

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 Tochterkerne 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.