

Das Zwischenprodukt kann man nachweisen, wenn man die Reaktion unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Auch hier erhält man eine dünne, vom darunterliegenden Siliciumnitrid scharf getrennte glasige Schicht mit gleichmäßiger Phosphorkonzentration, wie Tracerversuche mit  $^{32}\text{P}$  ergaben. Die Phosphorkonzentration dieser Schichten ist wesentlich höher als im ersten Fall. Die IR-Absorption im NaCl-Bereich zeigt, daß das Glas ebenfalls Siliciumdioxid und Phosphorpentoxid enthält. Einen Hinweis auf das Zwischenprodukt gibt der intensive Phosphingeruch bei der chemischen Abtragung. Es muß Siliciumphosphid entstanden sein,



das sich über seine Absorptionsbande bei  $475 \text{ cm}^{-1}$  nachweisen läßt.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff hängt die Schichtdicke des Siliciumnitrids, das in Phosphorglas umgewandelt wird, linear von der Zeit ab. Dies weist darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wahrscheinlich kein diffusionsbestimmter Vorgang innerhalb der Phosphorglasschicht ist.

[\*] Dr. I. Fränz und Dr. W. Langheinrich  
AEG-Telefunken  
79 Ulm, Postfach 830

### Protactinium-, Zirkonium- und Niob-Sorption an Silicagelen und Vycor-Glas aus salzsaurer Lösung<sup>[\*\*]</sup>

Von M. Laser<sup>[\*]</sup>

Die Hochtemperaturchlorierung von bestrahlten keramischen Uran-Thorium-Brutelementen führt bei anschließender fraktionierender Kondensation der Chloride zu einer Uran-Fraktion, die alles Protactinium und erhebliche Mengen Zirkonium, Niob, Ruthenium, Molybdän, Tellur und andere Spaltprodukte enthält. Die Feinreinigung dieser Fraktion soll durch Solvent-Extraktion der Lösung der Chloride erfolgen (Chlorinex-Prozeß). Vorher aber muß das Protactinium abgetrennt werden. Dies gelingt durch eine Sorption an Silicagel oder Vycor-Glas, einem zu 96.3% aus  $\text{SiO}_2$  bestehenden Spezialglas.

Das Protactinium wird aus salzsaurer Lösung (optimal: 4 M) an Kieselgel und Vycor-Glas zum überwiegenden Anteil sorbiert. Änderungen der Säurekonzentration haben nur wenig Einfluß. Ca. 1–3% des Protactiniums liegt in einer nicht sorbierbaren Form vor. Dieser Prozentsatz läßt sich kaum noch durch Änderung der Säurekonzentration oder der Temperatur beeinflussen.

Der Sorptionsmechanismus ist noch nicht bekannt. Es ist aber wahrscheinlich, daß sich mindestens zwei Bindungsarten überlagern, da bei einer Elution mit Oxalsäure nur ein Teil des sorbierten Protactiniums desorbiert werden kann.

Die Sorption von Niob steigt mit steigender Säurekonzentration steil an und verläuft damit gleichsinnig wie die Auffällung von hydratisiertem Niobpentoxid durch starke Säure.

Beim Zirkonium sinkt dagegen die Sorption mit steigender HCl-Konzentration und erreicht bei ca. 6 M Salzsäure einen konstanten Wert.

Eine gemeinsame Abtrennung des Protactiniums, Zirkoniums und Niobs, die zu einer starken Reduktion des Strahlenpegels bei der folgenden Solvent-Extraktion führen würde, ist technisch recht schwierig, da die optimalen Sorptionsbedingungen für Zirkonium und Niob außerordentlich verschieden sind. Trotzdem gelang bei einem einfachen Durchlauf die Sorption von mehr als 90% der Zirkonium-Niob-Aktivität.

Die untersuchten Silicagelen und das Vycor-Glas unterscheiden sich nur geringfügig in ihrem Sorptionsverhalten. Die Unterschiede können im wesentlichen auf die verschiedene Oberfläche der Produkte zurückgeführt werden.

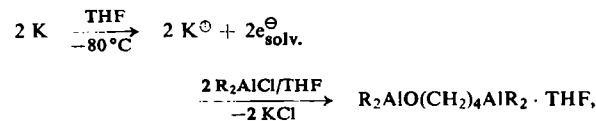
[\*] Dr. M. Laser  
Institut für Chemische Technologie  
der Kernforschungsanlage  
517 Jülich, Postfach 365

[\*\*] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung unterstützt.

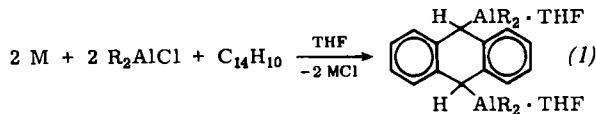
### Vergleiche zwischen Organometall-Komplexen des Aluminiums und denen einiger Übergangsmetalle

Von H. Lehmkuhl (Vortr.) und J. Čuljkovič<sup>[\*]</sup>

Kalium reagiert mit Dialkylaluminiumchlorid in THF bei  $-80^\circ\text{C}$  nach

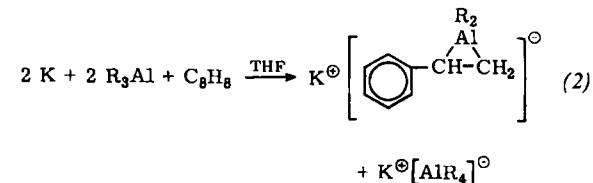


während bei  $+20$  und bei  $+60^\circ\text{C}$  unter Ausscheidung von Aluminium ein Trialkylaluminium-Tetrahydrofuran-Addukt entsteht. Bei Gegenwart von Benzol, Naphthalin<sup>[1]</sup> oder Anthracen unterbleiben THF-Spaltung und Al-Bildung; stattdessen erhält man die Dihydroarendiyl-bis(dialkylaluminium)-Tetrahydrofuran-Addukte, z. B. (1).



M = Na, K, mit Benzol nur M = K; R = CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>

Die analogen Reaktionen mit Trialkylaluminium führen zu äquimolaren Mischungen von Alkalimetall-tetraalkylaluminaten und Alkalimetall-dialkyldihydroarendiyl-aluminaten<sup>[2]</sup>. Die Stabilität der Komplexe steigt mit zunehmender Elektronenaffinität des aromatischen Kohlenwasserstoffs. Olefine mit ähnlich niedrigem Reduktionspotential (Styrol, Stilben), 1,3-Diolefine (Butadien<sup>[3]</sup>, Isopren, Myrcen, 1,3-Cyclooctadien) sowie elektronenaffine Alkine (Tolan) können mit Alkalimetall und Trialkylaluminium zu Verbindungen wie (2) reagieren.



Reaktionsverlauf und -produkte lassen sich anhand der HMO-Modelle der Ausgangskohlenwasserstoffe und ihrer Anionen für alle bisher untersuchten Systeme einheitlich deuten: zunächst bildet sich das Kohlenwasserstoffanion, dann addiert sich ein Dialkylaluminiumkation aus dem elektrolytischen Dissoziationsgleichgewicht<sup>[4]</sup> an die Stelle höchster Ladungsordnung. Dadurch entsteht ein neues Rumpf- $\pi$ -elektronensystem mit höherer Elektronenaffinität, das rasch ein Elektron von weiterem Alkalimetall übernimmt; das neue Carbenianion geht durch Bildung einer Al-C-Bindung in ein Aluminat-ion über. Anhand der HMO-Ladungsordnungen q ergibt sich z. B. für die Reaktion des Styrols folgendes Bild: