

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 Hexamethylphosphorsäuretriamid 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<sub>3</sub>, 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.

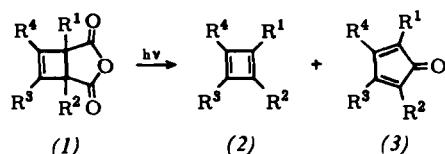
[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. K. Weber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[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. Fritsch [<sup>1</sup>]

Die Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden [<sup>1</sup>] scheint ein allgemein anwendbares Verfahren zur Erzeugung von Cyclobutadienen und Cyclopentadienonen zu sein.



	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)	(1e)	(1f)	(1g) <sup>[2]</sup>
R <sup>1</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
R <sup>3</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
R <sup>4</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Beim Belichten (Hg-Niederdrucklampe) in einer 2-Methyltetrahydrofuran-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 Cyclopentadienone (*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. Fritsch  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Wilstätter-Allee

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

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

### Chemisch-analytische Untersuchungen an Plutoniumdioxid [<sup>1</sup>]

Von E. Mainka (Vortr.) und A. v. Baeckmann [<sup>1</sup>]

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 <sup>239</sup>Pu und <sup>241</sup>Pu 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 oxidimetrisch erhielten, kann ein systematischer Fehler unsererseits ausgeschlossen werden.

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

Das hygrokopische 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 NbSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen

Von E. Fitzer, K. Matthias (Vortr.) und K. Wild [<sup>1</sup>]

Die gute Oxidationsbeständigkeit von MoSi<sub>2</sub> und NbSi<sub>2</sub> in Luft von 1 atm zwischen 1300 und 1700 °C beruht auf der Bildung einer glasartigen SiO<sub>2</sub>-Deckschicht. Die anschließend beobachtbare Zunahme der SiO<sub>2</sub>-Schicht mit der Zeit ist darauf zurückzuführen, daß der durch das SiO<sub>2</sub> hindurchdiffundierende Sauerstoff an der Phasengrenze SiO<sub>2</sub>/Silicid das Silicium aus dem Hartstoff selektiv unter Bildung von SiO<sub>2</sub>-Glas und einer Zwischenschicht eines siliciumärmeren Silicides oxidiert. Geschwindigkeitsbestimmend bei dieser selektiven Si-Oxidation ist der Sauerstofftransport durch das SiO<sub>2</sub>.

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 Stichhaltigkeit hin überprüft wurden.

Die dazu erforderliche Oxidationskinetik dieser Silicide ermittelten wir quantitativ durch thermogravimetrische Messungen. Die Gewichtsänderung durch Sauerstoffsauflnahme konnte bei der bekannten Probenoberfläche in ein  $\text{SiO}_2$ -Schichtwachstum umgerechnet werden. Die derart berechneten Schichtstärken wurden durch Schichtdickenmessungen auf licht- und elektronenoptischen Aufnahmen überprüft.

Zum Nachweis der selektiven Siliciumoxidation unter Bildung von  $\text{SiO}_2$ -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 Elektronenrasteraufnahme qualitativ veranschaulicht werden.

Die befriedigende Übereinstimmung zwischen theoretischer Vorausberechnung und experimenteller Bestätigung bei der Festlegung des Temperatur- und  $\text{O}_2$ -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 [\*]

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

Es wurden Proben von 10, 50 und 100  $\mu\text{g}$   $^{241}\text{Am}$  im Hochflußreaktor BR 2 (Mol, Belgien) bestrahlt. Durch vier Ionen austauschertrennungen 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 AG 1-X4 eluiert. Das unter diesen Bedingungen auf der Säule haftende  $\text{Pu}^{IV}$  wird anschließend mit HJ zum  $\text{Pu}^{III}$  reduziert und eluiert. Auf der zweiten Säule wird die Mehrzahl der Spaltprodukte, ausgenommen die Lanthanoide, vor den dreiwertigen Actinoide 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 AG 1-X4 als Austauscher durchgeführt. Americium und Curium werden anschließend auf AG 50W-X4 mit  $\alpha$ -Hydroxy-isobuttersäure getrennt.

Die radiochemische Reinheit und die isotope Zusammensetzung der Plutonium-, Americium- und Curiumfraktionen werden durch  $\alpha$ -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  $^{241}\text{Am}$  ergeben.

Das nach der vollständigen chemischen Trennung durch  $\alpha$ -Zerfall der Curium-Fraktion entstandene Plutonium wird

durch Anionenaustausch abgetrennt und die isotope Zusammensetzung durch  $\alpha$ -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 Lanthanoide 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 Actinoide 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 Actinoidionen verwendet. Die Bestimmung der Elutionsposition wurde radiometrisch durch  $^{153}\text{Sm}$  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 Fehlertgrenzen 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. Strevel, *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-Gerüstes des Diacetat (2a) mit einem 10-Azatetracyclo[10.4.1.0<sup>1,10</sup>.0<sup>2,7</sup>]heptadeca-2(7),3,5-trien-Gerüst.