

Die Verbindung kristallisiert monoklin, Raumgruppe P 2₁/a, mit $a = 22,11$, $b = 14,96$, $c = 10,93$ Å, $\beta = 108,6^\circ$ und 4 Molekülen in der Elementarzelle. Die Strukturbestimmung basiert auf 3500 Reflexdaten, die mit einem automatischen Diffraktometer, zum Teil auch durch Photometrieren integrierter Weissenberg-Aufnahmen, gewonnen wurden. Dreidimensionale Patterson- und Fourier-Synthesen dienten zur Strukturbestimmung. Die Struktur wurde nach der Methode der kleinsten Quadrate zunächst mit isotropen, später auch mit anisotropen Temperaturfaktoren verfeinert. Der gewichtete R-Wert beträgt 10,6%; die Wasserstoffatome sind nicht berücksichtigt.

Die vorgeschlagene Struktur^[1] konnte bestätigt werden. Der Vierring ist innerhalb der Fehlergrenzen eben, die Substituenten an den N-Atomen sind ebenfalls eben angeordnet. Die an die exocyclischen N-Atome gebundenen Si-Atome liegen nicht in der Ebene des Vierrings, sondern senkrecht dazu. Dies ist auf sterische Gründe zurückzuführen. Folgende mittlere Bindungslängen wurden gefunden:

B—N (endocyclisch) 1,47, B—N (exocyclisch) 1,43, N—Si 1,75, Si—C 1,88 Å. Da die Substituenten an den B- und N-Atomen zueinander annähernd senkrecht stehen, ist die Kürze der exocyclischen B—N-Bindung überraschend.

[*] Dr. H. Hess
Laboratorium für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingsstraße 26

[1] Darstellung s. P. Geymayer, E. G. Rochow u. U. Wannagat, Angew. Chem. 76, 499 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 633 (1964); C. R. Russ u. A. G. MacDiarmid, Angew. Chem. 76, 500 (1964); Angew. Chem. internat. Edit. 3, 509 (1964).

Über die präparative Darstellung von ²⁴²Cm im 100 Ci-Bereich

Von G. Höhlein (Vortr.) und H.-J. Born^[*]

Ein Verfahren zur Isolierung von ²⁴²Cm im 100 Ci-Bereich wurde entwickelt und erprobt. Die Trennanlage für die mechanische und chemische Aufarbeitung einer am Hochflußreaktor bestrahlten 200 mg schweren ²⁴¹Am-Probe ist fernbedienbar und wird kontinuierlich gammaskopisch überwacht.

Das Curium wird von Americium, Plutonium und den Spaltprodukten an Kationenaustauschern abgetrennt. Zunächst werden die dreiwertigen Actiniden und Lanthaniden an einer Austauschersäule absorbiert und ¹⁰³Ru bzw. ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb und vierwertiges ²³⁸, ²⁴²Pu als Sulfato- bzw. Oxalatokomplexe eluiert. Mit einer automatischen pH-Gradientenelutionstechnik und α -Hydroxyisobuttersäure als Elutionsmittel werden dann an einer größeren Säule ⁹¹Y, ¹⁴⁴Ce, dreiwertiges ²³⁸, ²⁴²Pu, ²⁴¹Am und ²⁴²Cm getrennt. 91,6% des ²⁴²Cm werden mit einer Reinheit von 98,5% isoliert. Pu wird nach dem Ce eluiert, was auf eine schwächere Komplexbildungstendenz des Pu(III) gegenüber α -Hydroxy-isobuttersäure hinweist.

An Hand der Elutionskurve wird der Einfluß der Gewichtsverhältnisse und des pH-Gradienten auf die effektive Bödenzahl und den Trennfaktor untersucht. Durch Einführung eines Gradienten kann die effektive Bödenzahl einer Säule gegenüber Tracer- und Trägermengen wesentlich gesteigert werden.

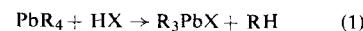
Die Elution von Am und Cm im Gewichtsverhältnis 8:1 zeigte, daß ²⁴²Cm trotz seiner hohen spezifischen α -Aktivität (10 mg ²⁴²Cm = 33,16 Ci) im mg-Maßstab an sulfonierten Polystyrolharzen (AG50X8, 200–400 mesh) eluiert werden kann, ohne daß die Trennung durch die α -radiolytische Zersetzung des Kationenaustauschers wesentlich gestört wird. Bei der Absorption von reinem ²⁴²Cm im mg-Bereich wird dagegen das Harz wegen der hohen Energiedichte (16 Wh/ml Harzvolumen) spontan zersetzt.

[*] Dr. G. Höhlein und Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen
Hochschule München
8046 Garching bei München

Acidolyse von Organobleiverbindungen

Von F. Huber (Vortr.), H. Horn und V. Bade^[*]

Die Einwirkung acider Verbindungen HX auf Tetraorganoplumbane PbR₄ verläuft in zwei Stufen.



Beide Reaktionen sind in allen mit verschiedenen Methoden (Säuretitration, Leitfähigkeits- und/oder Gasvolumenmessungen) untersuchten Fällen 2. Ordnung und verlaufen als konkurrierende Konsekutivreaktionen. Bei der Umsetzung von Arylverbindungen (R = C₆H₅, CH₃OC₆H₄ usw.) ist die Geschwindigkeit sowohl von (1) als auch von (2) höher als bei der Umsetzung von Alkylverbindungen. Für (1) (X = Cl, Lösungsmittel CH₃OH) z.B. ergibt sich die Reaktivitätsreihe n-C₄H₉ ≈ n-C₃H₇ < C₂H₅ < CH₃ ≪ C₆H₅ < CH₃OC₆H₄.

Die präparativ wichtige Frage der Isolierbarkeit von R₃PbX und/oder R₂PbX₂ hängt sehr wesentlich vom Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten k₁/k₂ ab, damit selbstverständlich von der Reaktionszeit und der Temperatur. Bei der Aufstellung allgemeiner Regeln für die Gewinnung von R₃PbX bzw. R₂PbX₂ durch Acidolyse von PbR₄ (RPbX₃ läßt sich nicht durch Acidolyse gewinnen) müssen insbesondere die gruppenspezifischen Eigenschaften und die Acidität von HX, der Einfluß von R, die Polarität des Lösungsmittels und die koordinationschemischen Auswirkungen berücksichtigt werden. Für (1) wird ein S_E2-, für (2) hingegen ein S_N2-initierter Mehrzentrenmechanismus vorgeschlagen.

[*] Priv.-Doz. Dr. F. Huber, Dr. H. Horn und
Dipl.-Chem. V. Bade
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie
Technische Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

U/Pu-Trennung durch fraktionierende Sublimation der Chloride

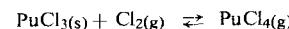
Von B. Kanellakopulos (Vortr.) und H. Parthey^[*]

Die Trennung des Plutoniums von Uran und Spaltprodukten durch fraktionierende Sublimation der Chloride wird untersucht.

Unbedingt nötig für die gute Abtrennung – ausgehend von den Oxiden – ist die Erzeugung eines möglichst einheitlichen Uranchlorids. Durch Nacherhitzen der gasförmigen Reaktionsprodukte und anschließende Temperung der Kondensate konnte vorwiegend UCl₄ neben PuCl₃ erhalten werden.

Für die Trennung wichtig sind die Reaktionstemperatur, der Temperaturgradient und der Gesamtdruck.

Zur Chlorierung diente ein Cl₂/CCl₄/Ar-Gemisch. Für die Verflüchtigung des Plutoniums bestehen zwei Möglichkeiten: Das Plutonium entweicht a) als gasförmiges PuCl₃ gemäß dem Dampfdruck der festen Substanz bei der Arbeitstemperatur, b) als PuCl₄, das als Gaskomponente des Gleichgewichts bei höheren Chlordrucken und Temperaturen auftritt und dessen Zerfall bei niedrigen Chlordrucken und Temperaturen kinetisch ungehemmt abläuft.



Bei geeigneter Temperatur kann das UCl₄ selektiv während der Chlorierung absublimieren, während das PuCl₃ zurückbleibt oder kaum gebildet wird. Andererseits ist es möglich, bei höheren Temperaturen schnell zu chlorieren und das Chloridgemisch durch eine fraktionierende Sublimation bei vermindertem Druck in seine Komponente zu zerlegen. Die erreichbaren Trennfaktoren durch einfache Sublimation sind 300 bis 600.

[*] Dr. B. Kanellakopulos und H. Parthey
Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe