

Die Dimeren (3) dissoziieren beim Erwärmen oder beim Stehenlassen in polaren Lösungsmitteln zu den Radikalkationen (2), die unter H-Abstraktion aus dem Lösungsmittel (6) bilden^[4, 5]. Die Neigung zu dissoziieren ist bei den alkylsubstituierten Derivaten (3c) und (3d) wesentlich größer als bei (3b).

ESR-spektroskopisch können die offensichtlich wenig stabilen Radikalkationen (2) nicht nachgewiesen werden^[6]. Daß sie primär entstehen, geht z.B. aus der Bildung eines grünen Salzes hervor, das bei der Oxidation von (1), R-R = (CH₂)₄, R¹ = H, in Anwesenheit von Luftsauerstoff entsteht und dem wir aufgrund der Analyse, dem Molekulargewicht und der spektroskopischen Daten [UV-Absorption in CH₃OH: $\lambda_{\text{max}} = 627 \text{ nm}$, $\epsilon = 3300$; $\lambda_{\text{max}} = 431 \text{ nm}$, $\epsilon = 10680$; ¹H-NMR-Spektrum in CDCl₃: H_α = Singulett bei $\tau = 4,69$; IR-Absorption: $\nu(\text{C=O}) = 1700 \text{ cm}^{-1}$] die Struktur (5) zuordnen. Ein chemischer Strukturbeweis für (5) steht noch aus.

Eingegangen am 5. Februar 1969 [Z 947]

[*] Doz. Dr. F. Effenberger, Dipl.-Chem. W. D. Stohrer und Dipl.-Chem. A. Steinbach
Institut für Organische Chemie der Universität
7000 Stuttgart, Azenbergstraße 14/16

[1] Diese Arbeit wurde von der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie gefördert.

[2] E. T. Seo, R. F. Nelson, J. M. Fritsch, L. S. Marcoux, D. W. Leedy u. R. N. Adams, J. Amer. chem. Soc. 88, 3498 (1966); R. F. Nelson u. R. N. Adams, ibid. 90, 3925 (1968); J. R. Lindsay Smith, R. O. C. Norman u. W. M. Walker, J. chem. Soc. (London) B 1968, 269; V. Šírba, Z. Ságner u. M. Matka, Collect. czechoslov. chem. Commun. 30, 2477 (1965).

[3] F. Effenberger u. R. Niess, Chem. Ber. 101, 3787 (1968).

[4] F. Effenberger u. R. Niess, Angew. Chem. 79, 1100 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 1067 (1967).

[5] R. Niess, K. Nagel u. F. Effenberger, Tetrahedron Letters 1968, 4265.

[6] Für die ESR-Untersuchungen danken wir Dr. K. Scheffler und Dr. H. Stegmann, Tübingen.

-R-R-	R ¹	X	(3)		(5)	
			Fp (°C)	Ausb. (%)	Fp (°C)	Ausb. (%)
(a)	-(CH ₂) ₄ -	H	CBr ₃	177-178	33	-
(b)	-(CH ₂) ₄ -	H	ClO ₄	254-256	91	200 bis 93
(c)	-(CH ₂) ₄ -	CH ₃	ClO ₄	158-159	82	-
(d)	-(CH ₂) ₄ -	C ₂ H ₅	ClO ₄	123-127	96	-
(e)	-(CH ₂) ₅ -	H	ClO ₄	215-216	56	-
(f)	-(CH ₂) ₂ -O-(CH ₂) ₂ -	H	J ₃	140-145	2,5	-

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Koordinationschemie

Der erste Teil der XI. Internationalen Konferenz über Koordinationschemie (XI. I.C.C.C.), die von der IUPAC veranstaltet wurde, fand vom 8.-12. September 1968 in Haifa (Israel) statt. Um einen größeren Teilnehmerkreis mit speziellen Forschungsrichtungen vertraut zu machen, wurden erstmals einige Themen in Form eines „Plenarsymposiums“ behandelt. Einem einführenden Hauptvortrag folgten zunächst vier Referate über charakteristische Teilespekte des Themas, so daß eine Grundlage für eine allgemeine Diskussion vor dem „Plenum“ der 450 Wissenschaftler (aus 30 Ländern) geschaffen war.

1. Koordinationsverbindungen in der homogenen Katalyse

Komplexverbindungen der Übergangsmetalle treten in zahlreichen, auch technisch wichtigen Prozessen (z.B. Hydrierungen, Oxidationen, Polymerisationen, Carbonylierungen) als katalytisch aktive Zwischenverbindungen auf. In seiner allgemeinen Einführung wies J. Halpern (Chicago, USA) auf einige Faktoren hin, die die Vielseitigkeit derartiger Katalysatorsysteme bedingen. So vermag das Zentralmetall reaktive Zwischenstufen innerhalb der Komplexsphäre zu stabilisieren. Umgekehrt lassen sich stabile Moleküle durch die

koordinative Bindung an das Metall in einen „angeregten“ Zustand überführen; eine derartige Aktivierung wird etwa bei σ -gebundenen Hydrid- oder Alkylliganden sowie bei π -gebundenen Olefinen, Allylsystemen oder Aromaten angenommen. Innerhalb der Koordinationsschale des Metalls können verschiedenartige Liganden für eine Umsetzung oder Umlagerung spezifisch vororientiert werden. Die Metalle der 8. Nebengruppe haben zudem die Fähigkeit, abwechselnd mehrere Oxidationsstufen anzunehmen und die Zahl ihrer koordinativ gebundenen Liganden zu variieren.

L. Vaska (Potsdam, N.Y., USA) berichtete über die reversible Aktivierung kovalenter Moleküle (H₂, O₂, SO₂, CO, C₂H₄) durch Anlagerung an *trans*-[P(C₆H₅)₂]₂Ir(CO)Cl. Die kinetischen und thermodynamischen Daten dieser reversiblen Addition in homogener Phase unterscheiden sich charakteristisch von denen der Adsorption eines Gases an festen Metalloberflächen. – Nach P. Heimbach (Mülheim/Ruhr) fungiert das Zentralmetall auch als „Matrix“ bei organischen Synthesen. Durch Kopplung zweier Butadienmoleküle in der Koordinationssphäre von Nickel(0) entsteht eine an Nickel gebundene C₈-Kette, die sich je nach den Reaktionsbedingungen und der Konzentration zusätzlicher Donorliganden (Amine, tert. Phosphine oder Phosphite) in *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien oder 1,3,7-Octatrien überführen läßt oder unter Addition weiterer ungesättigter Kohlenwasserstoffe in 10- oder 12-gliedrige Ringsysteme übergeht.

Auf die Bedeutung der homogenen Katalyse in biochemischen Systemen wies *G. L. Eichhorn* (Baltimore, USA) hin. Die biologischen Makromoleküle (Proteine, Porphyrinsysteme, Nucleinsäuren) umhüllen das Metallion als mehrzählige Liganden und induzieren häufig eine hohe und spezifische Reaktivität an einer Koordinationsstelle des Komplexes.

Im Brennpunkt der präparativ orientierten Katalyseforschung steht immer wieder die Untersuchung der homogenen Hydrierung, für die in Haifa einige neue Katalysatorsysteme vorgestellt wurden. Daneben gewinnt die Decarbonylierung organischer Carbonylverbindungen (Aldehyde, Säurechloride, Säureanhydride) mit Rhodium(II)-Verbindungen des Typs $[P(C_6H_5)_3]_3RhCl$ immer mehr an Bedeutung. Besonderes Interesse fanden jedoch Arbeiten, die sich mit molekularem Stickstoff als Ligand in Übergangsmetallkomplexen befaßten. *A. D. Allen* (Toronto, Canada) gab eine Übersicht über Metallverbindungen mit der linearen Gruppierung $M-N\equiv N$. Offenbar ist das Ruthenium(II)-pentammin-System besonders zur Aufnahme von molekularem Stickstoff befähigt; darüberhinaus sind jedoch auch N_2 -Komplexe von Fe, Co, Ni, Os und Ir dargestellt worden. Der koordinativ gebundene Stickstoff läßt sich allerdings nicht ohne weiteres zu NH_3 reduzieren, so daß die technisch interessante Überführung von Luftstickstoff in Ammoniak – trotz des biologischen Vorbilds der N_2 -reduzierenden Enzyme – weiterhin Zukunftsmusik bleibt. Nach *J. Chatt* (Brighton, England) zeigen Versuche mit isotopen-angereichertem Stickstoff, daß sich selbst beim Paradebeispiel $[Ru(NH_3)_5N_2]^{2+}$ die bisher angenommene teilweise Hydrierung des N_2 -Liganden durch Tetrahydridoborate nicht reproduzieren läßt.

2. Photochemie an Koordinationsverbindungen

A. W. Adamson (Los Angeles, USA) zeigte die Reaktionsmöglichkeiten photochemisch angeregter Komplexmoleküle auf. Eine Bestrahlung im Bereich der Ligandenfeldübergänge ($d \rightarrow d$) führt im allgemeinen zu Substitutionsprozessen innerhalb der Koordinationsschale, ohne daß sich der Komplextyp und die Oxidationsstufe des Zentralmetalls ändern. Dagegen tritt bei Anregung der intensiven Charge-Transfer-Übergänge im nahen UV häufig ein Redoxprozeß zwischen dem Metall und einem Ligandsystem ein, so etwa bei Co^{III} oder Cr^{III} . Daneben können auch spinverbotene Übergänge eine Rolle spielen; oft scheint dieselbe Reaktion von mehr als einem Anregungszustand aus möglich zu sein.

A. D. Kirk (Viktoria, Canada) gab einen Bericht über den Einfluß von Cr^{III} -Komplexen auf die Bildung von J_3^- bei der Photolyse von Jodidlösungen. Dabei wird die Koordinationsverbindung durch Aufnahme eines hydratisierten Elektrons intermedial zu Chrom(II) reduziert; als eigentliches Oxidationsmittel für das Jodidion wirkt – über sekundär gebildete Chrom-peroxid-Verbindungen oder H_2O_2 – der in der Reaktionsmischung gelöste Sauerstoff. *L. E. Orgel* (San Diego, USA) stellte ein Modellsystem vor, bei dem $[Fe(CN)_6]^{4-}$ zunächst unter UV-Bestrahlung zu $[Fe(CN)_6]^{3-}$ oxidiert und dann im sichtbaren Licht weiter zu $1/2(CN)_2$ und $[Fe(CN)_5(H_2O)]^{3-}$ gespalten wird; das entstehende Dicyan kann bei der Phosphorylierung von Nucleosiden eine Rolle spielen. – Schließlich beschrieb *D. Valentine jr.* (Princeton, USA) die photolytische Spaltung paramagnetischer μ -Peroxodikobalt(II)-Verbindungen des Typs $[(NH_3)_5Co-O_2-Co(NH_3)_5]^{5+}$ und $[(NH_3)_4Co-(O_2, NH_2)-Co(NH_3)_4]^{4+}$. Diese zweikernigen Komplexe disproportionieren im UV-Licht zu O_2 und einem äquimolekularen Gemisch oktaedrischer Co^{II} - und Co^{III} -Verbindungen, wobei koordinativ ungesättigte Fragmente wie $[Co(NH_3)_5]^{3+}$ als Zwischenstufen formuliert wurden.

3. Kinetik und Mechanismus bei Reaktionen von Koordinationsverbindungen

M. Eigen (Göttingen) berichtete im Eröffnungsvortrag dieses letzten „Plenarsymposiums“ über die Stabilität und die Dynamik zahlreicher Komplexe der edelgaskonfigurierten Ionen

der Hauptgruppenelemente, die bei biologischen Transport- und Aktivierungsmechanismen eine Rolle spielen. Die konkurrierende Komplexbildung dieser Ionen läßt häufig spezifische Unterschiede in den Bindungskonstanten oder in den Geschwindigkeitskonstanten erkennen, die in der Natur etwa bei den Paaren Mg^{2+}/Ca^{2+} oder Na^+/K^+ ausgenutzt werden.

G. Schwarzenbach (Zürich, Schweiz) ging auf die Untersuchung der Deprotonierung hydratisierter Metallkationen und der anschließenden Kondensation zu mehrkernigen Komplexen ein, die die ersten Schritte einer Neutralisationsreaktion (mit $NaOH$) kennzeichnen. Durch rasche pH-Messungen ließen sich dabei in einigen Fällen (Be^{2+} , Cr^{3+}) ausgezeichnete pK_1 -Werte erhalten. – Auch die Geschwindigkeit der Chelatbildung von Diaminliganden, über die *J. Bjerrum* (Kopenhagen, Dänemark) vortrug, wurde durch pH-Messungen ermittelt. Im System *trans*- $[(NH_3)_2PtCl_2-NH_2(CH_2)_nNH_2]$ bildet sich der stabile fünfgliedrige Ring mit Äthyldiamin ($n=2$) etwa 100-mal schneller als der entsprechende sechsgliedrige Ring mit Trimethylendiamin ($n=3$).

M. Anbar (Rehovot, Israel) berichtete über die Umsetzung zahlreicher Übergangsmetallkomplexe mit hydratisierten Elektronen. Die Geschwindigkeit dieses Reduktionsprozesses hängt von der Art und der Oxidationsstufe des Zentralmetalls sowie von den Liganden ab; sie ist in vielen Fällen diffusions-kontrolliert. Da die Aktivierungsenergie stets unter 4 kcal/mol liegt, wurde ein Tunnelmechanismus für den Übergang des Elektrons zum Zentralatom vorgeschlagen. Der zweite Teil der XI. I.C.C.C. fand vom 16. bis 18. September 1968 in Jerusalem statt und behandelte Koordinationsverbindungen in der Lösungsmittlextraktion (zugleich 5. International Conference on Solvent Extraction Chemistry) und Koordinationsverbindungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln.

4. Koordinationsverbindungen in nichtwässrigen Lösungsmitteln

Über IR-spektroskopische Untersuchungen an Alkalimetall- und Ammoniumsalzen in zahlreichen Lösungsmitteln (Di-alkylsulfoxide, 2-Pyrrolidon-Derivate, Tributylphosphat, Pyridin) berichtete *A. I. Popov* (East Lansing, Mich., USA). In allen Fällen trat eine Bande zwischen 450 und 200 cm^{-1} auf, deren Frequenz für das Kation und das Lösungsmittel, aber nicht für das Anion charakteristisch war. Die Extinktion dieser Bande war der Konzentration des Kations proportional und von der Anionenkonzentration unabhängig. Feste Solvate von Alkalosalzen mit Dimethylsulfoxid (DMSO) von unterschiedlicher Stöchiometrie (1 bis 4 DMSO pro Metallion) zeigten ähnliche Spektren wie die entsprechenden Lösungen. Es wird geschlossen, daß die beobachtete Bande von der Schwingung des solvatisierten Kations im Lösungsmittelkäfig herrührt. NMR-Untersuchungen an Lithiumsalzlösungen in DMSO sprechen für die Existenz eines definierten Solvats $Li(DMSO)_2^+$, während mit Natrium- oder Ammoniumsalzen zwar eine erhebliche Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel, aber keine definierte Stöchiometrie angezeigt wird.

Ein Maß für die Lösungsmitteleigenschaften eines Donor-Lösungsmittels ist die von *V. Guimann* (Wien, Österreich) eingeführte „Donorzahl“ DN (donor number). Sie ist definiert als die negative Reaktionsenthalpie für die Reaktion zwischen Donor-Lösungsmittel und Antimonpentachlorid in der Gasphase. Mit wachsender Donorzahl nimmt die Fähigkeit des Lösungsmittels zur Ionisierung gelöster Salze zu, während die Bildung von Komplexverbindungen mit konkurrierenden Liganden erschwert wird. Dieser Zusammenhang wurde anhand der Bildung von Halogeno- und Pseudohalogeno-Komplexen des zweiwertigen Kobalts vom Typ $[CoX_4]^{2-}$ ($X^- = Cl^-, Br^-, J^-, NCS^-$, N_3^-) in mehreren Lösungsmitteln studiert.

Über die Bildung gemischter Cadmium-Nitrat-Halogenid-Komplexe bei Zugabe von Cadmiumhalogenid zu einer eutektischen Lithiumnitrat-Kaliumnitrat-Schmelze berichtete *M. Zangen* (Yavne, Israel), der die Verteilung des Cadmiums zwischen der Salzschnelze und einem eutektischen

Polyphenylgemisch zwischen 150 und 200 °C untersuchte. Aus den Messungen wurde geschlossen, daß die Schmelze sämtliche Spezies vom Typ $[CdX_n(NO_3)_{4-n}]^{2-}$ ($X = Cl, Br, J; n = 0, 1, \dots, 4$) enthält, von denen sich nur das Dihalogenid ($n = 2$) — nach Verlust der beiden Nitrationen — zwischen den Phasen verteilen kann. Ferner wurde gezeigt, daß der bei Zugabe von zwei Halogenidionen entstehende Komplex $[CdXX'NO_3]^{2-}$ erheblich stabiler ist als die entsprechenden Zink- oder Quecksilberkomplexe.

5. Lösungsmittlextraktion: Grundlegende Studien

Die Extraktion von Metallen durch organische Verbindungen wurde in der Vergangenheit häufig benutzt, um Aussagen über die in der wäßrigen oder organischen Phase vorliegenden Komplexe zu machen. Hierzu wurde die Abhängigkeit des Verteilungskoeffizienten von der Extraktionsmittel- und der Anionen-Konzentration in der wäßrigen Phase verfolgt. Wie sehr jedoch bei solchen Aussagen Vorsicht geboten ist, zeigte ein Vortrag von *Y. Marcus* (Jerusalem, Israel), über das Thema „Massenwirkungsgesetz und nicht-ideales Verhalten in Extraktionsystemen“. So ergeben z. B. kryoskopische und osmometrische Untersuchungen, daß Dialkylphosphorsäuren, $(RO)_2PO(OH)$, in organischen Lösungsmitteln über Wasserstoffbrücken dimerisieren. Für Sulfonsäuren wie Dinonylnaphthalinsulfosäure wurde eine Assoziation zu noch höheren Aggregaten beobachtet. Langketige Alkylammoniumsalze assoziieren in unpolaren organischen Verdünnungsmitteln ebenfalls, und selbst bei neutralen Phosphorsäureestern wie Tributylphosphat beobachtet man eine gewisse Dimerenbildung. Bei einer Erhöhung der Extraktionsmittelkonzentration ändert sich häufig die Polarität der organischen Phase. Variationen in der Zusammensetzung der wäßrigen Phase können zu einer Änderung der Wasseraktivität und damit der Konzentration des in die organische Phase extrahierten Wassers führen. Ähnliches gilt für die Extraktion von Säuren durch das Extraktionsmittel. Angesichts dieser mannigfachen Nichtidealitäten bleibt aber nunmehr die Frage offen: Warum variieren tatsächlich die Verteilungskoeffizienten so häufig mit ganzzahligen Exponenten der Konzentration?

Mehrere Kurzvorträge befaßten sich mit Untersuchungen über die Assoziation langkettiger Alkylammoniumsalze in unpolaren Lösungsmitteln. *E. Höglfeldt* (Stockholm, Schweden) benutzt die Zweiphasen-EMF-Titration zur (maschinellen) Berechnung von Assoziationskonstanten. *O. Levy* (Jerusalem, Israel) berichtete über die Messung der Dielektrizitätskonstanten von Lösungen tertiärer und quartärer Ammoniumsalze in Benzol. Aus den Messungen wurden die Dipolmomente der monomeren Salze und die Dimerisationskonstanten nach Ansätzen von *Fuoss* et al. sowie von *Bange* et al. berechnet. Die nach den beiden Methoden ermittelten Assoziationskonstanten stimmten recht gut überein, waren aber niedriger als die durch Dampfdruckmessungen ermittelten Konstanten. *G. Scibona* (Rom, Italien) untersuchte die Extraktion von Zinkchlorid durch Trilaurylammoniumchlorid/Benzol-Lösungen. Aus den Verteilungsdaten und aus parallelen Messungen der Dampfdruckerniedrigung ließen sich die Assoziationskonstanten der in der organischen Phase auftretenden Species berechnen. *D. Gourisse* (Fontenay-aux-Roses, Frankreich) studierte die Dreiphasenbildung bei der Extraktion von Salpetersäure und von Thoriumnitrat durch Trilaurylamin. Lichtstreuungsmessungen zeigten, daß sich in beiden Fällen kurz vor Beginn der Dreiphasenbildung die Partikeln stark vergrößern. In der Ultrazentrifuge beobachtete man in mehreren Systemen nach 5 Std. bei einem mittleren Gravitationsfeld von 10^5 g eine Aufspaltung in zwei organische Phasen, während im normalen Schwerfeld keine dritte Phase erschien. Es wird angenommen, daß die Bildung der zweiten organischen Phase auf der Koaleszenz von Aminsalz-Micellen beruht.

Einen zusammenfassenden Bericht über die für synergistische Effekte verantwortlichen Koordinationsverbindungen gab *T. V. Healy* (Harwell, England). Ein Synergismus liegt vor,

wenn die Kombination von zwei Extraktionsmitteln zu einer besseren Metallextraktion führt als es bei Verwendung jedes Extraktionsmittels allein der Fall ist. Der Effekt wurde zuerst bei der Extraktion von Uran durch Gemische von Di-alkylphosphorsäuren und Trialkylphosphaten beobachtet und später bei zahlreichen anderen vier- und dreiwertigen Metallen mit diesem Extraktionsystem bestätigt. Der Synergismus beruht hier auf einer Adduktbildung des neutralen Donormoleküls mit dem Metallalkylphosphat-Komplex in der organischen Phase. Bei der Extraktion von Alkalimetallen durch Bis(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) in Gegenwart substituierter Phenole (S) läßt sich der Synergismus anders erklären. Im synergistischen Komplex $MS_4(DeHP)$ besetzen die Phenolmoleküle die erste Koordinationssphäre; das $DeHP^-$ -Anion ist vermutlich an ein Phenol gebunden. Bei der Extraktion zahlreicher Metalle mit β -Diketonen wie Thenoxytrifluoracetone wurden synergistische Effekte mit Donormolekülen wie Trialkylphosphaten, Ketonen, Amiden und Alkoholen beobachtet. Häufig wird das Donormolekül direkt an das Metall gebunden, vielfach unter Substitution von Wassermolekülen. Bei Alkoholen gibt es jedoch Anzeichen für eine Bindung an das β -Diketon.

Über die Kinetik der Extraktion und Rückextraktion von Uran^{VI} und Plutonium^{IV} durch Tributylphosphat (TBP) berichtete *F. Baumgärtner* (Karlsruhe). Entgegen der älteren Ansicht, daß die Extraktionskinetik durch die Diffusion kontrolliert wird, zeigten Messungen am Tropfen die Beteiligung eines oder mehrerer „Grenzflächenkomplexe“ am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt. Die Bildung dieser Komplexe in der Grenzfläche zwischen den beiden flüssigen Phasen läßt sich durch die Langmuirsche Adsorptions-Desorptions-Theorie beschreiben, wenn man noch berücksichtigt, daß Adsorption und Desorption von beiden Seiten der Grenzfläche her erfolgen können. Aus den kinetischen Daten ergibt sich für den Ablauf der Extraktion folgendes Bild: Sobald das Metall in ionischer oder neutraler Form in die Grenzfläche eintritt, gehört es zu den Grenzflächenkomplexen. Diese lagern sukzessive TBP-Moleküle aus der organischen und NO_3^- -Ionen aus der wäßrigen Phase an, wobei es keine Hinweise auf die Reihenfolge dieser Addition gibt. Hat der Komplex seine Koordinationsschale vervollständigt, so kann er in die organische Phase desorbiert werden. Da aber alle Schritte in der Grenzfläche reversibel sind, kann der Grenzflächenkomplex auch wieder in die wäßrige Phase hinein desorbiert werden. Daneben können Austauschreaktionen zwischen den Grenzflächenkomplexen stattfinden. Für die Rückextraktion aus der organischen in die wäßrige Phase ergibt sich ein analoges Bild.

6. Lösungsmittlextraktion: Technische Anwendungen

Wohl die wichtigste großtechnische Anwendung findet die Flüssig-Flüssig-Extraktion derzeit bei der Wiederaufbereitung abgebrannter Kernbrennstoffe, bei der man Uran und Plutonium durch Extraktion mit Tributylphosphat (TBP) aus salpetersaurer Lösung von den Spaltprodukten trennt (Purex-Prozeß). Bei der Aufarbeitung von Brennstoffen mit hohen Plutoniumkonzentrationen (insbesondere aus schnellen Brutreaktoren) ändern sich die Konzentrationen von Uran und Plutonium in jeder Extraktionsstufe des mehrstufigen Purex-Prozesses, und weil jedes der beiden Metalle die Extraktion des anderen beeinflußt, ändern sich in jeder Stufe auch ihre Verteilungskoeffizienten. Eine rechnerische Optimierung des Prozesses ist daher schwierig. *W. Ochsenfeld* (Karlsruhe) berichtete nun über die Entwicklung empirischer Funktionen für die Berechnung der Verteilungskoeffizienten im System $Pu(NO_3)_4-UO_2(NO_3)_2-HNO_3-TBP-n$ -Dodecan. Hierzu wurde die Gleichgewichts-, „Konstante“ für das Extraktionsgleichgewicht



$$K_M = \frac{[M(NO_3)_n (TBP)_a]}{[M^{n+}] [NO_3^-]^n [TBP]^a}$$

als Funktion der Gesamtionenstärke μ ausgedrückt:

$$\tilde{K}_{\text{Pu}} = 12,163 - 9,033 \mu + 2,230 \mu^2 - 0,163 \mu^3$$

$$\tilde{K}_{\text{U}} = 8,791 + 6,071 \mu - 6,176 \mu^2 + 1,579 \mu^3$$

Diese Funktionen beschreiben die Extraktion in den Konzentrationsbereichen 20–30 Vol.-% TBP, 0,1–0,6 mol/l U^{VI}, 0,01–0,2 mol/l Pu^{IV}, 0,6–3,0 mol/l HNO₃ mit guter Genauigkeit.

Besonders bei der Aufarbeitung hochabgebrannter Brennstoffe erleidet das Extraktionsmittel TBP erhebliche Strahlenschäden. Die Zersetzungprodukte vermögen insbesondere Zirkonium zu extrahieren, so daß die Dekontaminationsfaktoren für dieses Spaltprodukt stark sinken. Wie *P. Faugeras* (Fontenay-aux-Roses, Frankreich) zeigte, läßt sich die Mitextraktion des Zirkoniums durch Zugabe kleiner Mengen (10⁻³ bis 10⁻² mol/l) Fluoridionen unterdrücken. Zugleich wurde auch die Abtrennung des Spaltprodukts Ruthenium verbessert. Mit Lösungen, die bis zu 10³ Ci/l Spaltproduktaktivität enthielten, konnten auf diese Weise Dekontaminationsfaktoren von >10⁵ für Zr und >10⁴ für Ru demonstriert werden.

Bei der Extraktion der Lanthanoiden durch TBP ist der Verteilungskoeffizient keine monotone Funktion der Ordnungszahl, sondern in der Gd–Dy-Gegend treten Abweichungen auf. *D. G. Karraker* (Aiken, S.C., USA) führte dies aufgrund spektroskopischer Untersuchungen auf eine Änderung der Koordinationszahl in den extrahierten Komplexen Ln(NO₃)₃(TBP)₃ (Ln = Lanthanoid) zurück. Die Bandenform der hypersensitiven Übergänge in diesen Ln(NO₃)₃(TBP)₃-Komplexen spricht für die Koordinationszahl 8 bei Nd³⁺, 6 bei Er³⁺ und 6 oder 7 bei Ho³⁺. Entsprechende Ergebnisse wurden auch mit anderen Trialkylphosphaten sowie mit Tri-n-amyl-phosphinoxid als Liganden erhalten. Die ³¹P- und ¹H-NMR-Spektren erhärten die gezogenen Schlüsse, während die Raman-Spektren eher für eine zweizähnige Bindung der Nitrationen auch bei den schweren Lanthanoiden zu sprechen scheinen.

Cer^{III} wird wie alle dreiwertigen Lanthanoiden durch Bis(2-äthylhexyl)phosphorsäure (HDEHP) extrahiert. Wie *L. A.*

Bray (Richland, Wash., USA) beobachtete, wird beim Waschen der organischen Phase mit einer konzentrierten (6 bis 7 M) Nitratlösung das Cer^{III} zu Cer^{IV} oxidiert. Ebenso erfolgt bei der Extraktion von Cer^{III} aus konzentrierten Nitratlösungen Oxidation zu Cer^{IV}. Die Oxidation ist bereits nach 30 sec vollständig und verläuft in Luft- und in Argon-Atmosphäre gleich schnell. Bei Zugabe von Nitrit-, „Fängern“ wie Sulfaminsäure wird die Oxidation hingegen stark verlangsamt. Offenbar wirkt salpetrige Säure (oder eines ihrer Reaktionsprodukte) als Katalysator der Oxidation. Der geschilderte Effekt ist für die Abtrennung des Cers von den anderen Lanthanoiden bedeutsam.

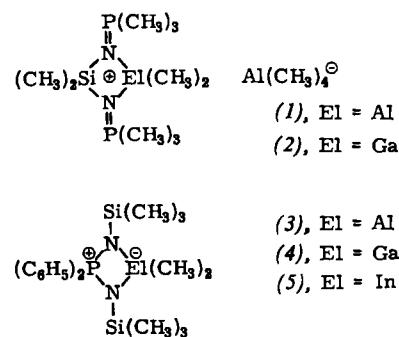
Ein Fließschema für die Isolierung der Transplutoniumelemente Americium und Curium aus den hochradioaktiven Abfall-Lösungen des Purex-Prozesses wurde von *G. Koch* (Karlsruhe) ausgearbeitet. Americium, Curium und die Spaltprodukt-Lanthanoiden werden von HDEHP aus der durch Citrat komplexierten wäßrigen Phase extrahiert. Zur Trennung des Americiums und Curiums von den Lanthanoiden dient die selektive Rückextraktion der Actinoiden mit einer wäßrigen Lösung, die 1 M an Milchsäure und 0,05 M an Natrium-diäthylentriaminpentaacetat ist und auf pH ≈ 3 eingestellt wurde. Das Fließschema wurde mit schwach aktiven Lösungen getestet und gab gute Dekontaminationsfaktoren von Lanthanoiden, Zirkonium/Niob, Ruthenium und Eisen. Kinetische Experimente zeigten, daß bei mehreren Elementen die Extraktionskinetik die entscheidende Rolle für den Reinigungseffekt spielt. So sollte z. B. Eisen^{III} aufgrund der Gleichgewichts-Verteilungskoeffizienten die Actinoiden begleiten, aber da sowohl die Extraktion als auch die Rückextraktion des Eisens langsame Vorgänge sind, wird im Gegenstromprozeß eine gute Trennung erzielt.

Die Extraktion von Lanthanoiden als Tartrat- und Malonatkomplexe durch langkettige primäre Amine studierte *D. Kuiper* (Delft, Niederlande). Wein- und Malonsäure (H₂L) selbst werden durch das Amin (A) als (AH)₂L bei niedrigen und (AH)HL bei hohen Säurekonzentrationen extrahiert. Der Verteilungskoeffizient von Lanthanoiden steigt mit zunehmender (AH)₂L-Konzentration und sinkt bei Gegenwart von (AH)HL. Für die extrahierten Lanthanoidkomplexe wurde durch eine Reihe von Experimenten übereinstimmend die Zusammensetzung (AH)₅LnL₄ gefunden. [VB 187]

RUNDSCHEAUS

Neue viergliedrige anorganische Ringsysteme beschreiben *H. Schmidbaur*, *W. Wolfsberger*, *K. Schwirten* und *H.-H. Pickel*. Aus Bis(trialkylphosphoranylidienamino)dialkylsilanen und Trialkaluminium oder -gallium konnten Salze wie (1) bzw. (2) erhalten werden. Mit Trimethylindium entstand dagegen nur ein offenkettiges Produkt. Bei Konkurrenzexperimenten

verbindungen von Al, Ga und In konnten die Zwitterionen (3)–(5) dargestellt werden. (1)–(5) sind farblose, extrem wasser- und sauerstoffempfindliche Substanzen. (1) und (2) zersetzen sich ohne zu schmelzen, (3)–(5) bei 114–116 °C, 78–80 °C bzw. 62–65 °C. / Chem. Ber. 102, 556, 564 (1969) / –Kr. [Rd 986]



– Umsetzung der Si-Verbindung mit der Al- und der Ga-Verbindung – bildete sich nur (1). Aus Trimethylsilylamino-trimethylsilylimino-diphenylphosphoran und den Trimethyl-

6,7,8,9-Tetrahydro-5H-benzo[*d*]silepine (1), eine neue Verbindungsklasse, synthetisierten *L. Birkofér* und *E. Krämer*. 7,7-Disubstituierte Verbindungen dieser Reihe wurden durch Umsetzung der Grignard-Verbindung aus 1,2-Bis(β-bromäthyl)benzol mit disubstituierten Dichlorsilanen erhalten.



Die Bromierung des 7,7-Dimethyl-Derivats mit *N*-Bromsuccinimid gab unter Aufspaltung des Heterorings 1,2-Divinylbenzol, während die Reduktion des 7,7-Dichlor-Derivats mit LiAlH₄ den Stammkörper (1), R = H, lieferte (K_p = 104 °C/12 Torr, F_p = 9–10 °C). / Chem. Ber. 102, 427 (1969) / –Ma. [Rd 970]