

Tabelle 1. Elektronenabsorptionsmaxima ($\nu_{\text{max}} (\text{cm}^{-1})$) von MoO_4^{2-} , MoS_4^{2-} und MoSe_4^{2-} (vgl. [2, 3]).

	$t_1 \rightarrow 2e$ ($^1\text{A}_1 \rightarrow ^1\text{T}_2$)	$2t_2 \rightarrow 2e$ oder $t_1 \rightarrow 3t_2$ ($^1\text{A}_1 \rightarrow \text{T}_2$)
MoO_4^{2-}	43200	48000
MoS_4^{2-}	21400	31500
MoSe_4^{2-}	17990	26040

orbital der Symmetrie t_2 zum ersten unbesetzten MO der Symmetrie $2e$ zuzuordnen. [Grundzustand (1a_1) $^2(1\text{t}_2)$ $^6(1\text{e})^4 \cdot (2\text{t}_2)^6(1\text{l})^6$; angeregter Zustand ... ($2\text{t}_2)^6(1\text{l})^5(2\text{e})^1$; zum MO-Schema vgl. [2,3]]. Da das MO t_1 an den Liganden zentriert ist und $2e$ im wesentlichen ein MO darstellt, das am Zentralatom lokalisiert ist, wird der Gang der Charge-transfer-Bande $t_1 \rightarrow 2e$ der Chalkogenomolybdate nach Tabelle 1 verständlich. (Die Ionisierungsenergie nimmt vom Sauerstoff zum Selen ab).

Eingegangen am 19. Januar 1967 [Z 425]

[*] Dr. A. Müller, Dr. B. Krebs und stud. chem. E. Diemann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstr. 8–9

[1] Bei der von Wendenhorst [Z. anorg. allg. Chem. 173, 268 (1928)] als rotes (!) K_2MoSe_4 beschriebenen Substanz muß es sich nach den Versuchsbedingungen um KOH, das von gemischten Oxoselenomolybdaten angefärbt ist, handeln. $(\text{NH}_4)_2\text{MoSe}_4$ konnte weder in reiner Form dargestellt noch charakterisiert werden.

[2] A. Müller, W. Rittner u. G. Nagarajan, Z. physik. Chem. N.F., im Druck.

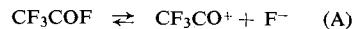
[3] A. Müller, B. Krebs, W. Rittner u. M. Stockburger, Ber. Bunsenges. physik. Chem., im Druck.

Cäsium- und Rubidium-pentafluoräthylat

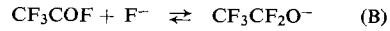
Von F. Seel, R. Budenz u. W. Gombler [*]

Trifluoracetylfluorid (1) bildet mit Cäsium- und Rubidiumfluorid – vornehmlich in Acetonitril – die Verbindungen $\text{CsF}\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ (2a) bzw. $\text{RbF}\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ (2b). Ihre Zusammensetzung wurde aus dem ^{19}F -NMR-Spektrum der Lösung und durch Naßanalyse der auskristallisierten Stoffe ermittelt. Bei Temperaturerhöhung dissoziieren (2a) und (2b) reversibel in ihre Komponenten [Gasdruck von (2a) bei $100^\circ\text{C} = 60$ Torr, von (2b) bei $25^\circ\text{C} = 48$ Torr].

Bereits bei Zusatz geringer Mengen von CsF oder RbF sowie von Kaliumfluorid zur Lösung von (1) in Acetonitril verschwindet die Multiplett-Struktur der ^{19}F -NMR-Signale von (1) [$\delta(\text{CF}_3) = 78,6$ ppm und $\delta(\text{CF}) = -11,3$ ppm (CFCI_3 als äußerer Standard), $J = 6,1$ Hz]. Dies deutet auf einen Fluoridionen-Austausch der Art:



oder



Für Gleichung (B) spricht der Umstand, daß Alkalimetallfluoride Anionen-Donatoren, aber nicht -Akzeptoren sind. Im Einklang mit der Annahme, daß (2a) und (2b) Pentafluoräthylate sind, steht die chemische Verschiebung des CF_3 -Signals von (1) [$\delta = 85,3$ ppm bei 0°C im Falle von (2a)] in das Gebiet der an CF_2 gebundenen CF_3 -Gruppen (80 bis 93 ppm) und des CF-Signals [$\delta = 36,4$ ppm in Falle vom (2a)] in Richtung auf die Signale der CF_2 -Gruppe in Äthern mit der Gruppierung $-\text{CF}_2\text{OCF}_2-$ (70 bis 90 ppm)^[1]. Das ^{19}F -NMR-Spektrum einer Suspension von KF in einer Lösung von (1) in Acetonitril zeigt, daß (1) mit KF nur unvollständig zum Pentafluoräthylat reagiert. $\text{CsF}\cdot\text{C}_2\text{F}_4\text{O}$ (2a) fügt sich in die Verbindungsreihen $\text{CsF}\cdot\text{SO}_2$ ^[2], $\text{CsF}\cdot\text{OSF}_4$ ^[3], insbesondere $\text{CsF}\cdot\text{OCF}_2$ ^[4] und $\text{CsF}\cdot\text{OC}(\text{CF}_3)_2$ ^[5] ein.

Pentafluoräthylate sind sehr feuchtigkeitsempfindlich. IR-spektroskopisch konnte nachgewiesen werden, daß sich (2a) mit Wasserdampf zu Cäsium-trifluoracetat umsetzt:



Eingegangen am 2. Januar 1967 [Z 423]

[*] Prof. Dr. F. Seel, R. Budenz und W. Gombler
Institut für Anorganische Chemie der Universität
66 Saarbrücken 15

[1] Vgl. H. Suhr: Anwendungen der kernmagnetischen Resonanz in der organischen Chemie. Springer, Heidelberg 1965, S. 287.

[2] F. Seel u. L. Riehl, Z. anorg. allg. Chem. 282, 293 (1955); F. Seel u. J. Boudier, ibid. 342, 173 (1966).

[3] W. C. Smith u. V. A. Engelhardt, J. Amer. chem. Soc. 82, 3838 (1960).

[4] M. E. Redwood u. C. J. Willis, Canad. J. Chem. 43, 1893 (1965).

[5] Ch. T. Ratcliffe u. J. M. Shreeve, Chem. Commun. 1966, 674.

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Reaktor-Chemie

Vom 3. bis 4. Oktober 1966 veranstalteten die GDCh-Fachgruppe „Kern-, Radio- und Strahlenchemie“ und die Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen in Jülich ein Symposium über Reaktorchemie.

Aus den Vorträgen:

Analytische Untersuchungen an plutoniumhaltigen Brennstoffen [*]

A. v. Baeckmann, E. Mainka und L. Lindner, Karlsruhe

1965 und 1966 hat die Gesellschaft für Kernforschung in Karlsruhe zur Herstellung UO_2/PuO_2 -haltiger Elemente für die schnelle Nullenergianordnung Karlsruhe (SNEAK) aus den Vereinigten Staaten eine größere Menge Plutoniumdi-

[*] 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.

oxid bezogen. Um die für die Übernahme und weitere Verarbeitung notwendigen chemischen Analysen durchführen zu können, wurde im Institut für Radiochemie des Kernforschungszentrums Karlsruhe ein analytisches Laboratorium eingerichtet, in welchem seit Mitte 1965 sowohl die Abnahmeanalysen für das PuO_2 als auch Kontrollanalysen für den fertigen UO_2/PuO_2 -Brennstoff ausgeführt werden. Alle Arbeiten mit Plutonium werden in gasdichten Handschuhkästen ausgeführt, in denen ein Unterdruck von ca. 20 mm Wassersäule aufrechterhalten wird.

Zur Bestimmung des Plutoniumgehalts im PuO_2 wenden wir folgende Verfahren an:

1. *Cerimetrische Bestimmung*^[1]: Lösen in 11 N HNO_3 , 0,05 N NH_4F , Oxidation mit AgO zu PuO_2^{2+} , Zusatz von $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$ und Al^{3+} , Reduktion mit Fe^{2+} zu Pu^{4+} , Oxidation des überschüssigen Fe^{2+} mit Ce^{4+} . (Die Endpunktsindi-

[1] J. Corpel u. F. Regnaud, Analytica chim. Acta 35, 508 (1966).