

exotherm 68 % Phenylester. Daß nur zwei der drei Phenylreste übertragen werden, ist auf die im Vergleich zu Carbonsäuren hohe Acidität des Monophenylphosphits zurückzuführen.

60

Darstellung und Eigenschaften von diprimären Alkylen-diphosphinen

L. Maier, Zürich (Schweiz)

59

Zum festkörperchemischen Verhalten der Bestrahlungsprodukte des Urans bei der Hochtemperaturbehandlung von neutronenbestrahltem Urandioxyd

F. Lux, D. Graw und J. Vogel, München

Die von der Hahnschen Emaniermethode ausgehenden Untersuchungen über das Verhalten der Bestrahlungsprodukte des Urans bei heterogenen Reaktionen zwischen neutronenbestrahlten Uranverbindungen und gasförmigen oder flüssigen Phasen, die einen Komplexbildner enthalten [1, 2], wurden auf Umsetzungen zwischen festen Uranverbindungen und festen Phasen ausgedehnt. Untersucht wurde die Urancarbid-Bildung aus neutronenbestrahltem Urandioxyd und Graphit in einem Tammann-Ofen unter Argon. Das Argon wurde im Kreislauf geführt und dabei zur Entfernung eventueller Sauerstoffspuren bei 420 °C über Cu- und U-Späne geleitet.

Mit unbestrahltem UO_2 ließ sich nach 5 min Reaktionszeit bei 1750 °C gebildetes UC_2 röntgenographisch nachweisen. Neutronenbestrahltes UO_2 wurde zunächst ohne Zumschung von Graphit in Tiegeln aus Al_2O_3 oder Graphit auf 1300 bis 1900 °C erhitzt. Dabei wurde bereits unterhalb der Urancarbid-Bildungstemperatur (1750 °C) eine spezifisch vom Tiegelmaterial abhängende Spaltproduktabgabe beobachtet (siehe Tabelle).

Tabelle. Spaltproduktabgabe aus bestrahltem UO_2 (Korngröße 1 μ) in Abhängigkeit von Temperatur und Tiegelmaterial nach 4 Std.

| T [°C] | Tiegelmaterial | abgegebener Anteil der Spaltprodukte [%] [*] | | | | | | |
|--------|-------------------------|--|------|------|------|------|----|----|
| | | Sr | Ba | Te | Mo | Ru | La | Ce |
| 1460 | Graphit | 42,5 | 41,5 | 93,7 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Al_2O_3 | 0 | 0 | 100 | 95,6 | 88,7 | 0 | 0 |
| 1620 | Graphit | 98 | 99 | 100 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | Al_2O_3 | 20 | 28 | 100 | 100 | 97 | 0 | 0 |
| 1880 | Graphit [**] | 100 | 100 | 100 | 0 | 0 | 74 | 48 |
| | | | | | | | 37 | |

[*] Eine Abgabe von Zr, Nb und Np wurde in keinem Fall beobachtet.

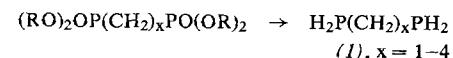
[**] In diesem Fall reagiert das UO_2 mit dem Graphit des Tiegels vollständig zu UC_2 .

Die Spaltproduktabgabe wird in erster Linie davon bestimmt, ob infolge „mikroskopischer Festkörperreaktionen“ zwischen den Bestrahlungsprodukten und zweiten festen Phasen, z. B. dem Tiegelmaterial, eine sofortige Abführung der Bestrahlungsprodukte von der Oberfläche der UO_2 -Körner erfolgen kann; die Nachlieferung der Spaltprodukte aus dem Korninnern durch Diffusion verläuft bei den hohen Temperaturen genügend rasch. Das Barium beispielsweise liegt im UO_2 als BaO vor; das BaO wird im Graphittiegel zu metallischem Ba reduziert, welches sofort verdampft. Im Al_2O_3 -Tiegel beginnt die BaO -Abgabe erst, wenn der Dampfdruck des BaO selbst genügend groß geworden ist. Analoge Verhältnisse gelten für die anderen Spaltprodukte, jedoch sind etwa beim Mo und Ru die Oxyde wesentlich flüchtiger als die Metalle. Insgesamt zeigte sich, daß die Reihenfolgen der Dampfdrucke der Elemente (maßgebend für die Abgabe im Graphittiegel) und der Oxyde (maßgebend für die Abgabe im Al_2O_3 -Tiegel) mit den beobachteten Spaltproduktabgaben bis auf eine Verschiebung beim Lanthan übereinstimmen. Die Menge der abgegebenen Spaltprodukte pro Zeiteinheit ist umgekehrt proportional der Korngröße.

[1] F. Lux u. F. Ammentorp-Schmidt, Radiochim. Acta 4, 112 (1965).

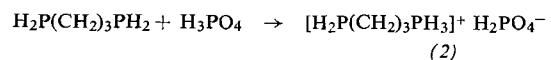
[2] F. Lux u. F. Ammentorp-Schmidt, Angew. Chem. 77, 732 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 707 (1965).

Durch Reduktion von Alkylen-diphosphonaten mit LiAlH_4 lassen sich diprimäre Alkylen-diphosphine (1) leicht darstellen:

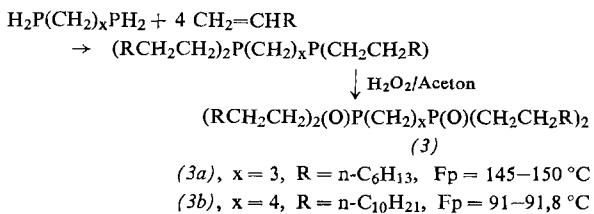


Frühere Angaben [1], daß (1), $x = 1$ und 2, oberhalb -78 °C unstabil sind, treffen nicht zu. Die Alkylen-diphosphine haben im IR-Spektrum eine P-H-Absorptionsbande zwischen 2270-2290 cm^{-1} und im ^{31}P -NMR-Spektrum ein Triplet mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1, das sich mit zunehmender Länge der Alkylenkette zwischen den beiden Phosphoratomen nach höheren Feldstärken verschiebt, z. B. (1), $x = 1$: + 121,8 ppm; (1), $x = 2$: + 130,8 ppm; (1), $x = 3$: + 138,6 ppm. Das ^1H -NMR-Spektrum beweist die Struktur der Alkylen-diphosphine.

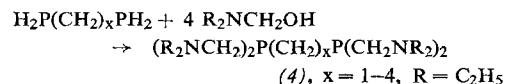
Die Alkylen-diphosphine geben mit starken Säuren Phosphoniumsalze, z. B. (2),



und addieren sich in Gegenwart von Radikalinitiatoren an Olefine. Hierbei entstehen ditertiäre Alkylen-diphosphine, die durch Oxydation mit H_2O_2 in die Dioxyde (3) übergeführt und als solche charakterisiert wurden.



Mit N-Hydroxymethylalkylaminen, dargestellt aus Formaldehyd und sek. Aminen, reagieren die diprimären Alkylen-diphosphine (1) in ausgezeichneten Ausbeuten zu Alkylen-bis(dialkylaminomethylphosphinen) (4).



Die ^1H -NMR-Spektren der Alkylen-bis(dialkylaminomethylphosphine) (4) enthalten drei komplexe Banden, die bei quantitativer Analyse die Struktur der Produkte beweisen.

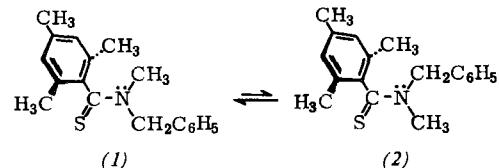
[1] A. J. Leffler u. E. G. Teach, 133rd ACS Meeting San Francisco, April 1958, Abstracts of Papers, S. 29 N.

61

Zur Trennung rotationsisomerer Amide, Thioamide und Nitrosamine

A. Manschreck, Heidelberg

Die Thioamide der Mesitylencarbonsäure, z. B. (1) und (2),



können chromatographisch getrennt und NMR-spektroskopisch identifiziert werden, (1): $\text{Fp} = 58,5-60^\circ\text{C}$, (2): $\text{Fp} = 98-99^\circ\text{C}$. Im kristallinen Zustand sind die Verbindungen

