

Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (1a) \rightleftharpoons (1b) ist nicht nur von der Struktur des organischen Restes abhängig, sondern auch von X, vom Lösungsmittel sowie von der Konzentration und vom Magnesiumbromidgehalt der Lösung. So tritt die Umlagerung in Diäthyläther rascher als in Tetrahydrofuran (THF) ein. Dies gilt für die Grignard- und Dialkylmagnesiumverbindung. Die Zugabe geringer Mengen Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther zu ätherischen Grignardlösungen führt zu einer Beschleunigung, während bei der Dialkylmagnesiumverbindung die Anwesenheit von Dioxan sowohl in Diäthyläther als auch in THF die Umlagerung verzögert. Man beobachtet einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration und bei Zusatz von Magnesiumbromid. Der Übergang vom Alkylmagnesiumbromid zur Dialkylmagnesiumverbindung bringt in Diäthyläther ebenfalls eine deutliche Beschleunigung der Umlagerung mit sich.

Besonders rasch lagert die Lithiumverbindung (1a), $R = CH_3$, $MX = Li$ um; hier läßt sich die Einstellung des Gleichgewichtes bereits bei 0°C in Diäthyläther verfolgen. Da die bei der Ätherzersetzung entstehenden Nebenprodukte die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflussen, lassen sich exakte kinetische Messungen über einen längeren Zeitraum hier nicht durchführen. In nahezu allen untersuchten Fällen gehorcht die Umlagerung der magnesiumorganischen Verbindungen einer Reaktionsordnung < 1 ; dies spricht für die Beteiligung von Assoziaten — vermutlich at-Komplexen — an den der Umlagerung vorgelagerten Gleichgewichten.

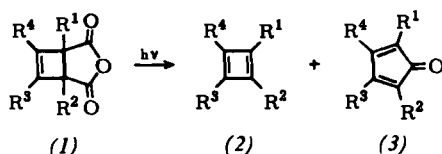
[*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. K. Weber
Institut für Organische Chemie der Universität
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960).

Cyclobutadiene aus Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden

Von G. Maier (Vortr.), U. Mende und G. Fritschl[*]

Die Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden^[1] scheint ein allgemein anwendbares Verfahren zur Erzeugung von Cyclobutadienen und Cyclopentadienen zu sein.



	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)	(1e)	(1f)	(1g) ^[2]
R ¹	H	H	H	CH ₃	CH ₃	Cl	H
R ²	H	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	H
R ³	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	C(CH ₃) ₃
R ⁴	H	CH ₃	CH ₃	CH ₃	Cl	CH ₃	C(CH ₃) ₃

Beim Belichten (Hg-Niederdrucklampe) in einer 2-Methyl-tetrahydrofuran-Matrix bei -196°C bleibt das unsubstituierte Anhydrid (1a) nahezu unverändert, während die Anhydride (1b)–(1g) gespalten werden. Dabei tritt eine gelbe Farbe auf, die beim Auftauen des organischen Glases sehr schnell verschwindet. Alle Befunde sprechen dafür, daß unter den Belichtungsbedingungen die Cyclobutadiene (2b)–(2g) und die Cyclopentadiene (3b)–(3g) als Monomere eingefroren sind. Die sterische Hinderung von zwei tert.-Butylgruppen reicht für eine merkliche Stabilisierung von (2g) und (3g) nicht aus.

[*] Doz. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. U. Mende und Dipl.-Chem. G. Fritschl
Institut für Organische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] G. Maier u. U. Mende, Tetrahedron Letters 1969, 3155.

[2] R. E. K. Winter, unveröffentlicht.

Chemisch-analytische Untersuchungen an Plutoniumdioxid^[1]

Von E. Mainka (Vortr.) und A. v. Baeckmann^[*]

Zur Überwachung und Kontrolle von spaltbarem Material sind möglichst genaue und umfassende chemische Analysen erforderlich. Um die unter den Bedingungen der Routineanalysen erreichbaren Genauigkeiten zu ermitteln, wurden die Ergebnisse von 160 Proben statistisch ausgewertet. Diese Proben sind im Zusammenhang mit der Übernahme des für die Schnelle-Nullenergie-Anlage Karlsruhe bestimmte Plutoniumdioxids sowohl in Hanford (USA) als auch von uns analysiert worden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die massenspektrometrische Bestimmung der für die Kontrolle und für den Wert des Materials wichtigen Isotopenzusammensetzung bezogen auf ²³⁹Pu und ²⁴¹Pu mit einer Genauigkeit von etwa 0,05 % ausgeführt wurde. Die chemische Bestimmung der Plutoniumgehalte ergab eine Übereinstimmung von etwa 0,2 %.

Auffallend war jedoch, daß die von uns ermittelten Ergebnisse fast durchweg Unterwerte gegenüber den Werten von Hanford aufwiesen. Da wir die gleichen Ergebnisse sowohl gravimetrisch als auch oximetrisch erhielten, kann ein systematischer Fehler unsererseits ausgeschlossen werden.

Es muß erwähnt werden, daß das zu analysierende Material je nach Vorbehandlung unterschiedlich hygroskopisch ist. Speziell in einem Fall konnten Analysendifferenzen durch Wasseraufnahme der Probe erklärt werden.

Das hygroskopische Verhalten des Probenmaterials ist also der kritische Punkt, dem bei der Probenahme besondere Bedeutung zukommt. Wir glauben, daß sich von hier der systematische Fehler erklären läßt.

Außerdem wurden an diesen Proben von beiden Laboratorien auch emissionsspektroskopische Bestimmungen von Spurenverunreinigungen ausgeführt. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß das Material den vorgegebenen Spezifikationen entsprach. Es war außerdem wichtig, eine Abschätzung für den Reinheitsgrad zu erhalten. Ein Vergleich der Werte von bis zu 17 Elementen, welche als Spurenverunreinigungen enthalten waren, ergab in den meisten Fällen eine Übereinstimmung innerhalb von 25 %. Bei den Elementen Al, Ca, Si und Na traten teilweise erhebliche Unterschiede auf. Es bleibt zu prüfen, ob es sich hier um Inhomogenitäten der Probe handelt. Abschließend kann jedoch gesagt werden, daß diese Differenzen bei der Abnahmekontrolle ohne Einfluß waren, da alle Werte innerhalb der Spezifikation lagen.

[*] Dr. E. Mainka und Dr. A. v. Baeckmann
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

Oxidationskinetik von NbSi₂ und MoSi₂ bei hohen Temperaturen

Von E. Fitzer, K. Matthias (Vortr.) und K. Wild^[*]

Die gute Oxidationsbeständigkeit von MoSi₂ und NbSi₂ in Luft von 1 atm zwischen 1300 und 1700°C beruht auf der Bildung einer glasartigen SiO₂-Deckschicht. Die anschließend beobachtbare Zunahme der SiO₂-Schicht mit der Zeit ist darauf zurückzuführen, daß der durch das SiO₂ hindurchdiffundierende Sauerstoff an der Phasengrenze SiO₂/Silicid das Silicium aus dem Hartstoff selektiv unter Bildung von SiO₂-Glas und einer Zwischenschicht eines siliciumärmeren Silicides oxidiert. Geschwindigkeitsbestimmend bei dieser selektiven Si-Oxidation ist der Sauerstofftransport durch das SiO₂.

Aus thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen lassen sich nun Bedingungen für das Auftreten dieser tech-

nisch interessanten Oxidationsform ableiten, die am Beispiel der Molybdänsilicide und des Niobdisilicides auf ihre Stichthaltigkeit hin überprüft wurden.

Die dazu erforderliche Oxidationskinetik dieser Silicide ermittelten wir quantitativ durch thermogravimetrische Messungen. Die Gewichtsänderung durch Sauerstoffaufnahme konnte bei der bekannten Probenoberfläche in ein SiO₂-Schichtwachstum umgerechnet werden. Die derart berechneten Schichtstärken wurden durch Schichtdickenmessungen auf licht- und elektronenoptischen Aufnahmen überprüft.

Zum Nachweis der selektiven Siliciumoxidation unter Bildung von SiO₂-Glas und siliciumärmeren Siliciden dienten röntgenographische Untersuchungen und Konzentrationsmessungen mit einer Elektronenstrahlmikrosonde. Mit einer Farbbildtechnik konnte zusätzlich die chemische Zusammensetzung der Schichten in einer einzigen Elektronenrastraufnahme qualitativ veranschaulicht werden.

Die befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischer Vorausberechnung und experimenteller Bestätigung bei der Festlegung des Temperatur- und O₂-Partialdruckbereiches für die technisch interessante, selektive Si-Oxidation bei den Molybdänsiliciden und beim Niobdisilicid läßt erwarten, daß allein aus charakteristischen Stoffwerten das Oxidationsverhalten weiterer Silicide abgeschätzt werden kann.

[*] Prof. Dr. E. Fitzer, Dr. K. Matthias und Dipl.-Chem. K. Wild
Institut für chemische Technik der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Herstellung von Plutonium-238 aus Americium-241

Von A. J. Blair, H. Ihle, H. Michael (Vortr.) und A. Neubert [*]

²³⁸Pu kann in makroskopischen Mengen auf zwei Wegen gewonnen werden: 1. aus ²³⁷Np durch Neutroneneinfang und β -Zerfall, 2. aus ²⁴¹Am durch Neutroneneinfang, β -Zerfall und folgenden α -Zerfall des entstandenen ²⁴²Cm. Bei der Herstellung aus ²³⁷Np enthält das gebildete ²³⁸Pu neben schweren Plutoniumisotopen geringe Mengen ²³⁶Pu (n, 2n; γ , n-Reaktion). ²³⁶Pu ist wegen der γ -Aktivität seiner Tochternuklide eine isotope Verunreinigung, die bei Verwendung von ²³⁸Pu als Energiequelle für medizinische Zwecke (Herzschrittmacher, künstliche Herzen) selbst in sehr geringen Konzentrationen stört. Bei der Herstellung von ²³⁸Pu aus ²⁴¹Am sollten meßbare Mengen an ²³⁶Pu nicht entstehen.

Es wurden Proben von 10, 50 und 100 μ g ²⁴¹Am im Hochflußreaktor BR2 (Mol, Belgien) bestrahlt. Durch vier Ionenaustauschertrennungen wurden Plutonium, Americium und Curium voneinander und von den entstandenen Spaltprodukten getrennt. Auf der ersten Säule werden Americium, Curium und Spaltprodukte mit 8 N HCl vom Anionenaustauscher AG1-X4 eluiert. Das unter diesen Bedingungen auf der Säule haftende Pu^{IV} wird anschließend mit HJ zum Pu^{III} reduziert und eluiert. Auf der zweiten Säule wird die Mehrzahl der Spaltprodukte, ausgenommen die Lanthanoide, vor den dreiwertigen Actinoiden mit 1 N HCl vom Kationenaustauscher AG 50W-X4 eluiert. Die Gruppentrennung Actinoide-Lanthanoide wird auf der dritten Säule bei 80 °C mit 12 M LiCl als Elutionsflüssigkeit und AG1-X4 als Austauscher durchgeführt. Americium und Curium werden anschließend auf AG 50W-X4 mit α -Hydroxy-isobuttersäure getrennt.

Die radiochemische Reinheit und die isotope Zusammensetzung der Plutonium-, Americium- und Curiumfraktionen werden durch α -Analyse und Massenspektrometrie untersucht. Die experimentell gefundenen Ausbeuten an den einzelnen Actinoid-Nukliden werden mit den Ausbeuten verglichen, die sich aus Rechnungen über die Bildung der einzelnen Nuklide bei der Neutronenbestrahlung von ²⁴¹Am ergeben.

Das nach der vollständigen chemischen Trennung durch α -Zerfall der Curium-Fraktion entstandene Plutonium wird

durch Anionenaustausch abgetrennt und die isotope Zusammensetzung durch α -Analyse und Massenspektrometrie ermittelt.

[*] Dr. A. J. Blair, Dr. H. Ihle, Dr. H. Michael und
Dr. A. Neubert
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

Die Analyse von massenseparatorgetrennten Actinoiden

Von A. J. Blair und H. Michael (Vortr.) [*]

Aus Proben von Actinoid-Nukliden, die in einem elektromagnetischen Massenseparator getrennt wurden, sollen die chemischen Verunreinigungen abgetrennt und emissionspektrographisch bestimmt werden. Viele Elemente lassen sich durch Elution mit 1.75 N HCl von Dowex 50W-X8 quantitativ von den Lanthanoiden trennen [1]. Wir haben in diesem System die Verteilungskoeffizienten der Elemente Cs, Ba, Pm, Am, Cm, Cu, Au, Cd, Ta, Cr, W, Re und Pt gemessen. Da eine vollständige Trennung der schweren Erdalkalimetalle von den Actinoiden unter diesen Bedingungen nicht möglich ist, wurden die Verteilungskoeffizienten von Sr, Ba, Y, Pm, Am und Cm im System AG 50W-X4, 1.00 N HCl bestimmt. Von allen untersuchten Elementen konnten nur die dreiwertigen Lanthanoide nicht von den dreiwertigen Actinoiden getrennt werden. Verunreinigungen durch Lanthanoide in massenseparatorgetrennten Actinoiden sind nicht zu erwarten.

Die Verteilungskoeffizienten K_d wurden durch Kolonnenversuche bestimmt. Es ist

$$K_d = v/V$$

wobei v das Volumen des Eluates bis zum Elutionsmaximum und V das Kolonnenvolumen ist.

Bei der Abtrennung und Bestimmung der Verunreinigungen wurde das Eluat analysiert, das bis zum Beginn der Elution der Actinoiden gesammelt wurde.

Bei der Prüfung der Vollständigkeit der Abtrennung und der Wiedergewinnung der verunreinigenden Elemente wurde Samarium anstelle dreiwertiger Actinoiden verwendet. Die Bestimmung der Elutionsposition wurde radiometrisch durch ¹⁵³Sm vorgenommen. Den Proben wurden 12 Elemente zugesetzt, die als typische Verunreinigungen zu erwarten sind. Durch Elution vom Kationenaustauscher AG 50W-X4 mit 1.00 N HCl wurden die Verunreinigungen vollständig vom Samarium abgetrennt und emissionspektrographisch bestimmt. Innerhalb der Fehlergrenzen der emissionspektrographischen Analyse stimmen die im Eluat gefundenen mit den eingesetzten Mengen überein.

Das Verfahren erlaubt eine einfache quantitative Trennung fast aller Verunreinigungen von den dreiwertigen Actinoiden, mit Ausnahme der Lanthanoide.

[*] Dr. A. J. Blair und Dr. H. Michael
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

[1] F. W. E. Strelow, *Analytica chim. Acta* 34, 387 (1966).

Eine umkehrbare Gerüstumlagerung im trans-Erythrinan-Ringsystem

Von S. Mohr (Vortr.), A. Mondon, G. Vilhuber und
Chr. Fischer [*]

trans-Diol-*trans*-erythrinanlactam (1a) reagiert bei der Monoacetylierung bzw. Monomesylierung ausschließlich an der tertiären Alkoholfunktion zu (1b) bzw. (1c). Die energische Acetylierung von (1a) ergibt dagegen unter Umlagerung des *trans*-Erythrinan-Gerüsts des Diacetat (2a) mit einem 10-Azatetracyclo[10.4.1.0^{1,10}.0^{2,7}]heptadeca-2(7),3,5-trien-Gerüst.