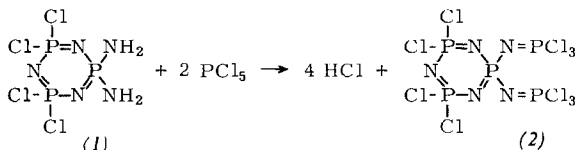


## Zur Substitution am trimeren Phosphornitridchlorid: Die Bildung einer Spiranverbindung

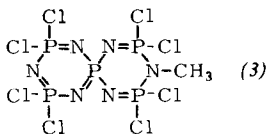
Von W. Lehr<sup>[\*]</sup>

Eine zweifache Substitution der Chloratome am ebenen Ring des trimeren Phosphornitridchlorids durch einen geeigneten bifunktionellen Substituenten führt zur Bildung eines weiteren Ringes. Dabei bleibt es fraglich, ob eine Ansa- oder eine Spiranverbindung entsteht.

Ein sicherer Weg zu einer Spiranverbindung geht von einer bereits geminal substituierten Verbindung aus. Das Diamid (1) wurde mit  $\text{PCl}_5$  in die Verbindung (2) mit zwei geminalen Seitenketten umgewandelt.



Ein Ringschluß mit Heptamethyldisilazan an Stelle des zu reaktionsfähigen Methylamins führt zur Spiranverbindung (3) (2,2,4,4,8,8,10,10-Octachlor-9-methyl-2,4,6,8,10-pentaphospha-1,3,5,7,9,11-hexaaza-spiro[5.5]undeca-1,3,5,7,10-pentaen) ( $\text{Fp} = 226^\circ\text{C}$  (Zers.)), in der beide Ringe nur Phosphor- und Stickstoffatome enthalten.



[\*] Dr. W. Lehr  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
69 Heidelberg, Tiergartenstraße

## Quasibinäre Phasendiagramme der Systeme Seltene-Erd-Oxide (Ho, Tm, Lu)-Actinidendioxide (Th, U, Np, Pu)

Von L. Leitner (Vortr.), H. Engerer, U. Sriyotha und C. Keller<sup>[\*]</sup>

Durch Mischhydroxidfällung erhaltene Proben definierter Zusammensetzung wurden zwischen  $1100$  und  $1700^\circ\text{C}$  unter oxidierenden, inerten und reduzierenden Bedingungen gegläht. Anschließend wurden die gebildeten Oxidphasen und deren Gitterkonstanten bestimmt. Die im Fluoritgitter kristallisierenden Actinidendioxide nehmen unterschiedliche Mengen (bis 72 Mol-%) der im C-Typ-Gitter ( $\text{Mn}_2\text{O}_3$ -Struktur) kristallisierenden Seltenen-Erd-Oxide auf. Die Fluoritphasen haben stets ein vollbesetztes Kationen-gitter, während das Anionen-gitter zumindest in den Systemen mit  $\text{ThO}_2$  Fehlstellen aufweist. Bei den Systemen  $\text{UO}_2/\text{SEO}_{1,5}$ ,  $\text{NpO}_2/\text{SEO}_{1,5}$  und  $\text{PuO}_2/\text{SEO}_{1,5}$  werden diese Anionenfehlstellen unter oxidierenden Bedingungen bei gleichzeitiger Oxidation des Actinidenmetalls zu Wertigkeitsstufen  $> +4$  partiell aufgefüllt. Die Löslichkeit des Actinidendioxids im Seltenen-Erd-Oxid ist bedeutend geringer (maximal 30 Mol-%). Die Löslichkeit und deren Temperaturabhängigkeit sind eindeutige Funktionen der Kationenradien. Mit zunehmendem Unterschied dieser Radien wird die Oxidphase schmaler; z.B. lösen sich bei  $1550^\circ\text{C}$  35 Mol-%  $\text{HoO}_{1,5}$ , 15,5 Mol-%  $\text{TmO}_{1,5}$  oder 11 Mol-%  $\text{LuO}_{1,5}$  in  $\text{ThO}_2$ .

Die Phasendiagramme der Systeme  $\text{ThO}_2/\text{SEO}_{1,5}$  und  $\text{UO}_2/\text{SEO}_{1,5}$  (im Wasserstoffstrom) haben jeweils zwischen der Fluorit- und C-Typ-Phase ein Zweiphasengebiet. Während  $\text{NpO}_2$  in reiner Form durch Sauerstoff bei höheren Temperaturen nicht oxidiert wird, beobachtet man im System  $\text{NpO}_2/\text{SEO}_{1,5}$  eine Oxidation des vierwertigen Neptuniums. Damit

ähneln die  $\text{NpO}_2/\text{SEO}_{1,5}$ -Systeme den  $\text{UO}_2/\text{SEO}_{1,5}$ -Systemen (1 Atm  $\text{O}_2$ ); auch tritt in beiden Systemen neben der Fluorit- und C-Typ-Phase noch eine rhomboedrische Verbindung der Grenzzusammensetzung  $\text{MO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$  ( $\text{M} = \text{Np}, \text{U}$ ) auf. Diese Verbindung bildet im  $\text{UO}_2/\text{SEO}_{1,5}$ -System eine rhomboedrische Phase zwischen 72 und 85,7 Mol-%  $\text{SEO}_{1,5}$  im Mischoxid. Das analoge System mit Neptuniumoxid weist keine Phasenbreite der Verbindung  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$  auf. Auch ist in beiden Systemen die Löslichkeit von  $\text{MO}_{2+x}$  im Seltenen-Erd-Oxid mit etwa 1 bis 2 Mol-% bedeutend geringer als diejenige von  $\text{MO}_2$  im  $\text{SEO}_{1,5}$ .

[\*] Dr. L. Leitner, Dr. H. Engerer, Dipl.-Chem. U. Sriyotha und Priv.-Doz. Dr. C. Keller  
Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Karlsruhe und Institut für Radiochemie, Gesellschaft für Kernforschung, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe

## Bestimmung von $^{239}\text{Pu}$ in nicht bestrahlten Kernbrennstoffproben durch $\gamma$ -Spektroskopie

Von L. Lindner (Vortr.) und A. v. Baeckmann<sup>[\*]</sup>

Obgleich nur bei  $\approx 10^{-3}\%$  aller Zerfälle des  $^{239}\text{Pu}$  ein  $\gamma$ -Quant von ca. 380 keV emittiert wird, ist es möglich,  $^{239}\text{Pu}$  im Gramm- bis Milligrammbereich über diese Energie zu bestimmen. Von den übrigen langlebigen Plutoniumisotopen ist dabei keine Störung zu erwarten. Zur Messung diente ein  $\text{NaI(Tl)}$ -Szintillationszähler, der mit einer Bleiabschirmung versehen war, in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator. Die Bestimmung des  $^{239}\text{Pu}$  wird in dieser Anordnung durch  $^{237}\text{U}$  (333 keV) gestört, das durch Zerfall von  $^{241}\text{Pu}$  entsteht. Bei weniger als 1%  $^{241}\text{Pu}$  und annähernd konstanter Isotopenzusammensetzung des Plutoniums kann diese Störung jedoch vernachlässigt werden. In reinen Plutoniumlösungen liegt unter diesen Bedingungen die Nachweisgrenze bei etwa 0,5 mg  $^{239}\text{Pu}$ . Die Störung durch Folgeprodukte des Urans ist gering. Bei gleichen Gewichtsmengen an Uran und  $^{239}\text{Pu}$  liegt sie  $< 0,2\%$  der Intensität des  $^{239}\text{Pu}$ . Ähnliches gilt für die übrigen Folgeprodukte der langlebigen Plutoniumisotope.

An  $\text{PuO}_2$ - $\text{UO}_2$ -Pellets definierter Geometrie wurde der Plutoniumgehalt sowohl naßchemisch als auch durch  $\gamma$ -Spektroskopie bestimmt. Die Standardabweichung zwischen beiden Verfahren lag für ca. 80 Pellets mit ca. 3 g  $^{239}\text{Pu}$  bei 0,6%. Daher erscheint dieses zerstörungsfreie und zeitsparende  $\gamma$ -spektroskopische Verfahren zur Fertigungskontrolle des Plutoniumgehaltes bei der Herstellung von Kernbrennstoff geeignet.

[\*] Dr. L. Lindner<sup>[\*\*]</sup> und Dr. A. v. Baeckmann  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe

[\*\*] Jetzt: AEG-Kernenergieanlagen, 8752 Großwelzheim, Seligenstädter Straße.

## Die Struktur des Hexacyanbenzols

Von W. Littke<sup>[\*]</sup>

Hexacyanbenzol fällt nach der Kristallisation aus wasserfreiem Acetonitril oder nach rascher Sublimation im Hochvakuum in Form farbloser Oktaeder an. Die Kristalle verhalten sich im polarisierten Licht isotrop. Pulver- und Einkristallaufnahmen mit  $\text{CuK}_\alpha$ -Strahlung führen zu einer primitiven kubischen Elementarzelle ( $a = 10,820 \pm 0,005 \text{ \AA}$ ) mit 4 Formeleinheiten pro Zelle. Aus den Weissenbergdiagrammen ergibt sich die Raumgruppe  $\text{Pa}\bar{3}$ . Es sei darauf hingewiesen, daß nur ungefähr 10 organische Verbindungen mit solch hoher Symmetrie bekannt sind.

Aus der Feinstrukturanalyse lassen sich die Molekülschwerpunkte in den Ecken und Flächenmitten der kubischen Zelle erkennen. Die in den Ecken angeordneten Hexacyanbenzol-Moleküle liegen in der Oktaederfläche. Jedes Einzelmolekül ist so angeordnet, daß genau in Richtung zum Zentrum dieses

Moleküls hin von drei oberhalb und drei unterhalb der Molekülebene liegenden benachbarten Molekülen je eine Cyangruppe alternierend fixiert ist. Diese sechs Gruppen haben eine rücksaugende Wirkung auf die  $\pi$ -Elektronen, so daß die Planarität des Benzolringes weitgehendst erhalten bleibt. Die Zuverlässigkeit der Struktur ist durch  $R = 0,10$  gesichert.

[\*] Dr. W. Lütke  
Chemisches Laboratorium der Universität  
78 Freiburg, Albertstraße 21

# Messung von Na-Selbstdiffusionskoeffizienten durch heterogenen Isotopenaustausch fest/Schmelze und fest/fest an Sodalith, Obsidian und NaCl

Von W. Lutze (Vortr.) und H. W. Levi[\*]

Die Austauschkinetik von Silicat-Ionenaustauschern wurde bisher im allgemeinen an pulverförmigem Material untersucht. Die Versuchsergebnisse ließen sich daher nur für kleine Eindringtiefen (kleine Umsätze) zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten auswerten. Wir arbeiteten mit Probekörpern definierter Form und Größe, an denen der vollständige Austauschprozeß gemessen und zur Berechnung von Diffusionskoeffizienten verwendet werden konnte. Außerdem konnte jeweils am selben Probekörper der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Austauschs (Film- oder Volumendiffusion) durch Unterbrechungstest ermittelt werden.

Mit einer etwas abgewandelten Planetenkugelmühle wurden Kugeln (Durchmesser  $\geq 0,4$  mm, Abweichung von der Kugelform  $\leq 3\%$ ) aus den zu untersuchenden Substanzen hergestellt. Das in den Substanzen enthaltene Na wurde radioaktiv markiert, indem oberflächlich adsorbiertes  $^{22}\text{Na}$  durch hinreichend langes Tempern homogen in der festen Phase verteilt wurde.

Zunächst wurden Na-Selbstdiffusionskoeffizienten für natürlichen Sodalith und zwei natürliche Gesteinsgläser durch Isotopenaustausch mit  $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{NaBr}$ - und  $\text{NaCl}$ -Schmelzen unter Verwendung von  $^{22}\text{Na}$  als Leit isotop ermittelt. Hierzu tauchten wir die Probekugel mehrmals in eine Salzschnmelze ein und verfolgten das Fortschreiten des Austauschs durch Messung der Restaktivität des Festkörpers. Aus den Versuchsergebnissen wurden folgende Funktionen  $D_{\text{Na}}(T)$  erhalten:

Sodalith (Kanada)	$D = 1,2 \cdot 10^{-2} \exp(-1,18 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (500–850 °C)
Obsidian I (Italien)	$D = 2,9 \cdot 10^{-3} \exp(-0,80 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (360–600 °C)
Obsidian II (Italien)	$D = 9,2 \cdot 10^{-3} \exp(-0,78 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ (400–540 °C)

Austauschuntersuchungen zwischen zwei festen Phasen wurden mit radioaktiv markierten Sodalithkugeln in polykristallinen  $\text{NaCl}$ -Preßlingen durchgeführt. Jeweils eine Kugel wurde in  $\text{NaCl}$ -Pulver eingebettet und daraus in einer Laborpresse mit  $15 \text{ t/cm}^2$  eine Tablette gepreßt. Die Tabletten wurden zwischen 570 und 700 °C getempert. Der Austauschprozeß ließ sich durch Messung der Restaktivität in der Kugel verfolgen, nachdem die Phasen durch Auflösen des  $\text{NaCl}$  getrennt worden waren. Geschwindigkeitsbestimmend ist hier die Diffusion im  $\text{NaCl}$ . Zur Auswertung der Meßergebnisse wurde das 2. Ficksche Gesetz unter den entsprechenden Randbedingungen gelöst. Der Na-Selbstdiffusionskoeffizient im polykristallinen  $\text{NaCl}$  ergab sich zu:

$$D = 2,7 \cdot \exp(-1,75 \text{ eV}/kT) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1} \text{ (570–700 °C)}.$$

In Preßlingen aus gepulvertem Sodalith und Salzen anderer Kationen als Na gelangen auch Ionenaustauschprozesse. So bildete sich mit  $\text{LiCl}$  bei 400 °C innerhalb weniger Minuten Li-Sodalith.

[\*] Dipl.-Chem. W. Lutze und Dr. H. W. Levi  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung  
1 Berlin 39, Glienicke Straße 100

## Aktivierungsanalytische Untersuchungen über Herkunftsort und Entstehungszeit von Gemälden

F. Lux (Vortr.), L. Braunstein und R. Strauß[\*]

Die Aktivierungsanalyse ermöglicht eine Prüfung der Zusammenhänge zwischen dem Spurengehalt im Bleiweiß von Gemälden und dem Entstehungsort sowie der Entstehungszeit dieser Gemälde. Die Untersuchungen werden in Zusammenarbeit mit dem Dörner-Institut in München durchgeführt.

In niederländischen und venezianischen Bildern wurde der Gehalt an Mn, Cu, Ba, Cr, Ag, Sb bestimmt und dabei festgestellt, daß im Mn-, Ag- und Sb-Gehalt ein signifikanter Unterschied zwischen niederländischem und venezianischem Bleiweiß besteht<sup>[1]</sup>. Eine vom Entstehungsort der Gemälde abhängige Verteilung der Spurengehalte im Bleiweiß zeigte sich bei zwei Tiepolo-Gemälden, die in Italien bzw. Würzburg gemalt worden waren. Unterschiede zwischen modernem und altem Bleiweiß können zur Erkennung von Fälschungen dienen. Diese zeitliche Abhängigkeit des Spurengehaltes im Bleiweiß stimmt bezüglich der Cu-Gehalte mit den Ergebnissen von Houtman und Turkstra<sup>[2]</sup> überein.

Bei der Fortsetzung der Arbeiten wurden zusätzlich Sn, Au und Hg bestimmt. Jede Analysenprobe wird in eine Kurzzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 4 h;  $^{56}\text{Mn}$ ,  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{139}\text{Ba}$ ,  $^{198}\text{Au}$ ) und in eine Langzeitbestrahlungsprobe (Bestrahlungszeit 400–500 h;  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{113}\text{Sn}$ ,  $^{122}\text{Sb}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ) geteilt. Die Spurenbestandteile werden durch Kombination von radiochemischer Trennung und Gamma-Spektrometrie bestimmt.

Die Trennoperationen werden ohne Ausbeutebestimmung durchgeführt. In Modellanalysen ergaben sich für die Bestimmungen der Spurenbestandteile Standardabweichungen von  $\pm 2,1$  bis  $\pm 3,4\%$ . Bei der Analyse von drei Bleiweißproben aus verschiedenen Stellen eines Bildes betrug für einen Spurenbestandteil die größte Differenz zweier Analysenwerte 20%.

Zur Kontrolle von Schwankungen des Bindemittelgehaltes im Bleiweiß wird nach dem Auflösen der bestrahlten Probe vor dem Trägerzusatz in  $1/10$  der Probelösung der Bleigehalt (in einem Teflongefäß) inverspolarographisch bestimmt. Die Standardabweichung der Bleibestimmung beträgt  $\pm 3,4\%$  für  $5 \cdot 10^{-7} \text{ g Pb}$  und  $\pm 2,4\%$  für  $5 \cdot 10^{-6} \text{ g Pb}$ .

Zur Zeit wird eine Auswahl der Werke von Malern untersucht, die im 16. und 17. Jahrhundert vorwiegend in Süddeutschland tätig waren. Dabei wurden neben dem niederländischen und venezianischen Bleiweiß weitere Bleiweißarten festgestellt.

Bleiweißart	Sb-Gehalt (ppm)	Ag-Gehalt (ppm)
1	< 8	15–75
2a (identisch mit venezianischem Bleiweiß) [1]	10–70	< 7
2b	10–70	10–30
2c (identisch mit Bleiweiß aus 2 Rubens-Bildern) [1]	10–70	30
3a (identisch mit dem Würzburger Bleiweiß von Tiepolo [1])	> 70	< 5
3b (identisch mit niederländischem Bleiweiß) [1]	> 70	8–50
3c (identisch mit niederländischem Bleiweiß) [1]	> 70	> 50

Die Bleiweißsorten 1 und 2c wurden in Süddeutschland bis etwa 1640, 2a wurde ab 1615, 3c ab 1640 und 2b ab 1670 verwendet. Diese Zeitskala wurde auch an Bildern eines Malers festgestellt: Johann Heinrich Schönfeld hat um 1630 Bleiweiß 2a und 1681 Bleiweiß 3c benutzt.

Außerdem konnten Bilder von Peter Candid und Johann Georg Fischer erstmalig auf chemischem Wege unterschieden werden. Die inzwischen durch neuere kunsthistorische Erkenntnisse als Bilder Fischers erkannten Gemälde wurden