

spektroskopischen Nachweis der vermuteten  $\alpha$ -Strahlung des  $^{228}\text{Ac}$  störte. Es mußten folgende Dekontaminationsfaktoren (DF) erreicht werden:  $10^9$  für Radium, je  $10^5$  für Blei als  $^{212}\text{Pb}(\text{ThB}) + ^{214}\text{Pb}(\text{RaB})$  und für Wismut als  $^{212}\text{Bi}(\text{ThC}) + ^{214}\text{Bi}(\text{RaC})$ ,  $10^2$  für  $^{228}\text{Th}(\text{RdTh})$ . Zum Ausarbeiten des Trennverfahrens dienten folgende Leitisotope:  $^{226}\text{Ra}$ ,  $^{140}\text{La}$  für  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{228}\text{Ac}$ ,  $^{212}\text{Pb}$ ,  $^{212}\text{Bi}$ ,  $^{234}\text{Th}(\text{UX}_1)$ . Die Trennung und Reinigung des  $^{228}\text{Ac}$  gelang in drei Schritten:

1. Melken des  $^{228}\text{Ra}$ -Präparates durch eine  $\text{Ba}(\text{Ra})(\text{NO}_3)_2$ -Fällung mit rauchender Salpetersäure, dabei Reinigung des in Lösung verbleibenden  $^{228}\text{Ac}$  vom Radium um einen DF von  $10^3$ .
2. Feinreinigung des  $^{228}\text{Ac}$ : Zusatz von Thoriumträger, Thoriumhydroxidfällung (quantitative Mitfällung des  $^{228}\text{Ac}$ ) mit  $\text{CO}_2$ -freiem Ammoniak, einmaliges Umfällen, DF für Radium  $10^4$ . Ionenaustauschertrennung (modifiziert nach den Angaben von Cabell<sup>[11]</sup>): Säule  $7.5 \cdot 100$  mm, Kationenaustauscher Dowex 50 W X 8, 200–400 mesh,  $60^\circ\text{C}$ . Aufgabe des Präparates: 5 ml 2 N HCl. Elutionen: 10 ml 2 N HCl (Elution von Blei, Wismut), 50 ml 1.5 N  $\text{HNO}_3$  (Elution von Radium), 10 ml 3 N  $\text{HNO}_3$ , 20 ml 6 N  $\text{HNO}_3$  (Elution von Actinium). DF: für Radium  $10^2$ , für Blei und Wismut je  $10^5$ , für Thorium  $10^4$ .
3. Präparation für die  $\alpha$ -Spektroskopie: Elektrolyse aus salpetersaurer Lösung ( $\text{pH} = 2$ ) nach Iyer et al.<sup>[2]</sup>, Elektrolysedauer 30 min. Das Platin-Kathodeblättchen mit dem darauf abgeschiedenen Actinium wurde geglüht. Blättchendurchmesser 16 mm, Präparatdurchmesser 10 mm. Gesamtdauer des Trennungsganges: 135 min,  $^{228}\text{Ac}$ -Ausbeute 45%.

Die  $\alpha$ -Spektren wurden unter Verwendung eines Silicium-Halbleiterdetektors aufgenommen. Die Meßkammer<sup>[3]</sup> wurde zwischen die Polschuhe eines homogenen Elektromagneten (Magnet eines ESR-Spektrometers von Varian) eingebaut, um die störende starke  $\beta$ -Strahlung des  $^{228}\text{Ac}$  in dem Magnetfeld von 9150 Oersted abzulenken. Die gesuchte  $\alpha$ -Linie des  $^{228}\text{Ac}$  war auf der niederenergetischen Flanke der  $\alpha$ -Linien von 5.34 und 5.42 MeV des  $^{228}\text{Th}$  zu erwarten, das sich im  $^{228}\text{Ac}$  als Tochterprodukt nachbildet. Dementsprechend ergab erst eine Computer-Analyse, daß im  $\alpha$ -Spektrum des  $^{228}\text{Ac}$ -Präparates eine bei  $^{228}\text{Ac}$  und seinen Folgeprodukten bisher nicht beobachtete  $\alpha$ -Linie der Energie  $(4.27 \pm 0.04)$  MeV vorhanden ist, die nur dem  $^{228}\text{Ac}$  zugeordnet werden kann. Durch Vergleich dieser Linie mit der des  $^{228}\text{Th}$  errechnet sich ein  $\alpha$ -Verzweungsverhältnis des  $^{228}\text{Ac}$  von  $(5.5 \pm 2.2) \cdot 10^{-8}$ .

Es wurde versucht, das durch  $\alpha$ -Zerfall des  $^{228}\text{Ac}$  entstehende  $^{224}\text{Fr}$  durch  $\alpha$ -Rückstoß abzutrennen und durch Abfallmessungen in einem Antikoinzidenzzähler zu identifizieren. Das Ergebnis war unter den gegebenen Versuchsbedingungen negativ. Danach liegt die Halbwertszeit des  $^{224}\text{Fr}$  vermutlich noch merklich unterhalb von 2 min, der Erfassungsgrenze in den  $^{232}\text{Th}$ -Spallations-Experimenten von *Butement und Robinson*<sup>[4]</sup>.

[\*] Doz. Dr. F. Lux und Dr. N. Kaubisch  
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule  
München  
8046 Garching bei München

- [1] *M. J. Cabell*, *Canad. J. Chem.* **37**, 1094 (1959).
- [2] *R. H. Iyer, H. C. Jain, M. V. Ramaniah u. C. L. Rao*, *Radiochim. Acta* **3**, 225 (1964).
- [3] *L. Finsterwalder*, *Kerntechnik* **7**, 515 (1965).
- [4] *F. D. S. Butement u. V. J. Robinson*, *J. inorg. nuclear Chem.* **26**, 1 (1964).

## Herstellung, Struktur und Eigenschaften von Bariumphosphiden

Von K.-E. Maass[\*]

Wir untersuchten das Zweistoffsystem Barium-Phosphor oberhalb 500 °C bei 1 atm Argon. Die Phosphide wurden aus Bariummetallspänen und rotem Phosphor oder Phosphordampf (roter Phosphor) hergestellt.

Der seit 1956 mehrfach zitierte Schmelzpunkt der Verbindung  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  von über  $3000^\circ\text{C}$  erwies sich als nicht zutreffend;  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  schmilzt bei  $1340^\circ\text{C}$ . Seine Struktur wurde durch Röntgenpulveraufnahmen aufgeklärt:  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  kristallisiert im  $\text{Th}_3\text{P}_4$ -Strukturtyp, im engeren Sinne im Anti- $\text{Ce}_2\text{S}_3$ -Typ. Es treten sehr kurze Metall-Metall-Abstände auf. Die Diskussion der Atomabstände und -koordinationen führt zur Annahme, daß Phosphor als Anion nicht mit voller negativer Ladung vorliegt, daß die Bindung Phosphor-Barium als weitgehend ionisch aufzufassen ist, und daß zwischen Bariumatomen metallische Bindungen bestehen, insgesamt also eine gemischt ionisch-metallische Bindung vorliegt.

Neben der stöchiometrischen Verbindung  $\text{Ba}_3\text{P}_2$ , die sich nicht bevorzugt im System bildet, existieren weitere sieben Bariumphosphide, die in einem vorläufigen Phasendiagramm zusammengestellt sind. Das phosphorreichste Polyphosphid ist  $\text{BaP}_3$ . Alle Phosphide sind schwarz und zeigen metallischen Glanz, der mit zunehmendem P-Gehalt abnimmt.  $\text{Ba}_3\text{P}_2$  hat bei Raumtemperatur einen spezifischen Widerstand von ca.  $10^5$  Ohm-cm. Bis auf  $\text{BaP}_3$  zersetzen sich alle Phosphide an Luft und in Wasser und Säuren unter Phosphinabgabe.

Die Unlöslichkeit von  $\text{BaP}_3$  und das zähe Erweichen von  $\text{BaP}_2$  und  $\text{BaP}_{1,82}$  deuten darauf hin, daß die Verbindungen hochpolymer sind.

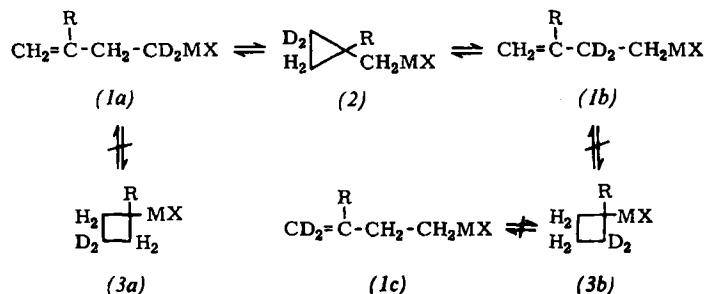
Die Phosphide der Erdalkalimetalle nehmen eine deutliche Zwischenstellung zwischen den Sulfiden und Siliciden dieser Metalle beim Übergang von überwiegend ionischer Bindung bei den Sulfiden zu überwiegend metallisch-kovalenter Bindung in den Siliciden ein, wobei das Magnesiumphosphid mehr Verwandtschaft mit den Sulfiden, das System Bariumphosphor dagegen mehr Ähnlichkeit zu den Silicidsystemen aufweist.

**[\*] Dr. K.-E. Maass**  
**Max-Planck-Institut für Silikatforschung**  
**87 Würzburg**  
**Jetzt: Glaswerke Ruhr AG**  
**43 Essen**

## Zur Kinetik der Umlagerung von Allylcarbinyl-Anionen (3-Butenid-Ionen)

Von A. Maercker (Vortr.) und K. Weber<sup>[\*]</sup>

Im Gegensatz zu unsubstituierten 3-Butenyl-Grignardverbindungen (1),  $R = H$ ,  $MX = MgBr$ , bei denen die Einstellung des Gleichgewichtes (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) schon bei Raumtemperatur NMR-spektroskopisch gut zu verfolgen ist<sup>[1]</sup>, verläuft die Umlagerung bei den in 3-Stellung substituierten Analoga (1),  $R = C_6H_5$ ,  $CH_3$ ,  $MX = MgBr$ , erst bei 80°C mit vergleichbarer Geschwindigkeit. Die  $\beta$ -deuterierte Grignardverbindung (1b) ist aufgrund eines sekundären thermodynamischen Isotopeneffektes im Gleichgewicht bevorzugt ( $K_p^{80^\circ C} = 1.27 \pm 0.07$ ). Die angenommene Cyclopropylmethyl-Grignard-Zwischenstufe (2), läßt sich weder chemisch noch NMR-spektroskopisch nachweisen. Ebenso wenig ist eine Umlagerung zum viergliedrigen Ring (3a), (3b) oder die Wanderung des Deuteriums in die Vinylstellungen (1c) zu beobachten; eine Cyclobutyl-Zwischenstufe (3b) im Gleichgewicht kann also — selbst für  $R = C_6H_5$  — mit Sicherheit ausgeschlossen werden.



Die Geschwindigkeit der Gleichgewichtseinstellung (1a)  $\rightleftharpoons$  (1b) ist nicht nur von der Struktur des organischen Restes abhängig, sondern auch von X, vom Lösungsmittel sowie von der Konzentration und vom Magnesiumbromidgehalt der Lösung. So tritt die Umlagerung in Diäthyläther rascher als in Tetrahydrofuran (THF) ein. Dies gilt für die Grignard- und Dialkylmagnesiumverbindung. Die Zugabe geringer Mengen Hexamethylphosphorsäuretriäthyläther führt zu einer Beschleunigung, während bei der Dialkylmagnesiumverbindung die Anwesenheit von Dioxan sowohl in Diäthyläther als auch in THF die Umlagerung verzögert. Man beobachtet einen Anstieg der Reaktionsgeschwindigkeit mit steigender Konzentration und bei Zusatz von Magnesiumbromid. Der Übergang vom Alkylmagnesiumbromid zur Dialkylmagnesiumverbindung bringt in Diäthyläther ebenfalls eine deutliche Beschleunigung der Umlagerung mit sich.

Besonders rasch lagert die Lithiumverbindung (1a),  $R = CH_3$ ,  $MX = Li$  um; hier läßt sich die Einstellung des Gleichgewichtes bereits bei 0°C in Diäthyläther verfolgen. Da die bei der Ätherzersetzung entstehenden Nebenprodukte die Umlagerungsgeschwindigkeit beeinflussen, lassen sich exakte kinetische Messungen über einen längeren Zeitraum hier nicht durchführen. In nahezu allen untersuchten Fällen gehorcht die Umlagerung der magnesiumorganischen Verbindungen einer Reaktionsordnung  $< 1$ ; dies spricht für die Beteiligung von Assoziaten — vermutlich at-Komplexen — an den der Umlagerung vorgelagerten Gleichgewichten.

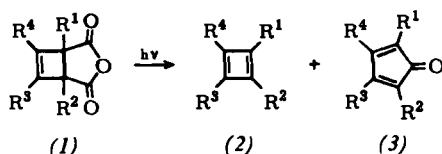
[\*] Priv.-Doz. Dr. A. Maercker und Dipl.-Chem. K. Weber  
Institut für Organische Chemie der Universität  
852 Erlangen, Henkestraße 42

[1] M. S. Silver, P. A. Shafer, J. E. Nordlander, C. Rüchardt u. J. D. Roberts, J. Amer. chem. Soc. 82, 2646 (1960).

## Cyclobutadiene aus Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden

Von G. Maier (Vortr.), U. Mende und G. Fritschl[\*]

Die Photolyse von Cyclobuten-dicarbonsäure-anhydriden<sup>[1]</sup> scheint ein allgemein anwendbares Verfahren zur Erzeugung von Cyclobutadienen und Cyclopentadienen zu sein.



	(1a)	(1b)	(1c)	(1d)	(1e)	(1f)	(1g) <sup>[2]</sup>
R <sup>1</sup>	H	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
R <sup>2</sup>	H	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	H
R <sup>3</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>
R <sup>4</sup>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	Cl	CH <sub>3</sub>	C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>

Beim Belichten (Hg-Niederdrucklampe) in einer 2-Methyl-tetrahydrofuran-Matrix bei -196°C bleibt das unsubstituierte Anhydrid (1a) nahezu unverändert, während die Anhydride (1b)–(1g) gespalten werden. Dabei tritt eine gelbe Farbe auf, die beim Auftauen des organischen Glases sehr schnell verschwindet. Alle Befunde sprechen dafür, daß unter den Belichtungsbedingungen die Cyclobutadiene (2b)–(2g) und die Cyclopentadiene (3b)–(3g) als Monomere eingefroren sind. Die sterische Hinderung von zwei tert.-Butylgruppen reicht für eine merkliche Stabilisierung von (2g) und (3g) nicht aus.

[\*] Doz. Dr. G. Maier, Dipl.-Chem. U. Mende und Dipl.-Chem. G. Fritschl  
Institut für Organische Chemie der Universität  
75 Karlsruhe, Richard-Willstätter-Allee

[1] G. Maier u. U. Mende, Tetrahedron Letters 1969, 3155.

[2] R. E. K. Winter, unveröffentlicht.

## Chemisch-analytische Untersuchungen an Plutoniumdioxid<sup>[1]</sup>

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

Zur Überwachung und Kontrolle von spaltbarem Material sind möglichst genaue und umfassende chemische Analysen erforderlich. Um die unter den Bedingungen der Routineanalysen erreichbaren Genauigkeiten zu ermitteln, wurden die Ergebnisse von 160 Proben statistisch ausgewertet. Diese Proben sind im Zusammenhang mit der Übernahme des für die Schnelle-Nullenergie-Anlage Karlsruhe bestimmte Plutoniumdioxids sowohl in Hanford (USA) als auch von uns analysiert worden.

Die Ergebnisse zeigen, daß die massenspektrometrische Bestimmung der für die Kontrolle und für den Wert des Materials wichtigen Isotopenzusammensetzung bezogen auf <sup>239</sup>Pu und <sup>241</sup>Pu mit einer Genauigkeit von etwa 0,05 % ausgeführt wurde. Die chemische Bestimmung der Plutoniumgehalte ergab eine Übereinstimmung von etwa 0,2 %.

Auffallend war jedoch, daß die von uns ermittelten Ergebnisse fast durchweg Unterwerte gegenüber den Werten von Hanford aufwiesen. Da wir die gleichen Ergebnisse sowohl gravimetrisch als auch oxidimetrisch erhielten, kann ein systematischer Fehler unsererseits ausgeschlossen werden.

Es muß erwähnt werden, daß das zu analysierende Material je nach Vorbehandlung unterschiedlich hygroskopisch ist. Speziell in einem Fall konnten Analysendifferenzen durch Wasseraufnahme der Probe erklärt werden.

Das hygroskopische Verhalten des Probenmaterials ist also der kritische Punkt, dem bei der Probenahme besondere Bedeutung zukommt. Wir glauben, daß sich von hier der systematische Fehler erklären läßt.

Außerdem wurden an diesen Proben von beiden Laboratorien auch emissionsspektroskopische Bestimmungen von Spurenverunreinigungen ausgeführt. Dadurch sollte sichergestellt werden, daß das Material den vorgegebenen Spezifikationen entsprach. Es war außerdem wichtig, eine Abschätzung für den Reinheitsgrad zu erhalten. Ein Vergleich der Werte von bis zu 17 Elementen, welche als Spurenverunreinigungen enthalten waren, ergab in den meisten Fällen eine Übereinstimmung innerhalb von 25 %. Bei den Elementen Al, Ca, Si und Na traten teilweise erhebliche Unterschiede auf. Es bleibt zu prüfen, ob es sich hier um Inhomogenitäten der Probe handelt. Abschließend kann jedoch gesagt werden, daß diese Differenzen bei der Abnahmekontrolle ohne Einfluß waren, da alle Werte innerhalb der Spezifikation lagen.

[\*] Dr. E. Mainka und Dr. A. v. Baeckmann  
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung mbH, Karlsruhe, auf dem Gebiet der Schnellen Reaktoren durchgeführt.

## Oxidationskinetik von NbSi<sub>2</sub> und MoSi<sub>2</sub> bei hohen Temperaturen

Von E. Fitzer, K. Matthias (Vortr.) und K. Wild<sup>[\*]</sup>

Die gute Oxidationsbeständigkeit von MoSi<sub>2</sub> und NbSi<sub>2</sub> in Luft von 1 atm zwischen 1300 und 1700°C beruht auf der Bildung einer glasartigen SiO<sub>2</sub>-Deckschicht. Die anschließend beobachtbare Zunahme der SiO<sub>2</sub>-Schicht mit der Zeit ist darauf zurückzuführen, daß der durch das SiO<sub>2</sub> hindurchdiffundierende Sauerstoff an der Phasengrenze SiO<sub>2</sub>/Silicid das Silicium aus dem Hartstoff selektiv unter Bildung von SiO<sub>2</sub>-Glas und einer Zwischenschicht eines siliciumärmeren Silicides oxidiert. Geschwindigkeitsbestimmend bei dieser selektiven Si-Oxidation ist der Sauerstofftransport durch das SiO<sub>2</sub>.

Aus thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen lassen sich nun Bedingungen für das Auftreten dieser tech-