

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

Es wurden Proben von 10, 50 und 100 μg ^{241}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 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 AG 1-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 ^{241}Am 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 Lanthanoiden 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 Actinoidionen verwendet. Die Bestimmung der Elutionsposition wurde radiometrisch durch ^{153}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 Lanthanoiden.

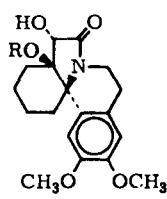
[*] Dr. A. J. Blair und Dr. H. Michael
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

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

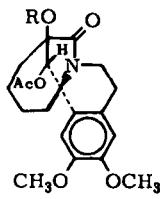
Eine umkehrbare Gerüstumlagerung im trans-Erythrinan-Ringsystem

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

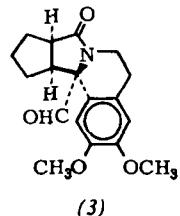
trans-Diol-*trans*-erythrinanlactam (1a) reagiert bei der Monoacetylierung bzw. Monomesylierung ausschließlich an der tertiären Alkoholfunktion zu (1b) bzw. (1c). Die energische Acetylierung von (1a) ergibt dagegen unter Umlagerung des *trans*-Erythrinan-Gerüstes des Diacetat (2a) mit einem 10-Azatetracyclo[10.4.1.0^{1,10}.0^{2,7}]heptadeca-2(7),3,5-trien-Gerüst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



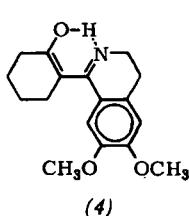
(1a), R = H
(1b), R = Ac
(1c), R = Ms



(2a), R = Ac
(2b), R = Ms



(3)



(4)

Bei der Verseifung erhält man unter Umkehr der Umlagerung das Diol (1a) zurück. Aus dem Monomesylat (1c) entsteht ebenfalls unter Umlagerung das Mesylat-Acetat (2b). Bei der Verseifung nach Zemplén fragmentiert (2b) zum tertiären Aldehyd (3). Die dem Aldehyd (3) entsprechende Carbonsäure decarboxyliert in konzentrierter Schwefelsäure unter erneuter tiefgreifender Umlagerung zum Dihydroisochinolin-Derivat (4), dessen Struktur durch eine unabhängige Synthese gesichert ist.

[*] Dipl.-Chem. S. Mohr, Prof. Dr. A. Mondon, Dr. G. Vilhuber und Chr. Fischer
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40-60

Darstellung und Strukturchemie gemischter Oxo-thio-selenometallate

Von A. Müller (Vortr.) und E. Diemann [*]

Durch Einleiten von H_2S oder H_2Se in wäßrige Lösungen von $MoO_2S_2^{2-}$, $WO_2S_2^{2-}$, $MoO_2Se_2^{2-}$ und $WO_2Se_2^{2-}$ [(1)–(4)] lassen sich in Gegenwart von $CsCl$ folgende Verbindungen in Form farbiger Kristalle darstellen: Cs_2MoOS_3 , Cs_2WOS_3 , Cs_2MoOSe_3 , Cs_2WOSe_3 , Cs_2MoOS_2Se , Cs_2WOS_2Se , $Cs_2MoOSSe_2$ und Cs_2WOSSe_2 .

Für die Darstellung ist wesentlich, daß bei den Ionen (1) bis (4) im ersten Reaktionsschritt der elektronegativere Sauerstoff ersetzt wird und daß die Caesiumsalze relativ schwer löslich sind. Alle angegebenen Salze lösen sich in Wasser mit tiefer Farbe und haben charakteristische Elektronenspektren. Die hohen Extinktionskoeffizienten weisen auf M-X- π -Bindungen hin (M = Mo, W; X = O, S, Se). Für die $\nu(MX)$ -Valenzschwingungen lassen sich charakteristische Bereiche angeben: $\nu(MO)$: 800–900 cm^{-1} , $\nu(MS)$: 450–480 cm^{-1} , $\nu(MSe)$: 300–360 cm^{-1} .

Die aus den Valenzkraftkonstanten nach Siebert abgeschätzten Bindungsgrade deuten ebenfalls auf delokalisierte π -Bindungen hin. Sich entsprechende Kraftkonstanten haben in verschiedenen Ionen sehr ähnliche Werte.

Aus Einkristall- und Pulveraufnahmen wurden die röntgenographischen Daten bestimmt. Alle oben angegebenen Verbindungen kristallisieren rhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma.

Die Gitterkonstanten schwanken nur wenig: a: 9.7–10.1 \AA , b: 7.2–7.6 \AA , c: 12.2–12.5 \AA . Die Achsenverhältnisse sind praktisch konstant a: b: c \approx 1.35:1:1.67. Die Ähnlichkeit der Gitterdimensionen und Reflexintensitäten mit denen anderer im β - K_2SO_4 -Typ kristallisierender Substanzen machen

wahrscheinlich, daß die oben angegebenen Verbindungen im Pseudo- β - K_2SO_4 -Typ kristallisieren. Charakteristisch hierfür ist besonders das konstante Achsenverhältnis a/b.

[*] Doz. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Diemann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

Untersuchung von Gitterdefekten aus dem Diffusionsverhalten von Argon in neutronenbestrahltem Kaliumchlorid

Von F. W. Felix und M. Müller (Vortr.) [*]

Für Argon in Kaliumchlorid wurde bisher eine einfache Zwischengitterdiffusion postuliert. Spätere Rechnungen von Norgett und Lidiard^[1] haben gezeigt, daß die gemessene Aktivierungsenergie von 0.4 bis 0.6 eV^[2,3] gegenüber der für Zwischengitterdiffusion errechneten von 0.14 bis 0.2 eV zu hoch ausfällt. Durch Annahme einer zusätzlichen Wechselwirkung mit Kationenleerstellen, durch die das Edelgas an der Diffusion über Zwischengitterplätze gehindert wird, ergibt sich eine befriedigende Erklärung für die Erhöhung der gemessenen Aktivierungsenergie. Für die Bindungsenergie des Argons an Leerstellen konnte $\Delta H = 1.28 \text{ eV}$ ermittelt werden. Auch die durch die Bestrahlung entstehenden Defekte zeigen eine Wechselwirkung mit dem Edelgas, indem sie es an der Diffusion hindern. Für die Bindungsenergie dieser Bestrahlungsdefekte an das Argon ergab sich $\Delta H = 1.9 \text{ eV}$ bei einer Neutronendosis von $\Phi t = 5.16 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und $\Delta H = 1.44 \text{ eV}$ bei $\Phi t = 3.09 \cdot 10^{17}$.

[*] Dr. F. W. Felix und M. Müller
Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

- [1] M. J. Norgett u. A. B. Lidiard, Philos. Mag. 18, 1193 (1968).
[2] F. W. Felix, Proc. Brit. ceram. Soc. 15, 273 (1967).
[3] A. K. H. Richter u. K. E. Zimen, Z. Naturforsch. 20a, 666 (1965).

Die Kristallstruktur des Triazidocarbonium-hexachloroantimonats

Von Ulrich Müller [*]

Das Triazidocarbonium-hexachloroantimonat, $[C(N_3)_3]^+SbCl_6^-$, entsteht durch Reaktion von Antimonazid-tetrachlorid, $[SbCl_4N_3]_2$, mit CCl_4 ^[1]. Sein Schwingungsspektrum weist im festen und im gelösten Zustand jeweils drei Banden für die symmetrische und die antisymmetrische Azidvalenzschwingung auf, so daß dem $C(N_3)_3^+$ -Ion die zunächst wahrscheinlich erscheinende Punktsymmetrie C_{3h} nicht zukommt. Die Kristallstrukturbestimmung des $[C(N_3)_3]SbCl_6$ zeigt, daß für das $C(N_3)_3^+$ -Ion die Punktsymmetrie C_3 eine gute Näherung darstellt und daß die Abweichung von C_{3h} relativ klein ist.

Einkristallaufnahmen ergaben eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $P2_1/c$ mit vier Formeleinheiten und den Gitterkonstanten a = 9.27, b = 10.96, c = 15.30 \AA und $\beta = 113.4^\circ$. Die Struktur wurde durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 6.8 % für die 1070 beobachteten Reflexe verfeinert. Die Struktur ist aus fast streng oktaedrischen $SbCl_6^-$ -Ionen (mittlerer $SbCl$ -Abstand 2.353 \AA) und propellerartigen $C(N_3)_3^+$ -Ionen derart aufgebaut, daß jedes Ion von acht nächsten Gegenionen umgeben ist, so daß sich eine Verwandtschaft zum $CsCl$ -Typ erkennen läßt. Die Geometrie des $C(N_3)_3^+$ -Ions geht aus der Abbildung hervor, wobei die mit Vorzeichen versehenen Zahlen den Abstand des betreffenden Atoms von der Ebene durch das streng planare $C(\alpha-N)_3$ -Grundgerüst angeben (alle Abstände in \AA).