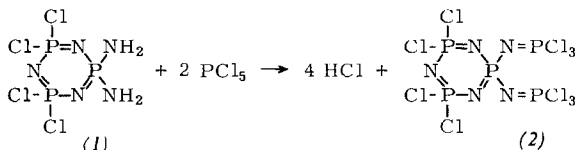


Zur Substitution am trimeren Phosphornitridchlorid: Die Bildung einer Spiranverbindung

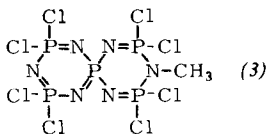
Von W. Lehr^[*]

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 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^[*]

Durch Mischhydroxidfällung erhaltene Proben definierter Zusammensetzung wurden zwischen 1100 und 1700°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 (Mn_2O_3 -Struktur) kristallisierenden Seltenen-Erd-Oxide auf. Die Fluoritphasen haben stets ein vollbesetztes Kationen-gitter, während das Anionen-gitter zumindest in den Systemen mit 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°C 35 Mol-% $\text{HoO}_{1,5}$, 15,5 Mol-% $\text{TmO}_{1,5}$ oder 11 Mol-% $\text{LuO}_{1,5}$ in 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 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 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 MO_{2+x} im Seltenen-Erd-Oxid mit etwa 1 bis 2 Mol-% bedeutend geringer als diejenige von 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}Pu in nicht bestrahlten Kernbrennstoffproben durch γ -Spektroskopie

Von L. Lindner (Vortr.) und A. v. Baeckmann^[*]

Obgleich nur bei $\approx 10^{-3}\%$ aller Zerfälle des ^{239}Pu ein γ -Quant von ca. 380 keV emittiert wird, ist es möglich, ^{239}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 NaI(Tl) -Szintillationszähler, der mit einer Bleiabschirmung versehen war, in Verbindung mit einem Vielkanalanalysator. Die Bestimmung des ^{239}Pu wird in dieser Anordnung durch ^{237}U (333 keV) gestört, das durch Zerfall von ^{241}Pu entsteht. Bei weniger als 1% ^{241}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}Pu . Die Störung durch Folgeprodukte des Urans ist gering. Bei gleichen Gewichtsmengen an Uran und ^{239}Pu liegt sie $< 0,2\%$ der Intensität des ^{239}Pu . Ähnliches gilt für die übrigen Folgeprodukte der langlebigen Plutoniumisotope.

An PuO_2 - UO_2 -Pellets definierter Geometrie wurde der Plutoniumgehalt sowohl naßchemisch als auch durch γ -Spektroskopie bestimmt. Die Standardabweichung zwischen beiden Verfahren lag für ca. 80 Pellets mit ca. 3 g ^{239}Pu bei 0,6%. Daher erscheint dieses zerstörungsfreie und zeitsparende γ -spektroskopische Verfahren zur Fertigungskontrolle des Plutoniumgehaltes bei der Herstellung von Kernbrennstoff geeignet.

[*] Dr. L. Lindner^[**] 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^[*]

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 CuK_α -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