

Reinigung von ^{244}Cm im Grammbereich durch Extraktionschromatographie

Von K. Buijs, F. Maino, W. Müller, J. Reul und J. Cl. Toussaint

Die Technik der Extraktionschromatographie, welche die Anpassungsfähigkeit von Extraktionssystemen mit der einfachen Handhabung und der Trennwirkung von Chro-

men trotz der hohen Leistungsdichte während der Reinigung und der Elution der Cm-Fraktion nicht angegriffen; die Kationenaustauschersäule wurde hingegen oberhalb der Cm-Bande durch Gasblasen aufgewirbelt. Auf allen Säulen ließ sich die Position der Cm-Bande an ihrer intensiven Radiolumineszenz erkennen.

Nach Analysen, die am Oak Ridge National Laboratory durchgeführt wurden, konnte der Gehalt an inaktivem

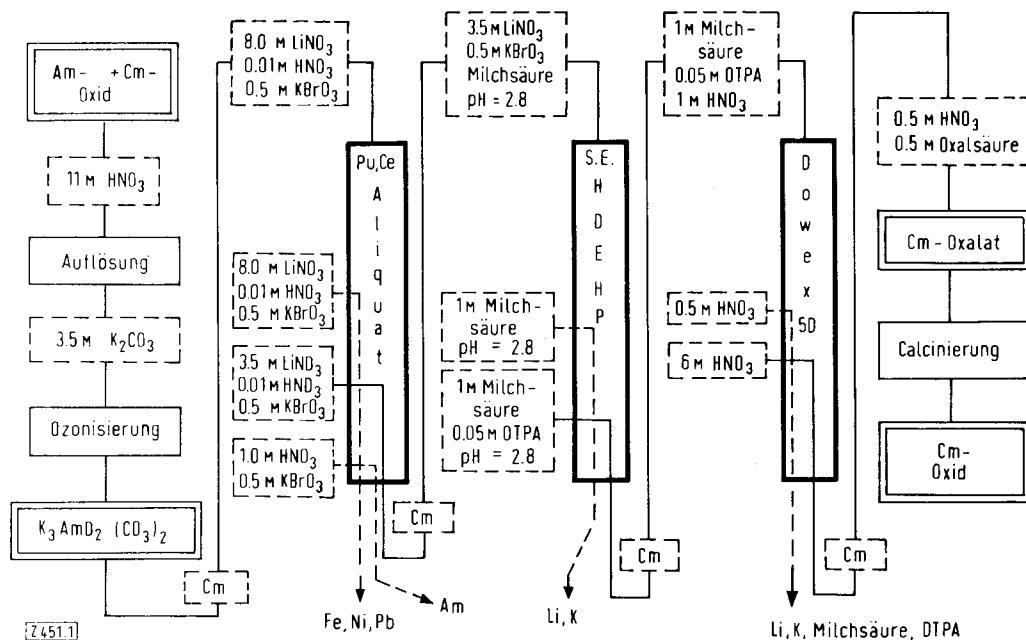


Abb. 1. Fließschema für die Reinigung von ^{244}Cm durch Extraktionschromatographie.

S.E. = Lanthaniden, DTPA = Diäthylentriaminpentaessigsäure.

matographieverfahren vereint, ist mit Erfolg für die Reinigung von ^{244}Cm im Milligrammbereich verwendet worden^[1, 2]. Wegen ihrer im Vergleich zu Ionenaustauschern geringeren spezifischen Kapazität werden Extraktionschromatographiesäulen in ihrem Verhalten weniger durch die Zerfallswärme von α -Strahlern wie ^{244}Cm (spez. Leistung: 2.83 W/g) beeinflusst. Die Extraktionschromatographie schien deshalb auch für die Reinigung von ^{244}Cm im Grammbereich geeignet zu sein.

Aus einem Oxidgemisch, das 5.9 g ^{244}Cm und 5.1 g ^{243}Am enthielt, wurde die Hauptmenge des Americiums durch wiederholte Fällung von $\text{K}_3\text{AmO}_2(\text{CO}_3)_2$ abgetrennt. Dabei wurden eine Cm-Fraktion mit 2.7% Am und eine Am-Fraktion mit 0.4% Cm erhalten. Die Cm-Fraktion wurde anschließend durch Extraktionschromatographie und Kationenaustausch weitergereinigt (Abb. 1).

Die Reinigung wurde ausschließlich in Nitratmedien durchgeführt, welche sich gegenüber Chloridphasen durch geringere Radiolyse der Lösungen und geringere Korrosion von Gerät und Handschuhkästen vorteilhaft unterscheiden. Zudem wird restliches Nitrat während der Calcination des Oxalats zersetzt.

Jede der Extraktionschromatographiesäulen hatte ein Volumen von 1 l und enthielt Kieselgur als inertes Trägermaterial. Die Gewichtsverhältnisse von Tricaprylmethylammonium(Aliquat-336)nitrat und Bis(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) zu Kieselgur waren 0.25:1 und 0.11:1. Die Extraktionschromatographiesäulen wur-

den unzureichende Reinigungen im Cm durch das beschriebene Verfahren von 7.8 auf 0.65% verringert werden; der Am-Gehalt betrug noch 0.28%.

Zur Reinigung wurden Master-Slave-Manipulatoren in einem Handschuhkasten verwendet, der zum Schutz gegen die Neutronenstrahlung des ^{244}Cm sowie die Gammastrahlung des ^{243}Am (^{239}Np) und der in Spuren vorhandenen Spaltprodukte hinter 25 cm Wasserabschirmung aufgestellt war.

Eingegangen am 11. Mai 1971 [Z 451]

[1] E. P. Horwitz, C. A. H. Bloomquist, K. A. Orlandini u. D. J. Henderson, *Radiochim. Acta* 8, 127 (1967).

[2] W. Müller, F. Maino u. J. Cl. Toussaint, Bericht EUR-4409(e) (1970).

P,P-Diphenyl-äthylendiphosphan^[**]

Von R. Bruce King und Pramesh N. Kapoor^[†]

Wir beschreiben hier die Synthese von *P,P*-Diphenyl-äthylendiphosphan (4), unseres Wissens der ersten Verbindung, die eine primäre und eine tertiäre Phosphangruppe enthält. Die $\text{P}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{P}$ -Gruppierung wurde dabei erstmals durch basenkatalysierte $\text{P}-\text{H}$ -Addition an eine Vinylgruppe dargestellt, die an ein tetrakoordiniertes P-Atom gebunden war. Alle bisher be-

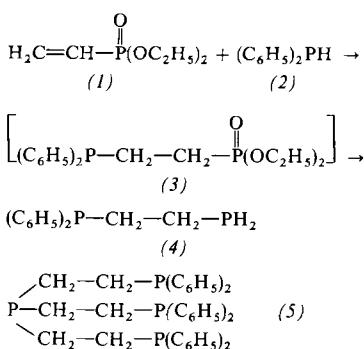
[†] Prof. Dr. R. B. King und Dr. P. N. Kapoor
The University of Georgia, Department of Chemistry
Athens, Georgia 30601 (USA)

[**] Diese Arbeit wurde zum Teil vom Air Force Office of Scientific Research (Grant AF-AFOSR-71-2000) unterstützt.

[*] K. Buijs, F. Maino, W. Müller, J. Reul und J. Cl. Toussaint
Euratom, Europäisches Institut für Transurane
75 Karlsruhe, Postfach 2266

schriebenen derartigen Synthesen^[1,2] gingen von vinylgruppen-tragenden *trikordinierten* P-Atomen aus.

Äquimolare Mengen Diäthyl-vinylphosphonat (1)^[3] und Diphenylphosphan (2) wurden 20 Std. in Gegenwart von ca. 5% K-tert.-Butanolat als Katalysator in THF unter Rückfluß erhitzt. Nach Abkühlen auf Raumtemperatur wurden THF und unumgesetzte Ausgangsstoffe durch Erhitzen bis 140°C/0.8 Torr abdestilliert. Der nicht-kristalline, viskose Rückstand war vermutlich das



erwartete Addukt (3), ließ sich aber nicht durch Kristallisation oder Vakuumdestillation reinigen. Der Rückstand wurde in THF gelöst und mit LiAlH₄ in Äther wie üblich reduziert. Nach vollständiger Reduktion hydrolysierte man vorsichtig mit 6 N HCl, trennte die Ätherschicht ab, trocknete über wasserfreiem Na₂SO₄ und destillierte zunächst Äther, dann (4) ab, eine farblose, sehr luftempfindliche (manchmal pyrophore) Flüssigkeit vom K_p = 151–152°C/0.5 Torr (21% Ausbeute). Die C, H-Analyse war korrekt.

Das IR-Spektrum (Film) weist eine mittelstarke Bande ($\nu(\text{PH})$) bei 2294 cm⁻¹ auf. Das ¹H-NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel) zeigt ein bei τ = 7.35 zentriertes Doppeltriplett ($J \approx 7$ Hz) der PH₂-Gruppe, bei τ = 7.87 und ≈ 8.5 zentrierte Multipletts der beiden nicht-äquivalenten CH₂-Gruppen sowie Multipletts der Phenylgruppen um τ = 2.65 und ≈ 2.9 . Das ³¹P-NMR-Spektrum (ohne Lösungsmittel, 85-proz. H₃PO₄ extern) enthält ein Singulett bei δ = 14.7 ppm und ein Triplet bei 124.4 ppm ($J = 185.0$ Hz), die auf das tertiäre bzw. primäre P-Atom zurückzuführen sind und Struktur (4) beweisen. Das Massenspektrum (70 eV) zeigt außer dem Molekül-Ion ($m/e = 246$) als wichtigste Fragmente ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PPH}_2^+$, ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2\text{CH}_2^+$, ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{PCH}_2^+$, ($\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{P}^+$, $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$ und $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}^+$ ($m/e = 218, 213, 199, 185, 183, 108$). Aus den beobachteten metastabilen Ionen lässt sich ableiten, daß u.a. C₂H₄ aus dem Molekül-Ion und Phosphor aus $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{P}^+$ eliminiert werden.

Die Verbindung (4) hat zwei P—H-Bindungen und sollte sich somit unter Basenkatalyse an ungesättigte Verbindungen addieren. So ergibt (4) mit zwei Äquivalenten Diphenylvinylphosphan bei 20-stündigem Erhitzen in THF mit K-tert.-Butanolat als Katalysator in 84-proz. Ausbeute das bekannte „dreiflügige“ Phosphan (5), F_p = 129–130°C (131°C^[2]) mit vier tertiären P-Atomen. (5) wurde durch sein IR-Spektrum zwischen 4000 und 600 cm⁻¹ identifiziert. Die Überführung von (4) in (5) beweist die Struktur von (4) auf chemischem Wege.

Ähnliche Reaktionen wie die beschriebenen sollten es gestatten, $\text{C}_6\text{H}_5\text{PH}_2$ in $\text{C}_6\text{H}_5\text{P}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PH}_2)_2$ und PH_3 in $\text{P}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{PH}_2)_3$ zu überführen. Aus diesen Verbindungen sollten neue polytertiäre Phosphane mit der P—CH₂—CH₂—P-Gruppierung zugänglich sein, die man auf anderen Wegen nicht erhalten kann^[1,2]. Leider war der Geruch von (4) derart widerwärtig, durchdringend und anhaltend, daß wir die Versuche zur Darstellung der genannten Verbindungen, die vermutlich noch schlechter riechen, aufgeben mußten.

Eingegangen am 15. Juni 1971 [Z 468]

- [1] R. B. King u. P. N. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc. 91, 5191 (1969).
- [2] R. B. King u. P. N. Kapoor, J. Amer. Chem. Soc., im Druck.
- [3] A. H. Ford-Moore u. J. H. Williams, J. Chem. Soc. 1947, 1465.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Synthese und Struktur von Halogenaminen

Von Jochen Jander (Vortr.), Klaus Knuth, Rolf Minkwitz und Werner Renz^[1]

Es wird u.a. über Synthese und FIR-spektrographische Strukturuntersuchungen im festen Zustand an NJ₃·3 NH₃ (1), dem sog. NH₂J·NH₃ (2), dem sog. NH₂J (3) [aufgrund der vorgetragenen Untersuchungen jetzt besser als NJ₃·~5 NH₃ (2) bzw. NJ₃·~2 NH₃ (3) zu formulieren]

[*] Prof. Dr. J. Jander und Dr. K. Knuth
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg, Im Neuenheimer Feld 7

Dr. R. Minkwitz
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36

Dr. W. Renz
Farbwerke Hoechst AG
8261 Gendorf/Obb.

sowie an den Methyljodaminen CH₃NJ₂·CH₃NH₂ (4), CH₃NJ₂·Py (5), CH₃NJ₂·(CH₃)₃N (6), CH₃NJ₂ (7) und (CH₃)₂NJ (8) berichtet. Die NJ₃-Addukte werden durch Umsetzung von JCl oder J₂ mit NH₃ in wäßriger Lösung bzw. kondensiertem NH₃ erhalten; als Jodierungsmitel zur Darstellung der Methyljodamine lässt sich neben JCl und J₂ auch (NJ₃·NH₃)_n verwenden^[1]. Die Verbindungen (1)–(4) und (7)–(8) können wegen ihrer Empfindlichkeit nur bei tiefen Temperaturen untersucht werden. Dies wird durch eine neue Tieftemperatur-Aufnahmetechnik ermöglicht.

Das grünschillernde (1), das hellrote (2) und das schwarze (3) besitzen den gleichen polymeren Aufbau aus über gemeinsame Jod-Atome verknüpften NJ₄-Tetraedern wie (NJ₃·NH₃)_n^[2–4]; Unterschiede ergeben sich dadurch, daß (1) und (2)^[5] pro Tetraeder mehr NH₃ binden und, weil die Kontaktstellen mit NH₃ besetzt sind, keine J—J-Kon-