

Methode C (in alkalischem Medium): 4,8 g α -Phenyl- α -methyl- β -brompropionsäure werden in 30 ml 1N NaOH aufgeschlämmt und 3 Std. bei Zimmertemperatur gut geschüttelt. Die Reaktionsmischung wird hierauf mit Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Wasser neutral gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand wird im Vakuum destilliert. Ausbeute 2,8 g. Sdp. 95°/0,5 Torr. Das Produkt stimmt in seinen chemischen und physikalischen Eigenschaften mit α -Phenyl- α -methyl- β -propiolacton überein.

SUMMARY

Hydrochloric acid and hydrobromic acid react with α -mono- and α, α -disubstituted β -lactones under ring cleavage leading unequivocally to the corresponding α -mono- or α, α -disubstituted β -halogenopropionic acids. These products are interesting starting materials for the preparation of new compounds and can be reduced by zinc and formic acid to the corresponding propionic acids. The described synthesis is a general one and may be carried out with good yields. Moreover it has been observed that the new α, α -disubstituted β -halogenopropionic acids can be reconverted to the β -propiolactones by the action of alkalies or by zinc in neutral or slightly acidic medium.

LEPETIT S. p. A.
Via R. Lepetit 10, Milano

130. Die Sublimation von Plutoniumtetrafluorid

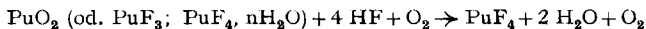
von René Berger¹⁾ und Tino Gäumann²⁾

(13. IV. 61)

1. *Einleitung.* Die Sublimation von PuF_4 ist von mehreren Autoren untersucht worden³⁾. Es wurde dabei beobachtet, dass während dieser Phasenumwandlung eine Disproportionierung auftritt. Die vorliegende Arbeit befasst sich mit dieser Umwandlung.

2. *Die Herstellung von reinem, wasserfreiem PuF_4 .* PuF_4 wurde ausgehend von einer Plutoniumnitrat-Lösung (Gehalt 20 mg/l) entweder über das Oxyd oder durch direktes Fluorieren dargestellt. Die Nitratlösung wurde mit einer Infrarotlampe unter einem Sauerstoffstrom zur Trockne verdampft. Der Rückstand wurde in konz. Salpetersäure aufgenommen und die Lösung auf ca. 1N HNO_3 verdünnt. Fällung als Fluorid mit konzentrierter Fluorwasserstoffsäure. Je zweimaliges Waschen mit 10-proz. Fluorwasserstoffsäure, destilliertem Wasser und Methanol. Das so erhaltene Produkt wurde entweder direkt weiter verwendet oder in einem Sauerstoffstrom bei 600°C während 15 min oxydiert.

Um das wasserfreie Fluorid zu erhalten, müssen die obigen Produkte noch bei höherer Temperatur hydrofluoriert werden⁴⁾. Reaktionsbedingungen: Gasstrom von HF und O_2 während 30 min bei 600°C in einem Platingefäss, Abkühlen unter Helium. PuF_4 wird nach der folgenden Gleichung gebildet:



¹⁾ Auf Urlaub von «Commissariat à l'énergie atomique», Fontenay-aux-Roses, France.

²⁾ Auf Urlaub von der Eidg. Techn. Hochschule, Zürich, Schweiz.

³⁾ S. FRIED & N. R. DAVIDSON, National Nuclear Energy Series, Vol. XIVb, Paper 6.11 (1949); C. J. MANDLEBERG & D. DAVIES, Atomic Energy Research Establishment (A.E.R.E.), Report, Nr. C/R 1321, S. 9 (1954); J. K. DAWSON, R. M. ELLIOTT, R. HURST & A. C. TRUSWELL, A.E.R.E. Report, Nr. C/R 1042 (1952), J. chem. Soc. 1954, 558.

⁴⁾ J. G. REAVIS, A. N. MORGAN, A. E. OGARD, K. W. R. JOHNSON, K. A. WALSH & J. A. LEAVY, in Publikation.

Das so erhaltene PuF_4 war rein: spektroskopisch konnten nur Spuren von Silicium nachgewiesen werden. Das RÖNTGEN-Spektrum zeigte im Vergleich mit einem Standardpräparat keine andern Linien als diejenigen von monoklinem PuF_4 ⁵⁾.

3. *Der Dampfdruck von PuF_4 .* Die Dampfdruckkurve wurde in einer KNUDSEN-Zelle aus Platin bei einem Vakuum von $1 \cdot 10^{-6}$ mm Hg im Temperaturbereich von 700–1035°C und zwischen 30 s und 20 min gemessen. Es konnte festgestellt werden, dass PuF_4 bei diesen Bedingungen unter 600° stabil und nichtflüchtig ist. Eine Sublimation liess sich von 700° an feststellen. PuF_3 war über diesen Bereich stabil und nichtflüchtig. Figur 1 demonstriert die Gültigkeit der KNUDSEN'schen Formel:

$$p = 1,61 \cdot 10^{-8} \cdot w \cdot T^{1/2} / a \cdot t,$$

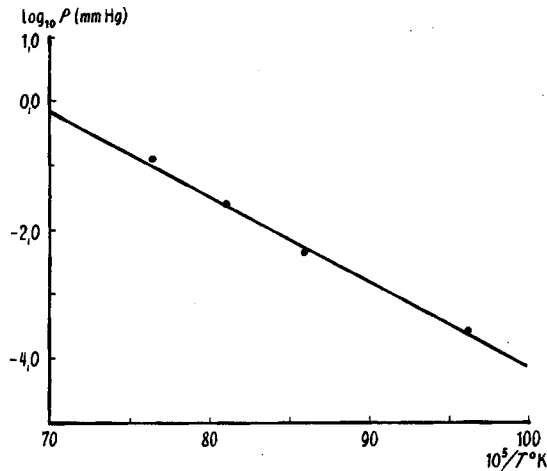


Fig. 1 Dampfdruck von PuF_4

wobei

- p = Druck in mm Hg
- w = Gewichtsverlust in μg
- T = Temperatur in °K
- t = Zeit in s
- a = Fläche des Austrittslochs in cm^2

Die Messung der Fläche des Austrittslochs mit Hilfe einer «camera lucida»-Methode⁶⁾ ergab $0,5 \text{ mm}^2$. Als Molekulargewicht für PuF_4 verwendeten wir 315,1. Die Heizung erfolgte vermittelst eines Hochfrequenzofens, die Temperatur wurde pyrometrisch bestimmt unter Verwendung der entsprechenden Korrekturen für die Emission.

Tabelle 1. Dampfdruck von PuF_4

T °K	1038	1163	1233	1308
Gewichtsverlust $\mu\text{g}/\text{min}$	2,6	39	210	1100
p mm Hg	$2,70 \cdot 10^{-4}$	$4,28 \cdot 10^{-3}$	$2,37 \cdot 10^{-2}$	$1,21 \cdot 10^{-1}$

Aus den Zahlen der Tab. 1 ergibt sich die folgende Gerade für den Dampfdruck von PuF_4 :

$$\log_{10} p = 8,59 - 12600/T.$$

⁵⁾ J. H. KATZ & G. T. SEABORG, The Chemistry of the Actinide Elements, S. 283 (1957).

⁶⁾ S. C. CARNAGLIA, University of California Radiation Laboratory, Report Nr. 2389, Nov. 1953.

Dieses Resultat ist mit den von MANDLEBERG & DAVIES gemessenen Zahlen zu vergleichen:

$$\log p = 8,49 - 13370/T^7),$$

$$\log p = 6,005 - 10363/T^8).$$

Unsere Experimente zeigten ferner, dass man im allgemeinen das ganze PuF_4 wegsublimeren kann; nur unter gewissen Bedingungen bleibt ein Rückstand von PuF_3 zurück.

4. Die Sublimation von PuF_4

Verschiedene experimentelle Anordnungen, wie kalte Finger, Kühlfallen usw. wurden versucht, um das Sublimat aufzufangen. Als Materialien dienten Platin, Tantal, Quarz und Glas. Wir stellten fest, dass die Auffangausbeute an Sublimat eine kritische Funktion des Abstandes von Heizgefäß zu Kühlfläche ist, wie Tab. 2 zeigt. Die schliesslich verwendete und in Fig. 2

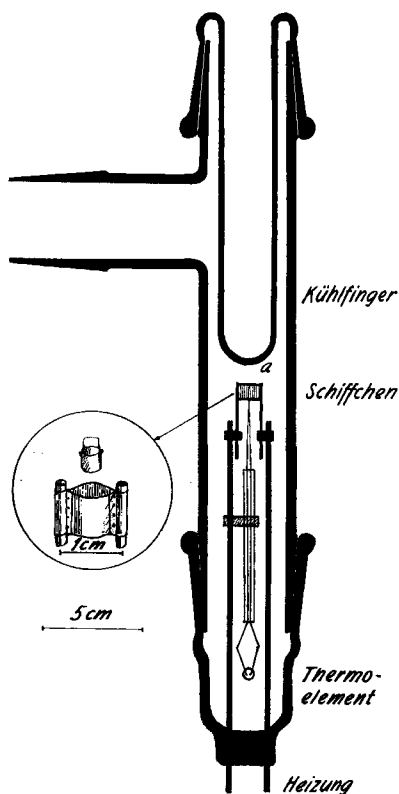


Fig. 2 Sublimationsapparatur

Tabelle 2. Sublimatausbeute

Distanz Heizschiffchen-Kühlfläche (mm)	25	12	5
% Ausbeute	<1	~1	10

⁷⁾ C. J. MANDLEBERG & D. DAVIES, A.E.R.E. Report Nr. C/M 158 (1952).

⁸⁾ J. K. DAWSON *et al.*, *loc. cit.* ³⁾.

skizzierte Apparatur bestand aus einem beweglichen Platinschiffchen, das vermitteltst JOULE'scher Wärme aufgeheizt wurde, und einem mit flüssigem Stickstoff gekühlten Glasfinger. In dieser Anordnung war es möglich, einen Teil des sublimierenden PuF_4 auf dem Glasfinger aufzufangen. Die Bedingungen für diese Experimente waren: Distanz geheiztes Schiffchen – kalter Finger 5–10 mm, Temperatur des Schiffchens 1000°C , Vakuum 10^{-6} mm Hg, Zeitdauer 30 min. Während der Sublimation des PuF_4 änderte sich der Druck im Vakuumsystem als Funktion der Zeit, indem er in den ersten Sekunden nach dem Einschalten der Heizung auf 10^{-5} mm Hg anstieg, um hierauf wieder zu sinken.

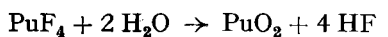
Das Fehlen von RÖNTGEN-Linien für das braune Sublimat ist Evidenz für seine amorphe Struktur. Die Resultate der chemischen Analyse nach der Pyrohydrolyse-Methode⁹⁾ und spektrometrisch mit Alizarin S¹⁰⁾ sind in Tabelle 3 zusammengestellt. Zur Prüfung der Methodik wurde das ganze Experiment mit Thoriumtetrafluorid wiederholt. Es sublimiert ohne jegliche Zersetzung, wobei das Sublimat ebenfalls amorphem Charakter aufweist.

Tabelle 3. Fluoranalyse des an Punkt a (Fig. 2) gesammelten Sublimats

Sublimiertes Produkt	Gewicht in mg	% F	
		gef.	ber.
Plutoniumfluorid	1,44	$22,6 \pm 0,2$	$\left\{ \begin{array}{l} 19,25 (\text{PuF}_3) \\ 24,12 (\text{PuF}_4) \\ 28,43 (\text{PuF}_6) \end{array} \right.$
	4,55	$25,0 \pm 0,5$	
Thoriumfluorid	2,63	$24,4 \pm 0,5$	

Nach einigen Sublimationsversuchen reicherte sich ein Rückstand im Platinschiffchen an. Auf Grund seiner Purpurfarbe und des RÖNTGEN-Diagramms identifizierten wir diesen Rückstand als hexagonales PuF_3 . Dieses PuF_3 könnte von einer thermischen Disproportionierung von PuF_4 herrühren. Im Hinblick auf die geringe Menge ist es aber nicht ausgeschlossen, dass die Reduktion durch ein fremdes Reduktionsmittel erfolgte.

Es konnte ferner beobachtet werden, dass sich PuF_4 beim Erhitzen im Kontakt mit Glas oder Quarz und den bei diesen Materialien unvermeidbaren Spuren von Wasser gemäss dem folgenden Reaktionsschema zersetzt¹⁰⁾:



5. *Schlussfolgerungen.* Wir glauben, dass unsere Versuche den Beweis erbringen, dass in PuF_4 die sublimierende Species ebenfalls die Struktur PuF_4 hat, zum mindesten bei Temperaturen unterhalb 1300°K . Die Möglichkeit, dass PuF_4 oberhalb 1450°K sich disproportioniert¹¹⁾, kann nicht ausgeschlossen werden. Ebenso kann die Möglichkeit einer teilweisen, sekundären Disproportionierung in Gasphase oder an heterogenen Oberflächen nicht von der Hand gewiesen werden. Einige Experi-

⁹⁾ R. H. POWER & O. MENIS, *Analyt. Chemistry* 30, 1546 (1958); J. C. WARF, W. D. CLINE & RUTH D. TEVEBAUGH, *ibid.* 26, 342 (1954).

¹⁰⁾ L. SHAPIRO, *Analyt. Chemistry* 32, 569 (1960).

¹¹⁾ C. J. MANDLERBERG *et al.*, *loc. cit.* 3).

mente in dieser Richtung zeigten, dass Metalle wie Tantal von gasförmigem PuF_4 angegriffen werden.

Wir sind den Herren Prof. Dr. B. B. CUNNINGHAM und Dr. J. WALLMAN für die gewährte Gastfreundschaft und die mannigfachen Anregungen zu tiefem Danke verpflichtet. Der eine von uns (T. G.) verdankt dem CENTENARFONDS DER EIDGEN. TECHN. HOCHSCHULE ein Stipendium, das die Ausführung dieser Arbeit ermöglichte. Wir anerkennen dankbar die Unterstützung dieser Arbeit durch die U. S. ATOMIC ENERGY COMMISSION.

SUMMARY

The vapour pressure of PuF_4 in the range of 1000–1300° K has been measured. Experiments indicate that PuF_4 is the sublimed species up to the higher temperature limit. The possible disproportionation of PuF_4 at temperatures above this or the secondary disproportionation in the gaseous phase cannot be ruled out.

Lawrence Radiation Laboratory
University of California
Berkeley, California

131. Spectres RAMAN et spectres d'absorption IR. de quelques oléfines; raies RAMAN et bandes d'absorption IR. caractéristiques de la liaison ozonique¹⁾

par E. Briner, Mme C. Christol, H. Christol et S. Fliszár

(20 IV 61)

§ 1

Dans une série de travaux déjà anciens²⁾ la spectrographie de diffusion RAMAN a été utilisée en vue de la détermination des raies RAMAN nouvelles apparaissant sur les spectres des produits d'ozonation de nombreuses oléfines. Il s'agissait plus spécialement de mettre en évidence les raies susceptibles de se rapporter au mode de fixation (liaison ozonique) des trois atomes O de la molécule O_3 sur la double liaison éthylénique. De telles raies caractéristiques devaient a priori se trouver dans le spectre RAMAN de tous les ozonides, ou de façon générale, dans le spectre de tous les produits des ozonations donnant lieu à la formation d'ozonides. Or, si les ozonations étudiées ont bien fait apparaître plusieurs raies RAMAN nouvelles, aucune de ces raies ne s'est manifestée à la fois dans tous les produits examinés. Il est vrai que, en raison de la faible intensité de l'effet RAMAN, et pour obtenir des raies suffisamment nettes sur les plaques photographiques, il avait fallu prolonger, d'une part les ozonations, et, d'autre part, les durées de pose, celles-ci allant souvent jusqu'à deux jours; or, ces conditions expérimentales occasionnent des erreurs, dues en partie à l'instabilité des ozonides³⁾. Néanmoins, certaines des raies trouvées alors ont été retrouvées dans les présentes recherches, en sorte qu'il a été possible d'attribuer ces raies avec certitude à un ozonide, ou à un composé (aldéhyde) associé à la formation de l'ozonide.

¹⁾ Ce travail a fait l'objet d'un court exposé: C. r. heb. Séances Acad. Sci. 252, 2166 (1961).

²⁾ Effectués dans le Laboratoire de Chimie physique, de Chimie technique et d'Electrochimie de l'Université de Genève. Premier mémoire, E. BRINER, E. PERROTTET, H. PAILLARD & B. SUSZ, Helv. 19, 558 (1936).

³⁾ Sur ce point, voir ²⁾.