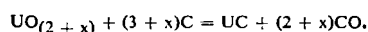


die Pulver in einem Hüllrohr durch einen Vibrationsprozeß vorzuverdichten und danach durch Rundhämmern die endgültige Dichte einzustellen. Für diesen Prozeß müssen die Pulver sorgfältig vorbereitet werden, was durch Schmelzen von UO_2 in einer besonderen Schmelzanlage und anschließendes Mahlen geschieht. Nach Fertigstellung der Brennelementstäbe ist eine sehr sorgfältige Endkontrolle unerlässlich. Die Wärmeleitfähigkeit der durch dieses Verfahren erhaltenen Körper beträgt nur 35–50 % derjenigen der gesinterten Pellets. Im Reaktor tritt unter starker Neutronenbestrahlung jedoch eine Nachsinterung ein, wodurch praktisch die Wärmeleitfähigkeit der gesinterten Pellets erreicht wird.

Die Herstellung und Verarbeitung von Uranmonocarbide für Brennelemente beschrieben *P. Himmelstein, B. Liebmann* und *L. Schäfer*, Wolfgang b. Hanau.

Uranmonocarbide hat eine hohe Uran-Dichte und eine Wärmeleitfähigkeit, die um den Faktor 3 bis 6 größer ist als die von Urandioxyd. Behandelt wurde die Darstellung nach



Das Ausgangspulver hatte ein O/U-Verhältnis von 2,00 und eine Oberfläche von etwa $0,5 \text{ m}^2/\text{g}$. Der Kohlenstoff wurde in Form von Fein-Puder-Naturgraphit zugegeben. In einem Lödige-Mischer wurden die Anteile gut vermischt, aus der Mischung Tabletten gepreßt und diese bei 1700°C im Vakuum-Induktionsofen gesintert. In einer speziellen Lichtbogen-Schleuderguß-Anlage wurden die Pellets dann unter Argon aufgeschmolzen und im Schleudergußverfahren Uranmonocarbide-Stäbe von $13 \text{ mm } \varnothing$ und 100 mm Länge hergestellt. Die Stäbe zeigten gute Homogenität. Besonders wurde darauf hingewiesen, daß zur Herstellung von Uranmonocarbide etwa gleich viel Arbeitsgänge wie beim Urandioxyd benötigt werden. Der erheblich höhere Preis für das Carbide rührt daher, daß auf diesem Gebiet noch nicht so viele Erfahrungen vorliegen. Er kann beträchtlich gesenkt werden, wenn dieser Brennstoff in künftigen Reaktoren in größeren Mengen benötigt wird.

Eine Übersicht über weniger bekannte Uran-Verbindungen und ihre evtl. Verwendung als Kernbrennstoffe bot *F. Thümmler*, Stuttgart. Behandelt wurden die Nitride, Silicide, Sulfide, Aluminide, Beryllide, Boride, Phosphide, Selenide und

Telluride des Urans. Die wichtigste Verbindung aus dieser Reihe stellt das UN dar, dessen Verwendung als Dispersionspaltstoff zusammen mit Niob, Molybdän, nichtrostendem Stahl u. ä. Metallen günstig beurteilt wird. Weiter sind Verbindungen wie das US , U_3Si_2 , U_3Si , UP und UAl_2 von Interesse. Die Selenide und Telluride werden hauptsächlich wegen ihrer thermoelektrischen Eigenschaften studiert.

Untersuchungen im Cermetsystem Urandioxyd-Molybdän haben *E. Gebhardt* und *G. Ondracek*, Stuttgart, ausgeführt. Die Herstellung von UO_2 -Mo-Cermets geschieht durch Mischen, Kaltpressen und Sintern der entsprechenden Pulver. Während des Sintervorganges wurde die lineare Schwindung gemessen, die mit zunehmender Sinterdauer im Falle des reinen Molybdäns und Urandioxyds konstant bleibt, bei den Cermetproben dagegen in unerwarteter Weise wieder ansteigt. Durch metallographische, röntgenographische und elektronenoptische Untersuchungen wurde festgestellt, daß die Reaktion



während des Sintervorganges mit großer Wahrscheinlichkeit nicht abläuft. Die Cermetkörper zeigten im Gegensatz zu Urandioxyd-Pellets nach einer Bestrahlung mit 10^{16} thermischen Neutronen pro cm^2 keine Oberflächenrisse. Zwischen 30 und 50 Gew.-% Molybdän-Zusatz nähert sich die elektrische Leitfähigkeit der Proben stark der des reinen Molybdäns, woraus zu schließen ist, daß ab dieser Konzentration das Molybdän eine kontinuierliche Grundmasse bildet, was auch aus dem unregelmäßigen Verlauf der Dichtekurven in diesem Konzentrationsbereich folgt. Messungen der thermischen Ausdehnung ergaben eine Abnahme des Ausdehnungskoeffizienten von Urandioxyd mit steigendem Molybdängehalt. Zerspanungsversuche auf der Drehbank liefern bei den Urandioxyd-Körpern mit Molybdän-Zusätzen einen nicht staubförmigen Span.

In der Diskussion wurde die experimentell gefundene Tatsache besprochen, daß zwar zwischen 30 und 60 Gew.-% Molybdän mit steigendem Molybdän-Gehalt die Preßlingsdichte anwächst, die Sinterlingsdichte jedoch abnimmt. Diese Erscheinung wird durch die Annahme der Ausbildung eines Molybdän-Kontinuums in diesem Konzentrationsbereich erklärt.

[VB 668]

π -komplexe Mehrzentrenreaktionen

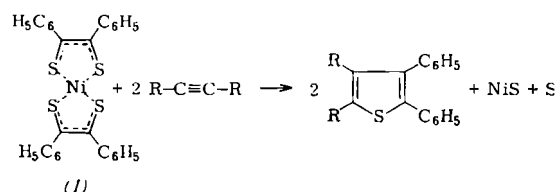
G. N. Schrauzer, München

GDCh-Ortsverband Marburg/L., am 16. November 1962

Unter dem Begriff „ π -komplexe Mehrzentrenreaktion“ wird eine Gruppe von Reaktionen zusammengefaßt, bei denen die Reaktionsprodukte durch Elektronenverschiebungen innerhalb von Organometall- π -Komplexen entstehen. Aus der Vielzahl der inzwischen aus verschiedenen Arbeitskreisen bekanntgewordenen Reaktionen dieses Typs wurden einige Beispiele herausgegriffen: Bei der Cyclooctatetraen-Synthese nach *W. Reppe* wurden ursprünglich durchweg Ni(II) -Katalysatoren verwendet. Vor kurzem wurde die Cyclooctatetraen-Bildung aus Acetylen jedoch auch an Ni(0) -Katalysatoren beobachtet, z. B. an Bis-acrylnitril-nickel(0) und an analogen Komplexen des Nickels mit Dicyan- und Tricyanäthylen-Derivaten. Um festzustellen, ob die Bildung des Cyclooctatetraens in beiden Fällen an den gleichen katalytisch aktiven Komplexfragmenten stattfindet, wurde die Lösungsmittelabhängigkeit der Cyclooctatetraen-Ausbeute bestimmt. Es zeigte sich, daß die Ni(II) -Katalysatoren auf Änderungen der Polarität des Lösungsmittels empfindlich reagieren, während dies bei den Ni(0) -Katalysatoren nicht der Fall ist. Daraus ist zu schließen, daß hier zwei verschiedene Bildungsweisen

vorliegen, d. h., daß der cyclische Kohlenwasserstoff sowohl an koordinativ ungesättigten Ni(II) -, als auch an Ni(0) -Teilchen entstehen kann. Ein weiteres Beispiel für eine π -komplexe Mehrzentrenreaktion ist die z. B. durch Bis-acrylnitril-nickel(0) katalysierbare Anlagerung von Acrylnitril oder -ester an Norbornadien, wobei Derivate des Tetracyclonans entstehen. Hier handelt es sich um den ersten Fall einer Übergangsmetallkatalysierten Homo-Diels-Alder-Addition.

Schließlich kann als π -komplexe Mehrzentrenreaktion auch die vom Vortr. vor kurzem gefundene neue Bildungsweise von Thiophen-Derivaten aufgefaßt werden. Bei der Reaktion von bestimmten Nickelsulfiden mit Diphenylacetylen entsteht die sehr stabile Komplexverbindung (1), die mit weiteren Alkinmolekülen bereits unter milden Bedingungen unter Bildung von NiS , Schwefel und dem entspr. Thiophen-Derivat zerfällt. (Nach Arbeiten mit *S. Eichler* und *V. Mayweg*.)



[VB 666]