5. Übergang vom mikro- zum makromolekularen Verhalten

Untersucht man die Änderung der physikalischen Eigenschaften eines Polymeren in Abhängigkeit von der Kettenlänge, so wird man von einem gewissen Kettenlängenbereich ab geneigt sein, den Stoff als „hochpolymer“ zu bezeichnen. Dieser kritische Molekulargewichtsbereich ist nun von der speziellen Eigenschaft, die diskutiert wurde, abhängig und kann deshalb sehr unterschiedlich liegen.

Benutzt man die Änderung der Einfriertemperatur mit dem Molekulargewicht zur Bestimmung eines solchen kritischen Wertes, also die den Zusammenhang $v_G - M$ beschreibende Kurve der Funktion (1) in

Abb. 2, so zeigt sich, daß eine einfache Hyperbel vorliegt. Ein charakteristisches Extremum, welches zur Festlegung eines Überganges etwa benutzt werden könnte, liegt daher nicht vor. Will man trotzdem auch aus dieser Kurve einen charakteristischen Punkt entnehmen, dann kann man zur Definition den Scheitelpunkt der Hyperbel benutzen. Er liegt beim System Polystyrol beim Polymerisationsgrad 17.

Es scheint in der vorliegenden Arbeit gelungen zu sein, das thermische Verhalten der homologen Reihe von Polystyrolen auf einfache Weise aus den Eigenschaften seiner Mittel- und Endglieder zu verstehen. Man kann annehmen, daß diese Art der Deutung wahrscheinlich auf weitere Polymere anwendbar ist.

NOTIZEN

⁸⁶Rubidium, ein neues Isomer von $T = 1,06$ min Halbwertszeit

Von A. Flammersfeld
Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. 6 a, 559—560 [1951]; eingeg. am 14. Sept. 1951)

Bei der Untersuchung der durch Neutronen erzeugbaren künstlichen Rubidium-Aktivitäten zeigte sich außer den bereits länger bekannten 3 Atomarten ⁸⁸Rb ($T = 17,8$ min),

Zur Bestrahlung gelangten entweder dünne Rb-Präparate (5—30 mg/cm²), bei denen das Rb-Salz mit wenigen Tropfen Schellacklösung auf einer dünnen Trolitulfolie fixiert worden war, oder für die Untersuchung der γ -Strahlen Präparate von 4—9 g Salz in einer dünnwandigen Trolituldose. Verwendung fanden besonders reines Rb-Sulfat oder -Carbonat. Besondere Leerversuche ergaben, daß Trolitul unter den benutzten Bestrahlungsbedingungen praktisch inaktiv blieb und daß Schwefel und Kohlen-

Abb. 1. Kurve A: Dickes Rubidium-Präparat, 2 min bestrahlt mit langsamen Be + D-Neutronen und gemessen im γ -Zählrohr. Kurve B: ⁸⁶Rb nach Abzug der langen Komponente von A (⁸⁸Rb). Kurve C: Dünnes Rubidium-Präparat, 2 min mit schnellen Li + D-Neutronen bestrahlt und gemessen im Fensterzählrohr. Kurve D: ⁸⁶Rb nach Abzug der langen Komponente von C (⁸⁸Rb + ⁸⁴Rb).

⁸⁶Rb ($T = 19,5$ d) und ⁸⁴Rb ($T = 34$ d) und dem kürzlich aufgefundenen ⁸⁴Rb ($T = 23$ min)¹ noch eine weitere Rb-Aktivität von $T = 1,06$ min Halbwertszeit, die im folgenden näher beschrieben werden soll.

¹ A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. 5 a, 687 [1950].

stoff in dem interessierenden Aktivitätsbereich keinen Beitrag lieferten. Die Energie der für die Neutronenerzeugung benutzten Deutronen betrug maximal 1,4 MeV.

Die Erzeugung der neuen Aktivität ist sowohl mit verlangsamen wie mit schnellen Be + D- und Li + D-Neutronen möglich, und da sie durch besonders intensive γ -

Strahlung ausgezeichnet ist, tritt sie bei γ -Messungen am auffälligsten in Erscheinung. Abb. 1 zeigt Beispiele von Versuchsergebnissen. Kurve A gibt die γ -Aktivität eines 2 min mit langsamen Be+D-Neutronen bestrahlten Rb-Präparates (9,3 g Rb-Sulfat). Nach Abzug der 17,8-min-Komponente, die das gleichzeitig gebildete ^{88}Rb darstellt, bleibt eine intensive kurzlebige Komponente, deren Halbwertszeit sich aus zahlreichen ähnlichen Versuchen zu $T = 1,06 \pm 0,02$ min ergibt.

Versuche mit und ohne Paraffin und Cadmium ergaben, daß die 1,06-min-Aktivität verstärkbar ist und also durch (n, γ) -Prozeß aus einem natürlichen Rubidium-Isotop gebildet wird.

Mit schnellen Li+D-Neutronen ist die Intensität des 1,06-min-Körpers ebenfalls derart groß, daß eine Bildung durch $(n, 2n)$ -Prozeß vorliegen muß. Kurve C stellt z. B. die im dünnen Zählrohr gemessene Aktivität eines dünnen, mit Li+D bestrahlten Rb-Präparates (10 mg/cm²) dar, die nach Abzug einer längeren Komponente wieder einen kurzlebigen Abfall D mit $T = 1,06$ min erkennen läßt. Da bei diesem Versuch hauptsächlich die weichen Strahlungen zur Geltung kommen, stellt die längere Komponente in diesem Fall eine Mischung der β -Strahlen des ^{88}Rb (17,8 min) mit der komplexen Strahlung des ^{84}Rb (23 min) dar, entsprechend einer gemessenen Halbwertszeit von $T = 21$ min, während das Auftreten der kurzen Komponente auf einen Anteil weicherer Strahlungen bei dieser schließen läßt.

Aus der Tatsache, daß sowohl (n, γ) - wie $(n, 2n)$ -Prozesse zur 1,06-min-Aktivität führen, folgt sofort deren Zuordnung zu ^{86}Rb , und sie stellt daher ein Isomer zur bekannten 19,5-d-Aktivität des ^{86}Rb dar. Als Entstehungsprozesse sind also die Prozesse $^{85}\text{Rb}(n, \gamma)$ und $^{87}\text{Rb}(n, 2n)$ anzunehmen. Der chemische Nachweis, daß es sich um eine Rubidium-Aktivität handelt, konnte wegen der kurzen Halbwertszeit nicht geführt werden. Gegen die Möglichkeit, daß es sich um eine Verunreinigung der verwendeten Rubidiumpräparate handelt, spricht aber die verhältnismäßig große Intensität, denn der Wirkungsquerschnitt für den 1,06-min-Körper ist für langsame Neutronen etwa gleich groß wie der für die Bildung des 17,8-min- ^{88}Rb . Ferner wurden Rb-Präparate sehr großer Reinheit und verschiedener Herkunft verwendet, die alle gleichmäßig stark die in Frage stehende Aktivität zeigten. Außerdem wurden noch die Elemente gesondert geprüft, die eine ähnliche Halbwertszeit ergeben, und so gezeigt, daß Se, Na und Mg als eventuelle Verunreinigung unmöglich für das Auftreten der 1,06-min-Aktivität verantwortlich sein können. So muß diese dem Rubidium selbst zugeschrieben werden.

Zur Untersuchung der ausgesandten Strahlungen wurden γ -Absorptionsmessungen in Al, Cu und Pb vorgenommen. Wegen der kurzen Lebensdauer waren für jeden Absorptionsspunkt neu bestrahlte Präparate notwendig; um trotzdem hinreichende Genauigkeit zu erzielen, wurde gleichzeitig mit zwei Zählrohren gearbeitet, von denen das eine, unter dem Präparat und den Absorbern liegende, die absorbierte Intensität, und das andere, über dem Präparat befindliche, stets die Präparatintensität ohne Absorber registrierte. Die Geometrie wurde mit der 0,411 MeV γ -Strahlung des ^{198}Au geeicht.

Für die durchdringende Komponente der Strahlung ergab sich so, daß es sich um anscheinend einheitliche γ -Strahlung der Energie 0,78 MeV handelt. Außer dieser γ -Strahlung tritt bei dünnen Präparaten und dünnwandigen Zählrohren noch eine weiche Komponente in Erscheinung, die in Al etwa eine Halbwertsdicke von 0,25 mm besitzt, und deren Anfangsintensität etwa das 4-fache der γ -Strahlung beträgt (Zählrohr ausschläge). Absorptionsversuche in Cu zeigen, daß ein großer Teil dieser weichen Komponente aus K-Strahlung etwa entsprechend der K-Strahlung des Rb oder Kr bestehen kann.

Nach Saurer² ist die Zählrohrempfindlichkeit für Kr-K-Strahlung (0,013 MeV) etwa 3-mal so groß wie für γ -Strahlung von 0,78 MeV, so daß angenommen werden kann, daß die wahre Intensität der K-Strahlung größenordnungsmäßig 1 K-Quant pro ausgesandtes γ -Quant beträgt. Ob die weiche Komponente noch einen geringen Anteil anderer Strahlungen, etwa Umwandlungselektronen oder β -Strahlen, enthält, ließ sich nicht mit Sicherheit ausschließen.

Für die Zerfallsart des 1,06-min-Rb ist damit also K-Einfang wahrscheinlich gemacht, während β -Zerfall oder Isomerenübergang in nennenswerten Intensitäten auscheiden. Die γ -Strahlung von 0,78 MeV als Folge eines β -Zerfalls zu erklären, ist nämlich nicht möglich, da die Ansprechwahrscheinlichkeit der Zählrohre für diese γ -Strahlung nur etwa 0,5% beträgt und daher eine etwa vorangehende β -Strahlung etwa 200-mal intensiver im Zählrohr bemerkbar sein müßte. Ebenso könnte reiner Isomerenzerfall (γ -Übergang) zwar die große γ -Intensität erklären, nicht aber die K-Strahlung ohne gleichzeitiges Auftreten von Umwandlungselektronen, die in ähnlicher Intensität wie β -Strahlen bemerkbar sein müßten. Der Kern ^{86}Rb kann dual zerfallen, da sowohl ^{86}Kr wie ^{86}Sr stabil sind. Die Annahme, daß die neue 1,06-min-Aktivität durch K-Einfang zerfällt, erscheint als die einfachste Erklärung der Meßresultate; unter Umständen könnte auch ein komplizierter Zerfall, z. B. Isomerenübergang in zwei Schritten vorliegen. In diesem Fall könnte der zweite γ -Übergang etwa den harten und der erste den weichen Quanten entsprechen, die dann nicht als K-Quanten zu deuten wären.

² H. Saurer, *Helv. physica Acta* **23**, 381 [1950].

Über den Einbau von Tl^+ in NaCl und KCl

Von Peter Brauer

Osram-Studiengesellschaft Mosbach (Baden)

(Z. Naturforschg. **6a**, 560—561 [1951]; eingeg. am 24. Aug. 1951)

Die aus einer wäßrigen KCl-Lösung, der etwas TlCl zugesetzt wurde, ausfallenden Kristalle nehmen Tl auf und fluoreszieren. Nimmt man aber NaCl statt KCl, so bleibt das Tl in der Mutterlauge¹. Pringsheim weist — im Zusammenhang mit der Phänomenologie der mit Mn, Pb und Sb aktivierten Alkalihalogenide — auf die Schwierigkeiten hin, die dieses merkwürdig unterschiedliche Verhalten der Na- und K-Halogenide Störionen gegenüber

¹ P. Pringsheim, *Acta physica austr.* **3**, 396 [1950], daselbst auch ältere Literatur.