

Die Kristallstruktur von Vanadium(chlorimid)trichlorid, Cl₃VNCl

Von J. Strähle (Vortr.) und H. Bärnighausen^[*]

Die trikline Elementarzelle von Vanadium(chlorimid)trichlorid^[1] ($a = 7,64$, $b = 7,14$, $c = 5,91$ Å, $\alpha = 112,4^\circ$, $\beta = 94,9^\circ$, $\gamma = 107,8^\circ$) enthält zwei Moleküle Cl₃VNCl in zentrosymmetrischer Anordnung (Raumgruppe P $\bar{1}$).

Die Struktur wurde aus dreidimensionalen Patterson- und Fouriersynthesen abgeleitet und nach der Methode der kleinsten Quadrate verfeinert. Für die Strukturparameter der 1297 ausgewerteten Reflexe ergab sich bei Berücksichtigung der thermischen Anisotropie ein Gütefaktor R von 6,5 %; bei Annahme isotroper Atomschwingungen (siehe Tabelle) betrug R 10,7 %.

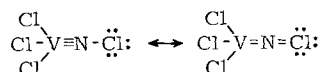
Atomkoordinaten und isotrope Temperaturparameter:

Atom	x	y	z	B[Å ²]
V	0,1485	0,5020	0,2665	1,19
Cl(1)	0,4034	0,7585	0,5479	2,10
Cl(2)	0,0483	0,2917	0,4775	1,54
Cl(3)	0,1548	0,7204	0,0446	1,68
Cl(4)	0,3411	0,1970	-0,0947	2,80
N	0,2542	0,3515	0,0923	1,50

Die Cl₃VNCl-Moleküle haben ungefähr trigonal-pyramidale Gestalt. Über der von den Atomen Cl(1), Cl(2) und Cl(3) aufgespannten Basisfläche befindet sich in geringem Abstand (0,36 Å) das V-Atom, gefolgt von N und Cl(4). Die Gruppierung VNCl ist nahezu linear (Winkel VNCl(4) = 175,2°) und steht annähernd senkrecht auf der Basisfläche. Eine sorgfältige Analyse der gemessenen intramolekularen Atomabstände

V-Cl(1) = 2,204 ± 0,020, V-Cl(2) = 2,298 ± 0,008,
V-Cl(3) = 2,383 ± 0,007, V-N = 1,642 ± 0,009
N-Cl(4) = 1,588 ± 0,009 Å

läßt den Schluß zu, daß die Bindungsverhältnisse gut durch folgende mesomere Grenzformen wiedergegeben werden können:



Die Abstände V-Cl(2) und V-Cl(3) sind größer als der Abstand V-Cl(1). Dieser Effekt hängt damit zusammen, daß die Atome Cl(2) und Cl(3) als „Brücken“ zu Vanadiumatomen benachbarter Moleküle fungieren. (Intermolekulare Abstände: Cl(2)···V' = 2,600 ± 0,012, Cl(3)···V'' = 2,463 ± 0,020 Å.) Für die V-Atome ergibt sich daraus eine quasioctaederische Umgebung durch Cl-Atome. Diese „Cl-Oktaeder“ sind über gemeinsame Kanten zu eindimensional unendlichen Zickzack-Ketten längs [001] verknüpft.

[*] Dr. J. Strähle und Dr. H. Bärnighausen
Chemisches Laboratorium der Universität
78 Freiburg/Br., Albertstraße 21

[1] J. Strähle u. H. Bärnighausen, Angew. Chem. 78, 450 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 417 (1966).

Protactinium-238, ein neues Nuklid, und seine Rolle beim Aufbau schwerer Transurane durch vielfachen Neutroneneinfang in Uran-238

Von N. Trautmann (Vortr.), R. Denig und G. Herrmann^[*]

Bei Kernexplosionen bilden sich durch vielfachen Neutroneneinfang in ²³⁸U Transurannuklide bis hinauf zur Massenzahl 257. Die Mengen nehmen mit wachsender Massenzahl etwa exponentiell ab; Nuklide gerader Massenzahl entstehen bevorzugt. Bei den schwersten Nukliden treten indes die ungeraden Massenzahlen hervor. Dies könnte nach Bell^[1] durch die Bildung von ²³⁸Pa erklärt werden, aus dem dann die schwersten Kerne aufgebaut werden; dazu müßte die Reaktion ²³⁸U(n,p)²³⁸Pa bei 14 MeV Neutronenenergie mit etwa 10 mbarn Wirkungsquerschnitt ablaufen^[1].

²³⁸Pa wird durch Beschuß von Natururan mit 14-MeV-Neutronen hergestellt. Von den weitaus überwiegenden Spaltprodukten wird es abgetrennt, indem zunächst die Halogene durch Austausch an AgCl entfernt werden und dann das Protactinium aus 9 N HCl/0,1 M Oxalsäure in 2,6-Dimethyl-4-heptanol extrahiert und durch 12 N HCl/0,5 N HF rückextrahiert wird.

Aus β- und γ-Zerfallskurven ergibt sich eine Halbwertszeit von 2,3 ± 0,1 min. Die Elementzuordnung wird durch das Röntgenspektrum bestätigt, das im Xenon-Proportionalzählrohr die Uranlinien bei 13,6 (L_α), 17,0 (L_β) und 20,2 keV (L_γ) zeigt. Mit einem plastischen Szintillator werden β-Übergänge von 2,9 (ca. 20 %), 2,1 (40 %) und 1,4 MeV Energie (40 %) gefunden. Mit einem Ge(Li)-Halbleiterdetektor werden über 30 γ-Linien beobachtet, darunter als stärkste Linien 103 (relative Intensität 15), 448 (70), 548 (45), 583 (39), 635 (100), 679 (80), 686 (42), 805 (67), 863 (69), 884 (51), 1013 (80), 1059 (31) und 1082 keV (49). Daraus und aus dem γ-γ-Summenspektrum folgt, daß im ²³⁸U Niveaus bis etwa 2,0 MeV Energie gespeist werden; auf Oktupolschwingungen aufgebaute Banden treten dabei hervor. Der Wirkungsquerschnitt der Reaktion ²³⁸U(n,p)²³⁸Pa mit 14,6-MeV-Neutronen wird zu 1,3 ± 0,2 mbarn bestimmt.

Um diese Messungen auswerten zu können, werden einige in Nebenreaktionen gebildete Isotope untersucht, die durch ²³⁵U(n,p)²³⁵Pa und ²³⁶U(n,p)²³⁶Pa mit 14-MeV-Neutronen sowie durch ²³⁸U(γ,p)²³⁷Pa mit 20- bis 100-MeV-γ-Strahlen erzeugt werden. Für ²³⁵Pa wird die Halbwertszeit von 24,4 ± 0,5 min und die β-Energie von 1,41 ± 0,05 MeV bestätigt^[2]; daneben wird eine mit etwa 3 % beteiligte γ-Strahlung von 165 und 320 keV Energie beobachtet. Die für ²³⁶Pa gefundene Halbwertszeit von 9,0 ± 0,3 min und β-Energie von 2,1 MeV weichen von den bisher berichteten Werten^[3] ab; neu sind außerdem γ-Linien bei 642 und – schwächer – 310 keV. Ein 39-min-²³⁷Pa^[4] wird nicht beobachtet, sondern ein Nuklid von 9,1 ± 0,2 min Halbwertszeit^[5] mit β-Übergängen bei 2,3, 1,4 und 1,1 MeV und den stärksten γ-Linien bei 529 (49), 540 (24), 688 (15), 852 (100) und 864 keV (41).

[*] Dipl.-Chem. N. Trautmann, Dipl.-Chem. R. Denig und Prof. Dr. G. Herrmann
Institut für Anorganische Chemie und Kernchemie der Universität
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

[1] G. J. Bell, Physic. Rev. 139, B 1207 (1965).

[2] W. W. Meinke u. G. T. Seaborg, Physic. Rev. 78, 475 (1950).

[3] G. Wolzak u. H. Morinaga, Radiochim. Acta 1, 225 (1963).

[4] K. Takahashi u. H. Morinaga, Nucl. Physics 15, 664 (1960).

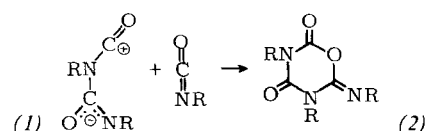
[5] W. W. T. Crane u. G. M. Iddings, Physic. Rev. 95, 1702 (1954).

Cycloadditionsreaktionen von Isocyanaten

Von H. Ulrich^[*]

Die basenkatalysierte Di- bzw. Trimerisierung von Isocyanaten, die zu Carbodiimiden bzw. Isocyanuraten führt, verläuft über das lineare Allophanat-Ion. Durch Verwendung sterisch gehinderter Katalysatoren kann der Reaktionsablauf gesteuert werden.

Die linearen 1:1-Addukte (1) der Arylisocyanate sind Zwischenprodukte bei der Bildung der bisher noch nicht beschriebenen asymmetrischen Trimeren (2). (Beispiele für (2): R = C₆H₅, Fp = 222–224 °C; R = 2-CH₃-C₆H₄, Fp = 287 bis 288 °C; R = 4-Cl-C₆H₄, Fp = 308 °C).



Dipolare Zwischenprodukte vom Typ (1) wurden bei der Reaktion von Arylsulfonylisocyanaten und Carbodiimiden, die zur Bildung cyclischer 1:1-Addukte führt, IR-spektrosko-