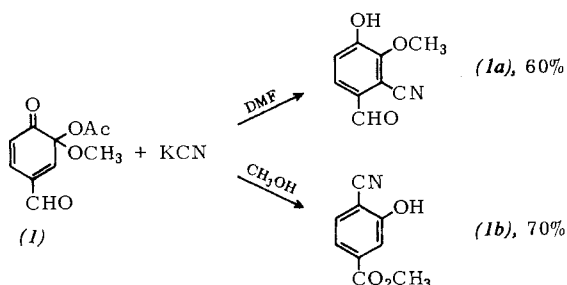
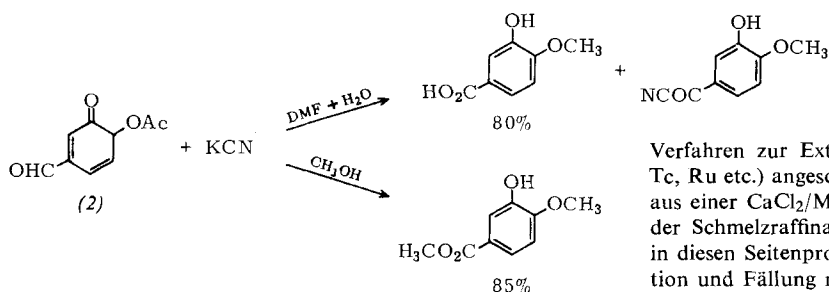


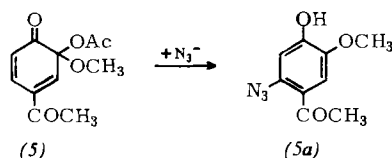
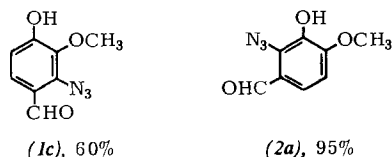
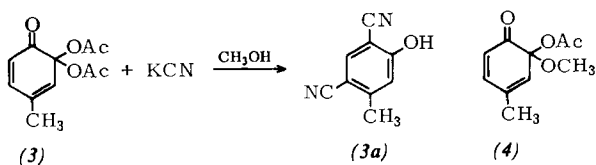
Während die Umsetzung von *o*-Chinolacetaten mit KCN in den bisher untersuchten Fällen stets zu *m*-Hydroxybenzonitrilen führte, ist die Reaktion von (1) mit KCN vom Lösungsmittel abhängig. Sie gibt nur in Dimethylformamid ein *m*-Hydroxynitril (1a), dessen Bildung durch eine 1,6-Addition an das konjugierte System in (1) erklärt werden kann. In Methanol erhält man dagegen die Verbindung (1b), für deren Bildung eine komplizierte Umlagerung verantwortlich gemacht werden muß. Beide Reaktionen laufen bereits bei Raumtemperatur rasch ab.



Bei der Umsetzung von (2) mit KCN ist das Produkt vom Lösungsmittel weitgehend unabhängig. Die Reaktion führt zur Umwandlung der Aldehydgruppe in eine Carboxylgruppe, die mit dem als Lösungsmittel verwendeten Alkohol verestert sein kann.



Für den Verlauf der von (1) zu (1b) führenden Reaktion ist es von Bedeutung, daß das Chinolacetat (3) mit KCN in Methanol mit 55 % Ausbeute die Verbindung (3a) liefert, während man aus dem Chinolacetat (4) bei der gleichen Um-



setzung nur eine sehr kleine Ausbeute von (3a) erhält. Die Konstitution der Verbindung (3a) erinnert an die der Verbindung (1b).

Die Reaktion von (1) und (2) mit Trimethylsilylazid in Methanol bzw. mit dem Azid-Ion führt zu den Verbindungen (1c) und (2a). Ähnliche Verbindungen sind aus Chinolacetaten, die an C-4 oder C-5 Alkylreste tragen, nicht erhältlich. Das Azid-Ion addiert sich an ein *o*-Chinolacetat also nur, wenn dieses durch eine Formylgruppe aktiviert ist. Das Chinolacetat (5) addiert das Azid-Ion unter Bildung der Verbindung (5a).

[VB 21]

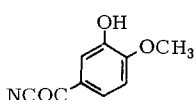
Chemische Probleme bei der pyrometallurgischen Aufbereitung von Kernbrennstoffen

S. R. Austin, Clausthal-Zellerfeld

Chemisches Colloquium in Clausthal-Zellerfeld, am 15. Juli 1966

Anhand des Brennstoffcyclus für den experimentellen Brutreaktor Nr. II (EBR-II) in Idaho, USA, der von der Chemical Engineering Division des Argonne National Laboratory entwickelt wurde, wird das Prinzip pyrometallurgischer Wiederaufarbeitung erläutert.

Das Verfahren besteht in einer Schmelzraffination bei ca. 1400 °C, wobei die Seltenen Erden und andere unedle Spaltprodukte oxidiert und weitere Produkte (z.B. Cs, Rb, Cd, J) verflüchtigt werden. Man erhält Uran-Metall, dessen Reinheit für den Betrieb des EBR-II, der als schneller Plutonium-Brüter ausgelegt ist, ausreicht. Der Schmelzraffination ist ein



Verfahren zur Extraktion der edleren Spaltprodukte (Mo, Tc, Ru etc.) angeschlossen. Diese werden mit flüssigem Zink aus einer CaCl₂/MgCl₂/MgF₂-Schmelze, die den Rückstand der Schmelzraffination enthält, reduzierend extrahiert. Das in diesen Seitenprozeß eingehende Uran wird durch Reduktion und Fällung mit Magnesium-Zink-Legierungen zurückgewonnen.

Zur Entwicklung und Optimierung dieses und anderer pyrometallurgischer und pyrochemischer Verfahren sind vom chemischen Standpunkt aus etwa folgende Fragen zu klären:

1. Kenntnis der Phasenbeziehungen der infragekommenden Metall- und Salzsysteme, insbesondere Löslichkeiten in geschmolzenen Metallen und Salzen.
 2. Kenntnis der freien Bildungsenthalpie ΔG der infragekommenden chemischen Reaktionen.
 3. Kenntnis der Aktivitäten und thermodynamischen partiellen Zusatzgrößen in geschmolzenen Metallen und Salzen.
- Bei den zahlreichen Einzelproblemen (es interessieren z.B. die Eigenschaften von U, Pu, Th und mindestens 20 Elementen, die als Spaltprodukte auftreten, in verschiedenen geschmolzenen Metallen und Salzen) ist erklärlich, daß die Kenntnisse noch lückenhaft sind. Unsere experimentelle Arbeit beschränkt sich auf die Untersuchung der Seltenen Erden in Salzschnmelzen. Die thermodynamischen Aktivitäten in geschmolzenen KCl/NdCl₃-Mischungen beispielsweise zeigen starke negative Abweichungen von der Idealität, was wahrscheinlich durch das Auftreten von [NdCl₆]³⁻-Komplexen in der Schmelze zu erklären ist. Die partielle freie Zusatzenthalpie ΔG^E des NdCl₃ beträgt -1 kcal/mol bei xNdCl₃ = 0,25.

[VB 9]