

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 Tochternuclide 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 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 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 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}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 emissionsspektrographisch bestimmt. Innerhalb der Fehlertgrenzen der emissionsspektrographischen 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. 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^{1,10}.0^{2,7}]heptadeca-2(7),3,5-trien-Gerüst.