

Element bei +20 °C exakt kompensiert. Aus der gerade nötigen Peltier-Kälteleistung ergab sich, daß die Entstehung der Peroxide aus Furan, 2-Methylfuran, α -Terpinen, Cyclohexadien und Trimethyläthylen mit 30–70 kcal/mol exotherm ist.

In vielen Fällen sind die entstehenden Peroxide instabil und nur durch Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen vorübergehend zu isolieren; so bei Furan und vielen substituierten Furancyclen, Dimethylfulven und Cyclopentadien. Aus Furan selbst werden oberhalb –40 °C Maleinaldehydsäurepseudoster, aus substituierten Furancyclen in alkoholischen Lösungsmitteln zum Teil 2-Alkoxy-5-hydroperoxy-dihydrofurane gebildet. Solche Umwandlungen lassen sich besonders einfach durch Differential-Thermoanalyse verfolgen. Bei noch nicht näher untersuchten photochemischen Systemen kann diese Methode wertvolle Vorinformationen über die Beständigkeit der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Primärprodukte liefern. In Verbindung mit einer Untersuchung im Photocalorimeter sind daher die Bildungswärmen der Primärprodukte auf zwei Wegen experimentell zugänglich: 1. Aus der Bildungswärme der Ausgangsprodukte und der bei der Bestrahlung freiwerdenden Energie und 2. aus der Bildungswärme der Endprodukte und der bei der Zersetzung der Primärprodukte freiwerdenden Energie.

Für das unterhalb –80 °C beständige ozonidartige Epidioxyfuran ergibt sich nach beiden Methoden übereinstimmend eine Bildungswärme von ca. –80 kcal/mol.

[*] Dr. E. Koch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36

Flüssig-Flüssig-Extraktion vier- und sechswertiger Actinidnitrate durch ein langketziges Trialkylmethylammoniumnitrat [1]

Von G. Koch [*]

Auf der Suche nach neuen Extraktionsmitteln für die wäßrige Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe wurde Tricaprylmethylammoniumnitrat (Abkürzung: TCMAN) (Aliquat-336®, Nitratform; „Capryl“ = hauptsächlich n-Octyl und n-Decyl) untersucht. Vierwertige Actinide werden aus salpetersaurer Lösung außerordentlich gut extrahiert. Die Reihenfolge der Extraktion ist Pu(iv)>Np(iv)>U(iv)>Th(iv). Die Verteilungskoeffizienten zeigen zwischen 2 und 4 M wäßriger HNO₃ ein Maximum; die Werte liegen für eine 0,5 M TCMAN-Lösung in Solvesso-100® zwischen 1,7·10⁴ (Pu(iv)) und 4,2·10² (Th(iv)). Sechswertige Actinide werden gut extrahiert; die Verteilungskoeffizienten zeigen bei 6–7 M wäßriger HNO₃ ein Maximum und betragen unter den gleichen Bedingungen wie oben 28 für Pu(vi) bzw. 11 für U(vi).

Die Rückextraktion aus der organischen Phase ist bei sechswertigen Actiniden und Thorium mit verdünnter HNO₃ möglich, während bei Pu(iv) und Np(iv) die Verwendung von Fremdsäuren (z.B. CH₃COOH, H₂SO₄) oder die Überführung in eine nicht extrahierbare Wertigkeitsstufe (Pu(III), Np(V)) erforderlich ist.

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die vierwertigen Actinide als Hexanitratokomplexe [M(NO₃)₆]²⁻ und die sechswertigen Actinide als Trinitratokomplexe [MO₂(NO₃)₃]¹⁻ extrahiert werden. Die Nitrationen fungieren als zweizähnige Liganden, so daß die Koordinationszahl der sechswertigen Actinide 8 und der vierwertigen Actinide 12 beträgt. Abweichungen vom „idealnen“ Verhalten bei der Auftragung des Verteilungskoeffizienten gegen die Extraktionsmittelkonzentration können zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des organischen Extraktionsmittels benutzt werden.

Bei einem Vergleich mit dem Purex-Prozeß (Extraktion von U + Pu durch Tributylphosphat) ergeben sich als Vorteile, daß TCMAN das wertvollere Metall (Pu(iv)) besser extrahiert als das weniger wertvolle (U(vi)) und daß die Trennung U/Pu ohne Anwendung eines Reduktionsmittels möglich ist

(selektive Rückextraktion des Urans durch verdünnte HNO₃). Nachteilig ist das schlechtere hydrodynamische Verhalten von TCMAN-Lösungen, das längere Verweilzeiten im Extraktionsapparat bedingt, die stärkere Tendenz zur Emulsions- und Dreiphasenbildung, die unumgängliche Verwendung (teurer) aromatischer Verdünnungsmittel sowie die stärkere Extraktion des Spaltprodukts Ruthenium. Insgesamt erscheinen die Chancen für einen Ersatz des Purex-Prozesses durch die Extraktion mit quart. Ammoniumnitrat gegenwärtig gering. Bessere Chancen können sich eventuell bei der Neptuniumgewinnung aus Uran-Produktlösungen oder aus hochradioaktiven Abfall-Lösungen eröffnen.

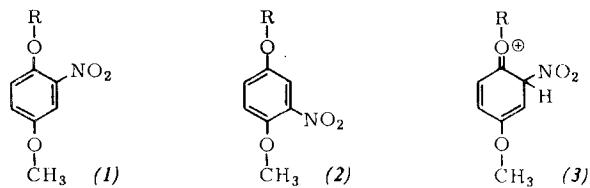
[*] Dr. G. Koch
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
75 Karlsruhe

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

Über einige Kettenlängeneffekte von Paraffinen

Von F. Korte (Vortr.), H. Schumacher, M. Haag und R. Adatia [*]

Um den Einfluß der Kettenlänge von Paraffinen auf die elektrophile aromatische Substitution festzustellen, wurde die Nitrierung von unsymmetrischen Alkyl-methyl-hydrochinondiäthern untersucht. Bei der Nitrierung entstehen die Isomeren (1) und (2), deren Konzentrationsverhältnis in Abhängigkeit von der Kettenlänge (R = C₁–C₁₆), von Verzweigung



und Substitution der Kette, vom Lösungs- und Nitrierungsmittels, sowie von der Temperatur bestimmt wurde. Das Isomerenverhältnis (1)/(2) verschiebt sich mit steigender Kettenlänge zugunsten des Isomeren (1) ((1)/(2) für R = C₂H₅ = 1,54; für R = n-C₁₆H₃₃ = 1,81).

Die zunächst verwendeten Lösungsmittel mit Wasserstoffbrückenstrukturen wurden durch unpolare Lösungsmittel ersetzt (Eisessig, Sulfolan, n-Hexan) und das Nitrierungsgemisch variiert (HNO₃, NO₂BF₄, CH₃CONO₃). Auch hier hängt das Isomerenverhältnis von der Kettenlänge ab.

Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen und die Übergangszustände bei der elektrophilen Nitrierung von Alkyl-methyl-hydrochinondiäthern, sollte der resonanzstabilisierte Zustand (3) für den Ablauf der Reaktion entscheidend sein. Wir versuchten, die zunehmende Resonanzstabilisierung der Oxoniumstruktur (3) mit wachsender Kettenlänge zu erklären. Die Änderung des Isomerenverhältnisses pro C-Atom ist am größten beim Übergang vom Dimethyl- zum Methyl-äthyl-hydrochinondiäther. Eine sterische Steuerung der Reaktion ist nicht wahrscheinlich, da sich die Alkylgruppe bei der Rotation jeweils der ortho-Position nähert und die meta-Positionen nicht beeinflusst.

Beim Übergang vom geradkettigen Alkyl- zum Isopropyl- oder zum tert.-Butylderivat sollte sich die sterische Hindernis verstärken – gefunden wird jedoch eine Steigerung der ortho-Substitution mit wachsendem Dipolmoment.

Die IR-Spektren zeigen, daß erst bei sehr langkettigen (C₁₆) Derivaten Rotationshemmungen auftreten. Die Reaktion wird primär offenbar durch die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Alkylketten gelenkt. Die elektronische Steuerung der Reaktion zeigt sich besonders bei der Nitrierung von Hydrochinondiäthern mit substituierten Alkylgruppen (Sub-