

idon)^[2] und Hydrochinon/*p*-Methylaminophenol (Metol)^[3] an einer stationären Silberscheibenelektrode in phosphat-, borat- oder carbonatgepufferter Lösung im pH-Bereich zwischen 8 und 11,3 mit und ohne Zusatz von Sulfit studiert. Die Strom-Spannungs-Kurven wurden mit einem Radiometer-PO4-Polarographen bei 400 mV/min von negativen zu positiven Potentialen und zurück registriert.

Phenidon erweist sich auch in Gegenwart von SO_3^{2-} als nahezu reversibles Redoxsystem mit einem Umsatz von einem Elektron je Molekül. Hydrochinon wird irreversibel oxidiert. Seine Überspannung ist von der Elektrodenvorbehandlung abhängig; sie nimmt mit dem pH-Wert ab und erhöht sich beträchtlich in Gegenwart von Sulfit und/oder Gelatine (bis zu 200 mV). Schon bei Zusatz kleiner Mengen (1 %) Phenidon zu Hydrochinon wird die Überspannung verringert; dadurch nimmt die Stufenhöhe zu, bis sich das Hydrochinon mit wachsendem Phenidonanteil fast reversibel verhält. Dabei tritt auch bei kleinsten Konzentrationen an Phenidon niemals eine kinetische Stufe des Phenidons auf: Eine Regeneration des Phenidons durch Hydrochinon in homogener Phase läßt sich daher als Ursache der Reaktionsbeschleunigung ausschließen. Die katalytische Wirkung des Zusatzes muß also durch einen Heterogenprozeß, z. B. über eine spezifische Adsorption hervorgerufen werden, wobei Phenidon als Elektronenüberträger wirkt. Metol verhält sich ähnlich wie Phenidon.

Eine Beschleunigung der Entwicklung mit Phenidon durch Zusatz von Hydrochinon ist durch einen solchen Prozeß nicht zu deuten. In diesem Fall ist zu berücksichtigen, daß Phenidon ein Elektron, Hydrochinon in Gegenwart von Sulfit hingegen vier Elektronen je Molekül umsetzen kann, so daß bei Verwendung äquimolarer Gemische auch hier eine Beschleunigung beobachtet werden muß.

Eingegangen am 2. Januar 1969 [Z 957]

[*] Dr. M. Brezina

Institut für Polarographie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag (ČSSR)
z. Zt. Universität Erlangen-Nürnberg (Humboldt-Stipendiat)
Prof. Dr. W. Jaenicke und cand. chem. H. Raithele
Institut für Physikalische Chemie I der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Schuhstraße 19

[1] Vgl. W. Jaenicke, Photogr. Sci. Engng. 6, 185 (1962); W. E. Lee u. T. H. James, ibid. 6, 32 (1962).

[2] G. F. van Veelen, Photogr. Sci. Engng. 13, 9 (1969).

[3] J. F. Willems u. G. F. van Veelen, Photogr. Sci. Engng. 6, 49 (1962).

Siebenwertiges Plutonium

Von C. Keller und H. Seiffert^[*]

Nachdem vor kurzem von Krot und Gel'man^[1] durch Oxidation von Np^{VI} mit Ozon in alkalischer Lösung siebenwertiges Neptunium wahrscheinlich gemacht und später durch Verwendung anderer Oxidationsmittel gesichert werden konnte^[2], gelang uns die Darstellung von Li_5NpO_6 , der ersten kristallinen Verbindung mit Np^{VII} ^[3]. Ähnliche Untersuchungen ergaben auch Anzeichen für die Existenz von Plutonium mit der Oxidationszahl $> +6$ ^[3]. Nunmehr konnten wir Pentalithium-plutonium(vii)-hexoxid, Li_5PuO_6 , in reiner Form erhalten.

Darstellung von Li_5PuO_6 : Eine feinpulverisierte Mischung von Li_2O und PuO_2 (ca. 3:1; ein Überschuß an Li_2O hat sich als notwendig erwiesen) wird im gereinigten Sauerstoffstrom langsam ($\approx 6^\circ\text{C}/\text{min}$) auf $430 \pm 10^\circ\text{C}$ erhitzt und solange

bei dieser Temperatur (ca. 2 Std.) belassen, bis keine Gewichtszunahme mehr festzustellen ist (zur Messung vgl.^[4]). Typischer Ansatz: 83,51 mg Li_2O + 252,46 mg PuO_2 (Li:Pu = 5,95:1) – Δm bei 430°C (ca. 2 Std., $p(\text{O}_2) = 1 \text{ atm}$): $22,40 \pm 0,1 \text{ mg}$; daraus berechnet sich eine Wertigkeit des Plutoniums von $6,98 \pm 0,02$.

Das Röntgendiagramm des grünlich-schwarzen Li_5PuO_6 läßt sich hexagonal indizieren mit den Gitterkonstanten $a = 5,19 \pm 0,02 \text{ \AA}$ und $c = 14,48 \pm 0,02 \text{ \AA}$ (Raumgruppe $R\bar{3}$ (?), d_{hkl} für $\text{Li}_5^{239}\text{PuO}_6 = 3,53 \text{ g/cm}^3$). Li_5PuO_6 ist isotyp mit den formelgleichen Verbindungen von Np^{VII} ^[3], Tc^{VII} ^[5] und Re^{VII} ^[6]. Wahrscheinlich gleiche Kristallstruktur haben auch die ternären Oxide $\text{Li}_6\text{M}^{\text{VII}}\text{O}_6$, $\text{Li}_7\text{M}^{\text{VI}}\text{O}_6$ und $\text{Li}_8\text{M}^{\text{IV}}\text{O}_6$ wie zuerst Scholder^[7] feststellte. Plutonium ist allerdings das erste Element, bei dem alle vier Verbindungstypen auftreten^[8–10]. Daher ist es nicht überraschend, daß an partiell oxidierten Proben mit einer mittleren Pu-Oxidationszahl zwischen +6 und +7 nur eine Phase, d. h. ein Mischkristall von Li_6PuO_6 mit Li_5PuO_6 , beobachtet wird (vgl.^[8,9]). Eine genaue Kristallstrukturbestimmung des Verbindungstyps Li_xMO_6 wurde von Trömel und Hauck an Li_8SnO_6 durchgeführt^[11].

Da sowohl Re^{VII} als auch Tc^{VII} ternäre Oxide mit anderen Alkali- und Erdalkalimetallen bilden, sollten auch entsprechende Verbindungen des siebenwertigen Plutoniums darstellbar sein. Dies ergibt sich qualitativ z. B. daraus, daß das Reaktionsprodukt der Umsetzung $\text{Na}_2\text{O}_2 + \text{PuO}_2 + \text{O}_2$ ($\approx 400^\circ\text{C}$) bei Auflösung in Wasser das für Pu^{VII} typische Absorptionsspektrum zeigt.

Li_5PuO_6 löst sich in Wasser und LiOH-Lösungen mit grüner Farbe. Diese Lösungen sind nicht beständig, sie gehen innerhalb 2–3 min quantitativ in gelbe Lösungen von Pu^{VI} über, und zwar um so schneller, je niedriger die LiOH-Konzentration ist. Aus qualitativen Beobachtungen^[8] ist zu schließen, daß Pu^{VII} in verdünnter LiOH-Lösung zwei Absorptionsbanden bei 400–410 nm bzw. bei 620–630 nm zuzuordnen sind. Eine Oxidation $\text{Pu}^{\text{VI}} \rightarrow \text{Pu}^{\text{VII}}$ in LiOH-Lösung ist durch Zugabe von $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ in der Wärme möglich. Pu^{VII} ist wie Np^{VII} nur in alkalischer Lösung beständig; beim Ansäuern findet sofort Reduktion zu Pu^{VI} statt.

Eingegangen am 20. Dezember 1968 [Z 956]

[*] Doz. Dr. C. Keller und H. Seiffert

Lehrstuhl bzw. Institut für Radiochemie
Universität und Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] N. N. Krot u. A. D. Gel'man, Doklady Akad. Nauk. SSSR 177, 124 (1967); s. auch Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-tr-251 (1968).

[2] V. I. Spicyn, N. N. Krot, M. P. Mefod'eva u. A. D. Gel'man, Doklady Akad. Nauk SSSR 181, 128 (1968); s. auch Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-tr-278 (1968).

[3] C. Keller u. H. Seiffert, Inorg. nuclear Chem. Letters 5, 51 (1969).

[4] C. Keller, Advances Chem. Ser. 71, 228 (1967).

[5] C. Keller u. B. Kanellakopoulos, J. inorg. nuclear Chem. 27, 787 (1965).

[6] R. Scholder u. K. L. Huppert, Z. anorg. allg. Chem. 334, 209 (1964).

[7] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).

[8] C. Keller u. L. Koch, Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-196 (1964); L. Koch, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1964.

[9] C. Keller, L. Koch u. K. H. Walter, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1205 (1965).

[10] C. Keller u. K. H. Walter, Ber. Kernforschungszentrum Karlsruhe KFK-280 (1965); K. H. Walter, Dissertation, Technische Hochschule Karlsruhe 1965.

[11] M. Trömel u. J. Hauck, Z. Naturforsch. 23b, 110 (1968).