die Unterschiede in den Rückstoßenergien für verschiedene Isotope eines Elementes relativ klein sind, dürften im allgemeinen auch die Retentionswerte von Isotopen ebenfalls nur geringe Abweichungen aufweisen.

2. Seit mehreren Jahren ist bekannt, daß so verschiedene Kernprozesse wie I.T., (n, γ) -, (d, p) -, $(n, 2n)$ - und (γ, n) -Reaktionen sowohl an gasförmigen, flüssigen, als auch festen Substanzen [16–20] trotz recht unterschiedlicher Größe der Rückstoßenergie (von ca. 100 bis 10^5 eV) qualitativ und meist sogar quantitativ die gleichen Reaktionsprodukte liefern. Dieser Befund zeigt mit einiger Sicherheit, daß die primäre Rückstoßenergie im chemischen Reaktionsgeschehen keine entscheidende Rolle spielen kann, vielmehr sollten die physikalischen und chemischen Prozesse am Ende der Teilchenbahn – d.h. die sog. Sekundärreaktionen – für das Zustandekommen der Isotopie-Effekte von Bedeutung sein. Ungeachtet der verschiedenen Vorstellungen über den Mechanismus solcher „Sekundärreaktionen“ wäre es dann wahrscheinlich, daß besonders bei Ausheilungsvorgängen Unterschiede in der Retention feststellbar werden [21].

3. Sofern neu gebildete Radio-Isotope eines Elementes angeregte Zustände besitzen, deren Lebensdauern lang im Vergleich zu einem rasch ins thermische Gleichgewicht kommenden Ausheilungsvorgang sind, kann auch ein Phänomen, das dem isomeren Übergang gleichzusetzen wäre, zusätzliche Bindungssprengungen resp. Verknüpfungen hervorrufen. Normalerweise ist

1. F. S. ROWLAND und W. F. LIBBY, J. Chem. Physics **21**, 1495 (1953).
2. U. CROATTO, G. GIACOMELLO und A. G. MADDOCK, Ricerca Sci. **22**, 265 (1952).
3. N. SUTIN und A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. **49**, 1150 (1953).
4. R. M. S. HALL und N. SUTIN, J. Inorg. Nucl. Chem. **2**, 184 (1956).
5. D. J. APERS und A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc. **56**, 498 (1960).
6. K. HEINE, Dissertation, Universität Köln, 1961.
7. J. JACH und G. HARBOTTLE, Trans. Faraday Soc. **54**, 520 (1958).
8. P. J. APERS, F. G. DEJEHET, B. S. VAN OUTRYVE D'YDEWALLE, P. C. CAPRON, J. JACH und E. MOORHEAD, Radiochim. Acta **1**, 193 (1963).
9. D. J. APERS, F. G. DEJEHET, B. S. VAN OUTRYVE D'YDEWALLE und P. C. CAPRON, J. Inorg. Nucl. Chem. **24**, 927 (1962).
10. M. S. FOX und W. F. LIBBY, J. Chem. Physics **20**, 487 (1952).
11. J. E. WILLARD, Ann. Rev. Nucl. Sci., Vol. III, 193 (1953).
12. A. N. NESMEYANOV und Y. A. BORISOV, Radiokhimiya **1**, 712 (1959).
13. A. N. NESMEYANOV, Y. A. BORISOV und I. ZVARA, Radiokhimiya **1**, 325 (1959).
14. A. N. NESMEYANOV, Y. A. BORISOV, E. S. FILATOV, V. I. KONDRATENKO, CHIAN CHIEH-HSIEN, K. PANEK und B. M. SHUKLA, Radiokhimiya **1**, 712 (1959).
15. A. N. NESMEYANOV und E. S. FILATOV, Radiokhimiya **3**, 601 (1961).
16. J. B. EVANS, J. E. QUINLAN, M. C. SAUER jr., J. E. WILLARD, J. Physic. Chem. **62**, 1351 (1958).
17. G. LEVEY und J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 2351 (1956).
18. C. E. MC. GAULEY, G. J. HILSDORF, P. R. GEISTER und R. H. SCHULER, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 3246 (1956).
19. S. ADITYA und J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 3367 (1957).
20. A. H. W. ATEN jr., Conference on Hot Atom Chemistry, Louvain/Belgien, Oktober 1959, private Mitteilung.
21. G. HARBOTTLE und N. SUTIN, Advances in Inorganic and Radiochemistry, Vol. 1, Academic Press 1959.

nicht anzunehmen, daß die verschiedenen Radioisotope eines Elementes gleiche Zerfallseigenschaften haben, daher müßten Unterschiede in den gemessenen Retentionen, also Isotopie-Effekte auf Grund der Eigenart des Kernprozesses auftreten können.

Die sich zum Teil widersprechenden bisherigen Angaben, sowie der Wunsch nach einer weiteren Klärung der für das Zustandekommen der Isotopie-Effekte im wesentlichen verantwortlichen Reaktions-Mechanismen, veranlaßten uns, sorgfältige Untersuchungen an einem neuen System aufzunehmen. Wir wählten Getetraphenyl, weil wir hier hoffen durften, an den beiden Isotopenpaaren ^{74}Ge und ^{77}Ge bzw. ^{69}Ge und ^{76}Ge Isotopie-Effekte besonders gut studieren zu können.

Experimenteller Teil

Reagentien. Germaniumtetraphenyl wurde von der Firma Th. Schuchardt aus München bezogen oder nach der Vorschrift von KRAUS und FOSTER [22] synthetisiert. Das Produkt wurde durch Elution mit Benzol an Al_2O_3 und anschließender Rekristallisation von Verunreinigungen befreit. Germaniumdiphenyl wurde nach dem Verfahren von JOHNSON und HARRIS [23] hergestellt und anschließend durch wiederholte Destillation gereinigt. Alle verwendeten Reagentien entsprachen dem Reinheitsgrad p. A.

Bestrahlungen. Substanzmengen von 20 bis 200 mg wurden in Quarzampullen eingeschmolzen und für 8 Stunden im Frankfurter Reaktor FRF bestrahlt (homogener, mit leichtem Wasser moderierter Reaktor, $\sigma_{\text{th}} \approx 3 \times 10^{11} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$). Die begleitende γ -Strahlung beträgt etwa 10^5 r/h und die Temperatur ca. 30°C . Bei Bestrahlungen im flüssigen bzw. gelösten Zustand wurden die Proben ebenfalls in Quarzampullen eingeschmolzen.

Für die Bestrahlung mit schnellen Neutronen verwendeten wir einen Neutronengenerator der Firma Texas Nuclear Corporation, Des Plaines, Ill., USA, Modell 9500, mit einem maximalen 14 MeV-Neutronenfluß von $10^8 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$.

Ausheilungen. Die Ausheilung mit γ -Strahlen wurde mit der ^{60}Co - γ -Strahlung der 5000 Curie-Quelle des Instituts für physikalische Chemie der Universität Köln durchgeführt. Zur thermischen Ausheilung wurden die in Quarzampullen eingeschmolzenen Proben für verschieden lange Zeitdauern in einem elektrisch beheizten Trockenschrank erwärmt. Die Temperaturkonstanz betrug $\pm 2^\circ\text{C}$.

Analyse der bestrahlten Proben. Die Weiterbehandlung bzw. Aufarbeitung der bestrahlten Proben erfolgte 3 bis 12 Stunden nach Bestrahlungsende. Die Auftrennung der gebildeten Reaktionsprodukte wurde einmal durch eine Extraktion in eine organische und eine wäßrige Phase, und zum anderen durch eine Elution von Al_2O_3 mit verschiedenen stark polaren Lösungsmitteln vorgenommen.

1. Trennung durch Extraktion. Hierzu wurde die Substanz in 20 ml Benzol gelöst und mit gleichen Volumina 0,1 n-NaOH zweimal extrahiert. Jeder Phase wurden 10 mg Ge- und 5 mg As-Träger zugesetzt.

Die Makrokomponente (Ge-tetraphenyl) verblieb quantitativ im Benzol. Die Benzolphase wurde im Ni-Tiegel zur Trockne abgedampft, der Rückstand mit NaOH aufgeschmolzen und in H_2O gelöst. Die wäßrige Phase wurde ebenfalls alkalisch gemacht und in beiden Fällen (organische und wäßrige Phase) einer $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -Fällung unterworfen. Dann wurden (zur Entfernung des durch geringe Br-Verunreinigungen entstandenen ^{82}Br) die Filtrate mit KBr-Träger versetzt und nach dem Ansäuern mit HNO_3 zur Trockne eingedampft. Nach dem Aufnehmen des Rückstandes in 20 ml 1 n- HNO_3 wurde mit 1%iger KMnO_4 -Lösung versetzt, bis die Färbung bestehen blieb. Das gebildete Brom wurde mit CCl_4 extrahiert und die Lösung wiederum zur Trockne abgedampft. Nach Aufnahme des Rückstandes in ammoniakalischer Weinsäurelösung wurde das durch Zerfall aus ^{77}Ge gebildete ^{77}As durch Fällung als $\text{MgNH}_4\text{AsO}_4$ abgetrennt. Das Filtrat wurde anschließend 4 n-salzsauer gemacht und 30 Minuten lang H_2S eingeleitet. Der ausgefallene GeS_2 -Niederschlag wurde auf einem Filter von 4 cm \varnothing gesammelt und zur Radioaktivitätsmessung gebracht. Nach Abschluß der Messungen wurde das GeS_2 zum Oxyd verglüht und durch Auswiegen die chemische Ausbeute ermittelt, die bei den einzelnen Versuchen zwischen 70 bis 98% schwankten.

2. Trennung durch Elution von Al_2O_3 . Sie erfolgte sowohl im Säulenverfahren (10 \times 0,5 cm) mit Al_2O_3 nach Brockmann von der Firma Merck, als auch in Schüttelversuchen (batch-Verfahren) durch 10 Minuten langes Schütteln der benzolischen Lösung (5 bis 10 ml) mit 1 bis 2 g Al_2O_3 . Beide Verfahren lieferten identische Resultate.

Bei den Säulentrennungen wurde kontinuierlich mit den Elutionsmitteln C_6H_6 , $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$, H_2O , 1 n-NaOH und konz. HNO_3 eluiert, wobei die Radioaktivität des Durchlaufs mit Hilfe eines Durchflußzählers verfolgt und registriert wurde. Bei den Schüttelversuchen wurde nach dem Abzentrifugieren und Abgießen der Lösung jeweils das neue Eluierungsmittel zugesetzt. Die Aufarbeitung der einzelnen Eluate erfolgte analog dem bei den Extraktionsversuchen beschriebenen Analysenverfahren. Die Gesamtaktivität wurde in einer Blindprobe ermittelt, da stets eine nicht direkt bestimmbare Menge des Radio-Ge am Al_2O_3 haften blieb. Diese ließ sich auch durch wiederholtes Waschen nicht entfernen. Bei der Bestrahlung mit 14 MeV-Neutronen konnte die As-Abtrennung unterbleiben, da hierbei keine störenden As-Aktivitäten entstanden.

Bestimmung des $^{74}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnisses

In den chemisch abgetrennten GeS_2 -Proben konnten mit dem β -Proportionalzähler die ^{74}Ge - und ^{77}Ge -Aktivitäten über einen Zeitraum von 40 Tagen gemessen werden. Durch Neutroneneinfang werden am Germanium drei Radionuklide gebildet. ^{74}Ge ($T =$

22. C. A. KRAUS und L. S. FOSTER, J. Amer. Chem. Soc. **49**, 457 (1927).

23. O. H. JOHNSON und D. M. HARRIS, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 5564 (1950).

11d); ^{75}Ge ($T = 82$ m) und ^{77}Ge ($T = 11,3$ h). Für uns war das Paar ^{71}Ge und ^{77}Ge von besonderem Interesse. Das erstere geht unter K-Einfang in stabiles ^{71}Ga über, während ^{77}Ge durch β -Emission (im wesentlichen 2,2 MeV) in ^{77}As zerfällt. Letzteres zerfällt seinerseits mit einer Halbwertszeit von $T = 38,7$ h in stabiles ^{77}Se . ^{75}Ge , das in stabiles ^{75}As übergeht, stört zufolge seiner relativ kurzen Halbwertszeit nicht.

Die ^{71}Ge - und ^{77}Ge -Aktivität einer Probe resp. das Verhältnis der Aktivität kann zwar durch Analyse der komplexen Zerfallskurven (^{71}Ge , ^{77}Ge und ^{77}As) mit hinreichender Genauigkeit ermittelt werden. Eine größere Meßgenauigkeit erzielt man jedoch, wenn man durch Zwischenschalten eines Al-Absorbers von 260 mg/cm^2 zunächst allein die Radioaktivität des ^{77}Ge mißt, da sowohl die Strahlung des ^{77}As als auch diejenige des reinen K-Strahlers ^{71}Ge vollständig absorbiert wird [24]. Nach dem Abklingen des ^{77}Ge und ^{77}As läßt sich dann die Aktivität des reinen ^{71}Ge anhand seiner Röntgenstrahlung messen.

Bei den mit 14 MeV-Neutronen bestrahlten Präparaten haben wir die durch $(n, 2n)$ -Reaktionen gebildeten Radioisotope ^{69}Ge ($T = 40$ h) und ^{75}Ge ($T = 82$ m) ge-

Fehlerbreite enthalten; sie sind im allgemeinen wesentlich kleiner als die angegebenen mittleren Abweichungen.

Versuchsergebnisse

1. Bestrahlung von festem Ge-tetraphenyl mit thermischen Neutronen

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Extraktions- und in Tab. 2 diejenigen der Elutionsversuche an festem Ge-tetraphenyl zusammengestellt. Zur Feststellung des für unsere Meßanordnung „normalen“ $^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnisses unter den hierfür gewählten Bestrahlungsbedingungen, wurden an mehreren Ge-Präparaten nach einer radiochemischen Reinigung die Aktivitätsverhältnisse beider Ge-Isotope gemessen. Die dabei erhaltenen Werte sind in Tab. 3 aufgeführt und sie stimmen bei den verschiedenen Ge-Verbindungen innerhalb der Meßgenauigkeit gut überein.

Die Zählraten bei den einzelnen Versuchen lagen für das ^{77}Ge unter Verwendung eines Al-Absorbers (257 mg/cm^2) zwischen ca. 500 bis 20000 Imp/m.

Tabelle 1. $^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis und Radioaktivitätsverteilung in den verschiedenen Phasen nach Extraktionstrennung

	Ohne Behandlung		Nach thermischer Ausheilung bei 230°C		Nach Ausheilung durch ^{60}Co - γ -Strahlung (20 Mrad, 20°C)	
	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis	Aktivität %	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis	Aktivität %	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis	Aktivität %
Wäßrige Phase (0,1 n-NaOH)	$0,182 \pm 0,002$	$66,2 \pm 0,5$	$t = 0,5 \text{ h}$		$0,183 \pm 0,002$	$45,2 \pm 0,5$
			$0,185 \pm 0,002$	$51,2 \pm 0,5$		
			$t = 4 \text{ h}$			
			$0,185 \pm 0,002$	$29,6 \pm 0,5$		
			$t = 12 \text{ h}$			
			$0,183 \pm 0,002$	$27,8 \pm 0,5$		
Organische Phase (Benzol)	$0,201 \pm 0,002$	$33,8 \pm 0,5$	$t = 35 \text{ h}$		$0,201 \pm 0,002$	$54,8 \pm 0,5$
			$0,184 \pm 0,002$	$34,0 \pm 0,5$		
			$t = 0,5 \text{ h}$			
			$0,202 \pm 0,002$	$48,8 \pm 0,5$		
			$t = 4 \text{ h}$			
			$0,200 \pm 0,002$	$70,4 \pm 0,5$		
			$t = 12 \text{ h}$			
			$0,200 \pm 0,002$	$72,2 \pm 0,5$		
			$t = 35 \text{ h}$			
			$0,201 \pm 0,002$	$66,0 \pm 0,5$		

messen. Die jeweiligen Anteile der beiden Radioisotope in einer Probe wurden durch die Analyse der Abfallskurve ermittelt. Wie in gesonderten Experimenten sichergestellt wurde, war eine unterschiedliche Selbstabsorption in den einzelnen Proben (für alle gemessenen Strahler) unter den gewählten Versuchsbedingungen vernachlässigbar klein.

Meßgenauigkeit. Die Fehler errechnen sich aus der mittleren Abweichung von wenigstens drei parallelen Versuchen. Die statistischen Zählfehler sind in dieser

2. Bestrahlung von flüssigem Ge-diphenyl bzw. Ge-tetraphenyl-Lösungen mit thermischen Neutronen

Da Untersuchungen über das Auftreten von Isotopie-Effekten in Flüssigkeiten bisher nur an Alkylbromiden und ähnlichen Verbindungen gemacht wurden [1], [12–15], übertrugen wir diese Versuche auch auf das

24. C. E. MANDEVILLE, Y. H. WOO, M. V. SCHERR, W. B. KEIGHTON und E. SHAPIRO, Physic. Rev. **75**, 1528 (1949).

Tabelle 2. $^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnisse und prozentuale Radioaktivitätsverteilung für die verschiedenen Fraktionen nach Elutionstrennung

Extraktions- mittel	Ohne Behandlung		Nach thermischer Ausheilung bei 230°C		Nach Ausheilung durch ^{60}Co - γ -Strahlung (20 Mrad)	
	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ - Verhältnis	Eluierbare Aktivität %	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ - Verhältnis	Eluierbare Aktivität %	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ - Verhältnis	Eluierbare Aktivität %
<i>t = 1 h</i>						
Benzol	0,210 \pm 0,002	4,4 \pm 0,5	0,207 \pm 0,002	4,0 \pm 0,5	0,208 \pm 0,002	4,4 \pm 0,5
Abs. Alkohol	0,218 \pm 0,002	23,5 \pm 0,5	0,217 \pm 0,002	15,7 \pm 0,5	0,218 \pm 0,002	31,1 \pm 0,5
Wasser	0,177 \pm 0,002	8,5 \pm 0,5	0,180 \pm 0,002	7,2 \pm 0,5	0,177 \pm 0,002	5,9 \pm 0,5
1 n—NaOH	0,200 \pm 0,002	12,8 \pm 0,5	0,202 \pm 0,002	20,0 \pm 0,5	0,197 \pm 0,002	10,7 \pm 0,5
konz. HNO ₃	0,201 \pm 0,002	2,1 \pm 0,5	0,199 \pm 0,002	3,4 \pm 0,5	0,197 \pm 0,002	10,0 \pm 0,5
		51,3 % eluierbar		50,3 % eluierbar		62,1 % eluierbar
<i>t = 10 h</i>						
Benzol			0,206 \pm 0,002	3,8 \pm 0,5		
Abs. Alkohol			0,215 \pm 0,002	14,9 \pm 0,5		
Wasser			0,180 \pm 0,002	7,0 \pm 0,5		
1 n—NaOH			0,202 \pm 0,002	22,3 \pm 0,5		
konz. HNO ₃			0,200 \pm 0,002	3,0 \pm 0,5		
				51,0 % eluierbar		
<i>t = 35 h</i>						
Benzol			0,207 \pm 0,002	4,9 \pm 0,5		
Abs. Alkohol			0,213 \pm 0,002	8,0 \pm 0,5		
Wasser			0,182 \pm 0,002	6,3 \pm 0,5		
1 n—NaOH			0,200 \pm 0,002	28,3 \pm 0,5		
konz. HNO ₃			0,201 \pm 0,002	3,8 \pm 0,5		
				51,3 % eluierbar		

Tabelle 3. $^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis für verschiedene Ge-Verbindungen

Bestrahlte Substanz	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis
Ge-Metall	0,194 \pm 0,002
Ge-tetraphenyl	0,193 \pm 0,002
Ge-dioxid	0,196 \pm 0,002
Ge-sulfid	0,195 \pm 0,002

bei normaler Temperatur flüssige Ge-diphenyl. Diese Verbindung hat einen Schmelzpunkt von 10°C und siedet bei 95°C (1 Torr).

Zusätzlich bestrahlten wir in Benzol oder Cyclohexan gelöstes Ge-tetraphenyl, um feststellen zu können, ob die im kristallinen Zustand gefundenen Isotopie-Effekte auch in Lösung auftreten.

Die Ergebnisse an Ge-diphenyl sind in Tab. 4 und diejenigen für Ge-tetraphenyl-Lösungen in Tab. 5 zusammengefaßt.

Das in Lösung bestrahlte Ge-tetraphenyl hatte in Benzol eine Konzentration von 10 mg/ml und in Cyclohexan (wegen der geringeren Löslichkeit) von 5 mg/ml. Zur Aufbereitung dieser Proben soll erwähnt werden, daß diese nach der Neutronenbestrahlung mit der 10-fachen Menge Benzol bzw. Cyclohexan verdünnt wurden. Im übrigen erfolgte die Abtrennung der Rückstoß-anteile sowie die Reinisolierung des GeS₂ in der oben beschriebenen Weise.

3. Bestrahlung von festem Ge-tetraphenyl mit 14 MeV-Neutronen

Die Versuche mit 14 MeV-Neutronen wurden analog denjenigen mit thermischen Neutronen gemacht. Die Bestrahlungsdauer betrug 60 Minuten bei einem Fluß von $7 \times 10^7 \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}$. Die Zählrate der ^{75}Ge -Aktivität betrug zum Beginn der Messungen zwischen 1000

Tabelle 4.

 $^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ -Verhältnis und Radioaktivitätsverteilung für die verschiedenen Fraktionen bei der Reaktorbestrahlung von Ge-diphenyl

Phase	Trennung durch Extraktion		Trennung durch Elution		
	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ - Verhältnis	Aktivität %	Elutionsmittel	$^{71}\text{Ge}/^{77}\text{Ge}$ - Verhältnis	Eluierbare Aktivität %
Wäßrige Phase (0,1 n—NaOH)	0,180 \pm 0,002	10,3 \pm 0,6	Benzol	0,196 \pm 0,002	50,5 \pm 1,0
			Abs. Alkohol	0,206 \pm 0,002	11,5 \pm 0,5
			Wasser	0,186 \pm 0,002	1,3 \pm 0,2
			1 n—NaOH	0,194 \pm 0,002	1,8 \pm 0,2
			konz. HNO ₃	1,95 \pm 0,002	1,4 \pm 0,2
Organische Phase (Benzol)	0,198 \pm 0,002	89,7 \pm 0,6			66,5 % eluierbar

Tabelle 5.

⁷¹Ge/⁷⁷Ge-Verhältnis und Radioaktivitätsverteilung für die verschiedenen Fraktionen bei der Reaktorbestrahlung von Ge-tetraphenyl gelöst in Benzol und Cyclohexan

Trennung durch Extraktion			Trennung durch Elution		
Phase	⁷¹ Ge/ ⁷⁷ Ge-Verhältnis	Aktivität %	Elutionsmittel	⁷¹ Ge/ ⁷⁷ Ge-Verhältnis	Eluierbare Aktivität %
Lösungsmittel: Benzol					
Wäßrige Phase (0,1 n—NaOH)	0,178 ± 0,003	21,0 ± 1,0	Benzol	0,198 ± 0,003	12,7 ± 0,5
			Abs. Alkohol	0,201 ± 0,003	21,3 ± 1,0
			Wasser	0,180 ± 0,003	7,5 ± 0,5
Organische Phase (Benzol)	0,204 ± 0,003	79,0 ± 1,0	1 n—NaOH	0,189 ± 0,003	27,5 ± 1,0
					69,0 % eluierbar
Lösungsmittel: Cyclohexan					
Wäßrige Phase (0,1 n—NaOH)	0,180 ± 0,003	68,3 ± 1,0	Cyclohexan	0,201 ± 0,003	4,3 ± 0,5
			Benzol	0,204 ± 0,003	0,8 ± 0,5
			Abs. Alkohol	0,200 ± 0,003	26,1 ± 1,0
			Wasser	0,179 ± 0,003	10,9 ± 0,5
Organische Phase (Cyclohexan)	0,205 ± 0,003	31,7 ± 1,0	1 n—NaOH	0,190 ± 0,003	28,2 ± 0,5
					70,3 % eluierbar

Tabelle 6.

⁶⁹Ge/⁷⁵Ge-Verhältnis und Radioaktivitätsverteilung für die verschiedenen Fraktionen bei der Bestrahlung mit 14 MeV-Neutronen

Trennung durch Extraktion			Trennung durch Elution		
Phase	$^{69}\text{Ge}/^{75}\text{Ge}$ -Verhältnis	Aktivität %	Elutionsmittel	$^{69}\text{Ge}/^{75}\text{Ge}$ -Verhältnis	Eluierbare Aktivität %
Ohne Behandlung					
Wäßrige Phase (0,1 n—NaOH)	0,032 ± 0,001	53,5 ± 0,5	Benzol	0,039 ± 0,001	11,0 ± 0,5
			Abs. Alkohol	0,037 ± 0,001	24,5 ± 0,5
			Wasser	0,034 ± 0,001	4,9 ± 0,5
Organische Phase (Benzol)	0,036 ± 0,001	46,5 ± 0,5	1 n—NaOH	0,033 ± 0,001	14,5 ± 0,5
					54,9 % eluierbar
Nach thermischer Ausheilung bei 230°C (2 h)					
Wäßrige Phase (0,1 n—NaOH)	0,033 ± 0,001	37,0 ± 0,5			
Organische Phase (Benzol)	0,036 ± 0,001	63,0 ± 0,5			

bis 3000 Imp/m. Die erzielten Resultate sind in Tab. 6 zusammengestellt.

Das unter den angewandten Versuchsbedingungen sich ergebende „Normalverhältnis“ für ⁶⁹Ge/⁷⁵Ge wurde zu 0,035 ± 0,001 gefunden.

4. Identifizierung der Rückstoßprodukte

Zur Klärung der zum Zustandekommen der relativ großen Isotopie-Effekte verantwortlichen Reaktionsmechanismen wäre eine genaue Kenntnis der primären Rückstoßprodukte wünschenswert. Leider sind die zum Teil wohl instabilen Produkte vorerst nicht in ihrer Gesamtheit zu fassen, da sie beim Lösen der Kristalle sofort mit dem Lösungs-, Elutions-, Extraktions- oder Adsorptionsmittel reagieren und Sekundärpro-

dukte bilden, die es nicht ohne weiteres erlauben, Rückschlüsse auf die Ausgangsprodukte zu ziehen.

Im einfachsten Falle einer Trennung dieser Produkte durch Extraktion, d.h. einer Verteilung in eine organische und eine wäßrige Phase, erhält man in der ersten neben der eingesetzten Makrokomponenten lediglich nichtionogene Verbindungen. Die wässrige Phase läßt sich auf elektrophoretischem Wege in wenigstens 3 Komponenten auftrennen, die alle anionischen Charakter haben. Die Trennungen wurden unter Verwendung einer Spannung von 800 V und 0,1 n—NaOH als Elektrolyt durchgeführt. Der am langsamsten wandernde Peak, der zugleich in seiner Intensität der schwächste ist, scheint aus einem einheitlichen Produkt zu bestehen.

Wie Blindversuche ergaben, wird es sich dabei um GeO_4^{4-} -Ionen handeln. Ihr Anteil an der Ge-Gesamtaktivität beträgt zwischen 5 bis 10%. Die beiden größeren Peaks setzen sich mit großer Wahrscheinlichkeit aus Ge-organischen Säuren zusammen.

Bei den Trennungen an Al_2O_3 durch Elution werden mit Benzol ausschließlich nichtionogene Verbindungen ausgewaschen. Diese Fraktion enthält die Makrokomponente Ge-tetraphenyl; die darin enthaltene Ge-Aktivität kann aber neben dieser Verbindung auch noch beispielsweise gewichtslose Mengen Ge-triphenyl oder -diphenyl enthalten. Die mit abs. Alkohol vom Al_2O_3 abgetrennte Fraktion zeigt bei der Elektrophorese zu etwa 60% anionische Wanderung, der Rest der Ge-Aktivität hat nichtionogenen Charakter; vermutlich bestehen sie aus Ge-organischen Oxyden oder auch ätherartigen Verbindungen. In der H_2O - und NH_4OH -Fraktion treten bei der elektrophoretischen Trennung 2, in manchen Fällen auch 3 (anionische) Peaks auf. Es wird sich dabei wohl um dieselben Produkte handeln, die auch bei der Extraktionstrennung in der wässrigen Phase beobachtet werden. Bei den mit konz. HNO_3 ausgewaschenen Verbindungen handelt es sich mit großer Wahrscheinlichkeit um durch Dissoziation entstandene Säuren des Germaniums. Alle Eluate waren frei von Germanat-Ionen, da diese an Al_2O_3 , vor allem wenn sie in gewichtsloser Form vorliegen, adsorptiv so stark gebunden werden, daß sie von keinem der hier angewandten Elutionsmittel abgetrennt werden konnten.

Der von Al_2O_3 nicht eluierbare Anteil von ca. 40% der Aktivität muß sich einmal aus dem in anorganischer Form vorliegenden Radio-Germanium, zum größeren Teil wahrscheinlich jedoch aus Radiokolloiden zusammensetzen. Dies wird aus der Tatsache gefolgert, daß 25 bis 30% der gebildeten Ge-Aktivität irreversibel an Kunstharz-Ionenaustauschern adsorbiert werden.

Es muß noch erwähnt werden – und das erschwert die Interpretation – daß mit Ausnahme der neutralen, nichtionogenen Ge-Verbindungen, die Elution der meisten metallorganischen Ge-Verbindungen nur sehr schwer quantitativ verläuft; sie ist nämlich in vielen Fällen nur durch sehr langes Eluieren möglich.

Interessant ist der Befund, daß die $(n, 2n)$ -Reaktion am Ge-tetraphenyl qualitativ (jedoch nicht quantitativ) ganz ähnliche Resultate wie der thermische Neutroneneinfang zeigt.

Diskussion der Ergebnisse

Die vorliegenden Versuche zeigen eindeutig, daß relativ große Isotopie-Effekte bei Neutroneneinfangreaktionen an Phenylverbindungen des Germaniums auftreten. Sie existieren sowohl am kristallinen Ge-tetraphenyl als auch am flüssigen Ge-diphenyl; außerdem werden sie an gelöstem Ge-tetraphenyl beobachtet.

Sie übersteigen mit Sicherheit die experimentellen Fehler. Eine eindeutige Klärung des den beobachteten Effekten zugrunde liegenden Reaktionsmechanismus ist aus den Daten jedoch nicht ohne weiteres möglich. Sie

sollen nachfolgend im Rahmen der in der Einleitung genannten drei möglichen Hauptursachen diskutiert werden.

1. Die relative Massendifferenz zwischen den beiden gemessenen Ge-Isotopen ^{71}Ge und ^{73}Ge , bzw. ^{69}Ge und ^{75}Ge ist mit ca. 8% viel größer als bei den bisher auf Isotopie-Effekte untersuchten Systemen (1–15). Ein auf einem Massenunterschied beruhender Mechanismus sollte also hier besonders stark in Erscheinung treten.

Berechnungen über die den beiden Ge-Isotopen bei der Kernreaktion übertragenen Rückstoßenergien, haben sowohl nach der bekannten Formel von LIBBY [25] als auch aus der Bindungsenergie des Neutrons aus der Massendifferenz, wenig Sinn, solange man nicht genaue Informationen über die γ -Spektren und Kaskaden der betreffenden Neutroneneinfangreaktionen, sowie ihrer Winkelkorrelationen besitzt. Leider enthält der γ -Strahlenkatalog von GROSHEV [26] bisher keine Angaben über Germanium.

Man kann heute nicht mehr annehmen, daß jede Neutroneneinfangreaktion zum Bruch der chemischen Bindung führt, ein kleiner Anteil der Rückstoßatome bleibt in der ursprünglichen Bindung. Es wäre deshalb denkbar, daß eine unterschiedliche primäre Rückstoßenergie für die verschiedenen Ge-Isotope zu einem verschieden hohen Betrag eines Versagens der Bindungssprengung führt und damit zum Auftreten eines Isotopie-Effektes. Da dieser Prozentsatz (primäre Retention genannt) jedoch, sowohl nach Berechnungen [27] als auch nach Messungen an gasförmigen Halogenalkylen [28–30], nur bei ca. 1% liegt, dürfte dies hier keinen meßbaren Einfluß ausüben. (Die von CAMPBELL und Mitarb. an flüssigen Systemen gefundenen wesentlich höheren Werte [31–32] scheinen noch nicht gesichert zu sein.) Die relativen Massenunterschiede sind zwar in unserem System (sowohl für die (n, γ) - als auch $(n, 2n)$ -Reaktion) mit 8% relativ hoch, trotzdem sind die Isotopie-Effekte in der gleichen Größenordnung wie beispielsweise am $^{80\text{m}}\text{Br} - ^{82}\text{Br}$ [1] bzw. $^{122}\text{Sb} - ^{124}\text{Sb}$ [4] (relativer Massenunterschied nur ca. 2%). Daher können wir den Massenunterschied, d.h. eine geringe unterschiedliche kinetische Rückstoßenergie nicht als primäre Ursache für die beobachteten Isotopie-Effekte bezeichnen. Es muß allerdings eingeräumt werden, daß evtl. solche geringen Unterschiede unmittelbar

25. W. F. J. LIBBY, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 2523 (1947).

26. L. V. GROSHEV, V. N. LUTSONKO, A. M. DEMIDOV und V. I. PELEKHOV, Atlas of γ -Ray Spectra from Radiative Capture of Thermal Neutrons, Pergamon Press, London.

27. C. HSIUNG, H. HSIUNG und A. A. GORDUS, J. Chem. Physics **34**, 535 (1961).

28. A. A. GORDUS und J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4609 (1957).

29. A. A. GORDUS und J. E. HARD, J. Chem. Soc. **79**, 4609 (1957).

30. A. A. GORDUS und C. HSIUNG, J. Chem. Physics **36**, 954 (1962).

31. I. G. CAMPBELL, A. POZYNAIKO und A. SIUDA, J. Inorg. Nucl. Chem. **10**, 225 (1959).

32. K. E. SIKIERSKA, A. SOKOŁOWSKA und I. G. CAMPBELL, J. Inorg. Nucl. Chem. **12**, 18 (1960).

Sekundärprozesse auszulösen vermögen, die dann ihrerseits die gemessenen relativ großen Isotopieverschiebungen verursachen könnten.

2. Zur Erklärung des Szilard-Chalmers-Prozesses sind eine Reihe von Modellvorstellungen entwickelt worden mit dem Ziel, die Retention an sich und das Auftreten des Rückstoßatoms in den verschiedenen Molekülsorten zu erklären.

Nach den Vorstellungen von FOX und LIBBY [10], sowie von ROWLAND und LIBBY [1], kann nun das Zustandekommen von Isotopie-Effekten an kristallinen Bromverbindungen und ihr Ausbleiben an Flüssigkeiten auf einen geringen Unterschied in der Rückstoßenergie, welcher zur Differenzierung sog. „heißer“ und „epithermischer“ Reaktionsprodukte Anlaß gibt, zurückgeführt werden. Demzufolge sollte bei den epithermischen Reaktionsprodukten die Retention des Muttermoleküls des energiereicheren Isotops etwas kleiner sein. Die von WILLARD [11] aufgestellte „random fragmentation“-Theorie läßt hingegen Verschiebungen in den Isotopen-Verhältnissen mehr für die flüssige Phase erwarten, da die verschieden hohe Bildung von Radikalen und die sich anschließenden diffusionsbedingten Rekombinationsprozesse vor allem in Flüssigkeiten wirksam werden. Auch das von MADDOCK und DE MAINE [33] entwickelte Ausheilungsmodell läßt in Kristallen durch eine verschieden hohe Fragmentbildung durch Rückstoßatome, Isotopenverschiebungen in den Rückstoßprodukten für möglich erscheinen, da bekanntlich der thermische Ausheilungsprozeß eine Funktion der Fragmentkonzentration ist.

Diesen Vorstellungen ist gemeinsam, daß eine Ausheilungsreaktion Veränderungen in den Isotopenverhältnissen zur Folge haben kann. Wie unsere Versuche zeigen (siehe Tab. 1, 2 und 6), lassen sich an den neutronenbestrahlten Ge-Verbindungen sowohl nach einer thermischen Behandlung als auch bei einer mit ^{60}Co - γ -Strahlung keine zusätzlichen Isotopenverschiebungen beobachten. Daraus können wir folgern, daß nachträgliche Ausheilungsvorgänge keinen Einfluß auf die Isotopie-Effekte haben. Da sie sich bei fortschreitender Behandlung immer mehr aneinander annähern, kommen wir zu dem Schluß, daß der für die anfängliche Retention gefundene Isotopie-Effekt am Ge-tetraphenyl eigentlich nur eine direkte Konsequenz des kernphysikalischen Prozesses und nicht die eines differentiellen Ausheilungsvorganges sein kann.

Zu einem ähnlichen Ergebnis gelangten APERS und MADDOCK [5] am K_2ReCl_6 , wohingegen JACH und HARBOTTLE [7] für die Isotope $^{80\text{m}}\text{Br}$ und ^{82}Br an Alkalibromaten anfänglich gleich hohe Retentionen fanden, die sich erst während der thermischen Aus-

heilung differenzierten. Eine erst kürzlich publizierte Nachprüfung dieser Arbeit [8] scheint jedoch auch an diesem System unsere Ansicht zu bestätigen. So soll die Retention der beiden Br-Isotope am KBrO_3 bereits anfänglich um ca. 15% differieren, nach 3stündiger Ausheilung bei 200°C verringert sich die Differenz geringfügig.

3. Von den drei in der Einleitung genannten denkbaren Ursachen für das Zustandekommen der Isotopie-Effekte wurde die dritte bisher als die am wenigsten wahrscheinliche angenommen. Wir glauben jedoch, daß als Hauptursache angeregte Zustände, d.h. deren Deexcitationen betrachtet werden müssen. Dabei können die Isotopie-Effekte einmal durch die verschieden hohen Bildungswahrscheinlichkeiten *isomerer Zustände* und zum anderen durch einen unterschiedlichen Grad der *inneren Konversion* der als Folge der Übergänge emittierten γ -Quanten verursacht werden. Man hat dabei nur anzunehmen, daß der isomere Übergang bei genügend langer Lebensdauer der angeregten Zustände, zusätzliche Bindungssprengungen bzw. Wiederverknüpfungen an den bereits ins thermische Gleichgewicht gekommenen Rückstoßprodukten des (n, γ)-Prozesses verursacht, oder, daß die innere Konversion der emittierten weichen γ -Quanten zur Aufladung und Coulombschen Abstoßung und damit zu einer unterschiedlichen Reaktionsausbeute der Rückstoßatome führt. Auch eine unterschiedliche lokale Fragmentbildung [34] durch die Emission von Auger-Elektronen, wäre bei einem schnell verlaufenden Rekombinationsprozeß der Molekülbruchstücke für die beobachteten Isotopie-Effekte an kristallinen, festen und gelösten Ge-Verbindungen mit in Betracht zu ziehen.

Meinen besonderen Dank möchte ich Herrn Prof. Dr. W. HERR für seine Hilfe bei der Abfassung des Manuskriptes aussprechen.

Fr. H. HOEGEN und Frl. M. KNORR danke ich für die Mithilfe bei den experimentellen Arbeiten; Herrn H. LAMMERTZ für die Bestrahlungen mit dem Neutronengenerator.

Die Durchführung der Reaktorbestrahlungen ermöglichte uns das Institut für Kernphysik der Universität Frankfurt a. M. Der Neutronengenerator wurde uns vom Institut für Kernchemie der Universität Köln zur Verfügung gestellt. Wir sind beiden Instituten zu Dank verpflichtet.

Ebenso danken wir Frl. Dr. SCHNEIDER vom Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Köln für die Ausführung der ^{60}Co - γ -Bestrahlungen.

33. A. G. MADDOCK und M. M. DE MAINE, *Canad. J. Chem.* **34**, 225 (1956).

34. G. HARBOTTLE, *J. Amer. Chem. Soc.* **82**, 805 (1960).