

spektroskopischen Nachweis der vermuteten α -Strahlung des ^{228}Ac störte. Es mußten folgende Dekontaminationsfaktoren (DF) erreicht werden: 10^9 für Radium, je 10^5 für Blei als $^{212}\text{Pb}(\text{ThB}) + ^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$ und für Wismut als $^{212}\text{Bi}(\text{ThC}) + ^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$, 10^2 für $^{228}\text{Th}(\text{RdTh})$. Zum Ausarbeiten des Trennverfahrens dienten folgende Leitisotope: ^{226}Ra , ^{140}La für ^{228}Ac , ^{228}Ac , ^{212}Pb , ^{212}Bi , $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$. Die Trennung und Reinigung des ^{228}Ac gelang in drei Schritten:

1. Melken des ^{228}Ra -Präparates durch eine $\text{Ba}(\text{Ra})(\text{NO}_3)_2$ -Fällung mit rauchender Salpetersäure, dabei Reinigung des in Lösung verbleibenden ^{228}Ac vom Radium um einen DF von 10^3 .
2. Feinreinigung des ^{228}Ac : Zusatz von Thoriumträger, Thoriumhydroxidfällung (quantitative Mitfällung des ^{228}Ac) mit CO_2 -freiem Ammoniak, einmaliges Umpfällen, DF für Radium 10^4 . Ionenaustauschertrennung (modifiziert nach den Angaben von Cabell^[1]): Säule $7.5 \cdot 100$ mm, Kationenaustauscher Dowex 50 W X 8, 200–400 mesh, 60°C . Aufgabe des Präparates: 5 ml 2 N HCl. Elutionen: 10 ml 2 N HCl (Elution von Blei, Wismut), 50 ml 1.5 N HNO_3 (Elution von Radium), 10 ml 3 N HNO_3 , 20 ml 6 N HNO_3 (Elution von Actinium). DF: für Radium 10^2 , für Blei und Wismut je 10^5 , für Thorium 10^4 .
3. Präparation für die α -Spektroskopie: Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung ($\text{pH} = 2$) nach Iyer et al.^[2], Elektrolysedauer 30 min. Das Platin-Kathodeblättchen mit dem darauf abgeschiedenen Actinium wurde geglüht. Blättchendurchmesser 16 mm, Präparatdurchmesser 10 mm. Gesamtdauer des Trennungsganges: 135 min, ^{228}Ac -Ausbeute 45 %.

Die α -Spektren wurden unter Verwendung eines Silicium-Halbleiterdetektors aufgenommen. Die Meßkammer^[3] wurde zwischen die Polschuhe eines homogenen Elektromagneten (Magnet eines ESR-Spektrometers von Varian) eingebaut, um die störende starke β -Strahlung des ^{228}Ac in dem Magnetfeld von 9150 Oersted abzulenken. Die gesuchte α -Linie des ^{228}Ac war auf der niederenergetischen Flanke der α -Linien von 5.34 und 5.42 MeV des ^{228}Th zu erwarten, das sich im ^{228}Ac als Tochterprodukt nachbildet. Dementsprechend ergab erst eine Computer-Analyse, daß im α -Spektrum des ^{228}Ac -Präparates eine bei ^{228}Ac und seinen Folgeprodukten bisher nicht beobachtete α -Linie der Energie (4.27 ± 0.04) MeV vorhanden ist, die nur dem ^{228}Ac zugeordnet werden kann. Durch Vergleich dieser Linie mit der des ^{228}Th errechnet sich ein α -Verzweigungsverhältnis des ^{228}Ac von $(5.5 \pm 2.2) \cdot 10^{-8}$.

Es wurde versucht, das durch α -Zerfall des ^{228}Ac entstehende ^{224}Fr durch α -Rückstoß abzutrennen und durch Abfallmessungen in einem Antikoinzidenzzähler zu identifizieren. Das Ergebnis war unter den gegebenen Versuchsbedingungen negativ. Danach liegt die Halbwertszeit des ^{224}Fr vermutlich noch merklich unterhalb von 2 min, der Erfassungsgrenze in den ^{232}Th -Spallations-Experimenten von Butement und Robinson^[4].

[*] Doz. Dr. F. Lux und Dr. N. Kaubisch
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München

- [1] M. J. Cabell, Canad. J. Chem. 37, 1094 (1959).
[2] R. H. Iyer, H. C. Jain, M. V. Ramaniah u. C. L. Rao, Radiochim. Acta 3, 225 (1964).
[3] L. Finsterwalder, Kerntechnik 7, 515 (1965).
[4] F. D. S. Butement u. V. J. Robinson, J. inorg. nuclear Chem. 26, 1 (1964).

Herstellung, Struktur und Eigenschaften von Bariumphosphiden

Von K.-E. Maass^[*]

Wir untersuchten das Zweistoffsystem Barium-Phosphor oberhalb 500°C bei 1 atm Argon. Die Phosphide wurden aus Bariummetallspänen und rotem Phosphor oder Phosphordampf (roter Phosphor) hergestellt.

Der seit 1956 mehrfach zitierte Schmelzpunkt der Verbindung Ba_3P_2 von über 3000°C erwies sich als nicht zutreffend; Ba_3P_2 schmilzt bei 1340°C . Seine Struktur wurde durch Röntgenpulveraufnahmen aufgeklärt: Ba_3P_2 kristallisiert im Th_3P_4 -Strukturtyp, im engeren Sinne im Anti- Ce_2S_3 -Typ. Es treten sehr kurze Metall-Metall-Abstände auf. Die Diskussion der Atomabstände und -koordinationen führt zur Annahme, daß Phosphor als Anion nicht mit voller negativer Ladung vorliegt, daß die Bindung Phosphor-Barium als weitgehend ionisch aufzufassen ist, und daß zwischen Bariumatomen metallische Bindungen bestehen, insgesamt also eine gemischt ionisch-metallische Bindung vorliegt.

Neben der stöchiometrischen Verbindung Ba_3P_2 , die sich nicht bevorzugt im System bildet, existieren weitere sieben Bariumphosphide, die in einem vorläufigen Phasendiagramm zusammengestellt sind. Das phosphorreiche Polyphosphid ist BaP_3 . Alle Phosphide sind schwarz und zeigen metallischen Glanz, der mit zunehmendem P-Gehalt abnimmt. Ba_3P_2 hat bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von ca. 10^5 Ohm-cm. Bis auf BaP_3 zersetzen sich alle Phosphide an Luft und in Wasser und Säuren unter Phosphinabgabe.

Die Unlöslichkeit von BaP_3 und das zähe Erweichen von BaP_2 und $\text{BaP}_{1.82}$ deuten darauf hin, daß die Verbindungen hochpolymer sind.

Die Phosphide der Erdalkalimetalle nehmen eine deutliche Zwischenstellung zwischen den Sulfiden und Siliciden dieser Metalle beim Übergang von überwiegend ionischer Bindung bei den Sulfiden zu überwiegend metallisch-kovalenter Bindung in den Siliciden ein, wobei das Magnesiumphosphid mehr Verwandtschaft mit den Sulfiden, das System Barium-Phosphor dagegen mehr Ähnlichkeit zu den Silicidsystemen aufweist.

[*] Dr. K.-E. Maass
Max-Planck-Institut für Silikatforschung
87 Würzburg
Jetzt: Glaswerke Ruhr AG
43 Essen

Zur Kinetik der Umlagerung von Allylcarbiny-Anionen (3-Butenid-Ionen)

Von A. Maercker (Vortr.) und K. Weber^[*]

Im Gegensatz zu unsubstituierten 3-Butenyl-Grignardverbindungen (1), $\text{R} = \text{H}$, $\text{MX} = \text{MgBr}$, bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes (1a) \rightleftharpoons (1b) schon bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch gut zu verfolgen ist^[1], verläuft die Umlagerung bei den in 3-Stellung substituierten Analoga (1), $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$, CH_3 , $\text{MX} = \text{MgBr}$, erst bei 80°C mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die β -deuterierte Grignardverbindung (1b) ist aufgrund eines sekundären thermodynamischen Isotopeneffektes im Gleichgewicht bevorzugt ($K_p^{80^\circ\text{C}} = 1.27 \pm 0.07$). Die angenommene Cyclopropylmethyl-Grignard-Zwischenstufe (2), läßt sich weder chemisch noch NMR-spektroskopisch nachweisen. Ebenso wenig ist eine Umlagerung zum viergliedrigen Ring (3a), (3b) oder die Wanderung des Deuteriums in die Vinylstellungen (1c) zu beobachten; eine Cyclobutyl-Zwischenstufe (3b) im Gleichgewicht kann also — selbst für $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$ — mit Sicherheit ausgeschlossen werden.

