

Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker 1969

Vom 15.—20. September 1969 fand in Hamburg die Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker statt. Im vorliegenden Bericht sind die Referate von Diskussions- und Fachgruppenvorträgen zusammengestellt, sofern die Arbeiten noch nicht veröffentlicht oder zur Veröffentlichung eingereicht wurden. Die Referate sind alphabetisch nach den Namen der Vortragenden geordnet.

Aus den Vorträgen:

Effektive Ladung und spezifischer Energieverlust von Spaltfragmenten in metallischen Absorbern

Von H. Albrecht (Votr.) und H. Münzel[*]

Für die Benutzung eines Schwerionen-Beschleunigers ist es wichtig, den Energieverlust und die effektive Ladung schwerer Ionen in Abhängigkeit von ihrer Energie und Masse zu kennen. Um für den Bereich der atomaren Masseneinheiten von 100–150 experimentelle Daten zu ermitteln, wurden mit Spaltfragmenten dE/dx-Messungen an dünnen Aluminium-, Silber- und Goldfolien durchgeführt. Als Spaltquelle dient ein ^{252}Cf -Präparat. Durch Verwendung von zwei Halbleiterzählern in 180°-Geometrie war es möglich, sowohl die Masse als auch die Energie der Spaltprodukte zu bestimmen. Der spezifische Energieverlust ließ sich dann durch Vergleich von Messungen mit und ohne Absorber berechnen.

Darüber hinaus wurde versucht, die effektive Ladung der Fragmente zu ermitteln und eine Aussage über Umladungsprozesse im Absorbermaterial zu erhalten. Dazu wurde mit ortsempfindlichen Detektoren die Ablenkung der Spaltprodukte in einem Magnetfeld von 10000 Oersted gemessen.

[*] Dipl.-Phys. H. Albrecht und Dr. H. Münzel
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947

Einfluß von Fremdatomen auf Bildung und Struktur von Bormodifikationen und borreichen Boriden

Von E. Amberger (Votr.) und K. Ploog[*]

Bei der Pyrolyse von reinsten Borhalogeniden (BCl_3 , BBr_3) an heißen (900–1300 °C) Substratoberflächen (Ta, SiC, BN) in einer Wasserstoffatmosphäre erhielten wir in reproduzierbarer Synthese einkristallines α -rhomboedrisches Bor, ein kristallines II-tetragonales Bor, mikrokristallines β -rhomboedrisches Bor und kompakte, glasige Abscheidungen von amorphem Bor. Mit der Aufklärung der noch unbekannten, sehr komplizierten Struktur des erstmals einkristallin dargestellten II-tetragonalen Bors (Raumgruppe P4_12_2 ; $a = 10.12$; $c = 14.14$ Å; $d = 2.36$ g/cm 3), das in mikrokristalliner Form seit 1959 bekannt ist, sind wir zur Zeit beschäftigt.

Werden bei Bedingungen, unter denen ausschließlich II-tetragonales Bor gebildet wird, zusätzlich noch geringe Mengen Fremdgase (z.B. CH_4 , CHBr_3 , CJ_4 , N_2) zugeführt, so bildet sich statt des II-tetragonalen Bors die bekannte Struktur des I-tetragonalen Bors. Die Fremdatome C und N werden in das Gitter eingebaut. Die I-tetragonale Struktur [theoretische Formel von „I-tetragonalem Bor“: $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2$] wurde bei folgenden, erstmals synthetisierten borreichen Boriden gefunden: $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{C}_2$, $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{C}$ und $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2\text{N}_2$.

In fremdatome-freiem Milieu bildet sich bei 900 bis 1300 °C niemals das I-tetragonale Bor. Es ist also sehr zweifelhaft, ob das reine „I-tetragonale Bor, $(\text{B}_{12})_4\text{B}_2$ “, darstellbar ist. Jeden-

falls ist die Zugabe von Fremdgasen zur Borhalogenid-Wasserstoff-Mischung eine einfache und sichere Methode zur reproduzierbaren Synthese des I-tetragonalen Gitters.

[*] Dr. E. Amberger und Dipl.-Chem. K. Ploog
Institut für Anorganische Chemie der Universität
8 München 2, Meiserstraße 1

Kernresonanzspektroskopische Untersuchung der Komplexbildung bei der Extraktion von Uran und Plutonium mit Organophosphorverbindungen

Von R. v. Ammon[*]

Die Reinigung der Kernbrennstoffe Uran und Plutonium geschieht häufig durch Solventextraktion mit Organophosphorverbindungen. Einige der dabei auftretenden Komplexe gleichgewichte wurden NMR-spektroskopisch untersucht. Drei Kernarten in der Nähe des Komplexbildungszentrums, der Phosphorylgruppe der Organophosphorverbindung, kommen hierfür in Frage: die α - CH_2 -Protonen des Alkylrestes, das Wasserstoffbrückenproton und das Phosphoratom. Extraktionsmittel sind Tri-n-butylphosphat (TBP) und Tri-n-octylphosphinoxid (TOPO) in einem inerten Verdünnungsmittel. Neben Uranylнитrat und Plutonium(IV)-nitrat werden HNO_3 und H_2O extrahiert.

HNO_3 . Die ^1H -Resonanz bestätigt das Vorliegen der Verbindung $\text{TBP} \cdot \text{HNO}_3$ oder $\text{TOPO} \cdot \text{HNO}_3$. Die ^{31}P -Resonanz in Verbindung mit der ^1H -Resonanz gibt darüber hinaus Aufschluß über die Art der Bindung eines zweiten Moleküls HNO_3 an das 1:1-Addukt: beim TBP wird es über Wasserstoffbrücken an die Nitrat-Sauerstoffatome, beim basischeren TOPO werden dagegen beide HNO_3 -Moleküle an die Phosphorylgruppe gebunden.

Uranylнитrat $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2]$. Aus der starken Verschiebung des Signals der schnell austauschenden HNO_3 - und H_2O -Protonen nach niedrigerer Feldstärke ergibt sich, daß bei geringen Urangelhalten in der organischen Phase Wasser koordinativ direkt an der Uranylgruppe gebunden wird, höchstwahrscheinlich im Komplex $\text{TBP} \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ oder $\text{TOPO} \cdot \text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Erst bei höheren Urankonzentrationen bildet sich $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TBP}$ bzw. $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2 \cdot 2\text{TOPO}$.

Pu(IV)-nitrat $[\text{Pu}(\text{NO}_3)_4]$. Pu^{IV} versucht infolge seines Paramagnetismus eine Pseudokontakt-Verschiebung der α - CH_2 -Protonen nach hoher Feldstärke. Daraus läßt sich qualitativ ableiten, daß die Hauptsymmetrieachse des Komplexes $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{TBP}$ nicht durch die vom Zentralatom und den TBP-Liganden gebildete Ebene gehen kann, sondern daß eine zweizählige Drehachse senkrecht dazu vorliegen muß.

Die NMR-Spektroskopie erweist sich somit als wertvolles Hilfsmittel zur Untersuchung derartiger Komplexreaktionen, auch wenn die Zentralatome der Komplexe paramagnetisch sind.

[*] Dr. R. v. Ammon
Institut für Heiße Chemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe, Postfach 947

Studien zum Reaktionsablauf einer Chloraminoxidation von Hydroxyprolin

Von W. Arneith[*]

Zur Bestimmung des Hydroxyprolins werden hauptsächlich zwei Methoden verwendet, die sich prinzipiell nur durch das Oxidationsmittel unterscheiden, mit dem Hydroxyprolin zu

einem mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd anfärbbaren Chromogen oxidiert wird. In einem Fall benutzt man verdünntes Wasserstoffperoxid, im anderen eine gepufferte Chloraminlösung. Während der Ablauf der Peroxidoxidation von Hydroxyprolin geklärt ist, hat man bisher noch keine Kenntnis über die Vorgänge während einer Chloraminoxidation.

Beide Reaktionen scheinen sich jedoch zu unterscheiden: Bei der Peroxid-Methode muß man das überschüssige Oxidationsmittel vor der Farbentwicklung durch Erhitzen vollständig entfernen. Beim Chloramin soll dies nach der Vorschrift durch Ansäuern des Reaktionsgemisches erreicht werden. Wir fanden jedoch, daß das Chloramin auch nach dem Ansäuern noch fast völlig unverändert vorliegt und demnach die Bestimmung nicht stören kann. Bei einer Chloraminoxidation können also nicht die gleichen Bedingungen wie während einer Peroxidoxidation herrschen. Bestätigt wird dies auch durch die Beobachtung, daß schon durch Oxidation weniger µg Hydroxyprolin mit Peroxid wasserdampf-flüchtige, mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd anfärbbare Produkte entstehen, während man bei einer Chloraminoxidation etwa die hundertfache Menge Hydroxyprolin braucht, um das gleiche Resultat zu erhalten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Nachweis von Pyrrol, dem Endprodukt der Peroxidoxidation, mit einer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung. Oxidiert man Hydroxyprolin mit Peroxid, so genügen schon wenige µg, um nach der Wasserdampfdestillation eine milchige Trübung in der HgCl₂-Vorlage hervorzurufen, während bei einer Chloraminoxidation dafür mehr als die zwanzigfache Menge Hydroxyprolin eingesetzt werden muß. Nach der Oxidation mit Chloramin lassen sich dünn-schichtchromatographisch einige Oxidationsprodukte nachweisen, von denen jedoch keines mit der bei der Peroxidoxidation gebildeten, aus der Reaktionslösung leicht isolierbaren Pyrrolcarbonsäure identisch ist.

Aus den bisherigen Versuchen kann man schließen, daß die Chloraminoxidation von Hydroxyprolin anders als die Peroxidoxidation verläuft.

[*] Dr. W. Arneth
Bundesanstalt für Fleischforschung,
Institut für Chemie und Physik
865 Kulmbach, Blaich 4

Radiochemische Untersuchungen der Hochenergiekernspaltung des Tantals

Von B. Neidhart, R. U. Trabitzsch und K. Bächmann (Vortr.)^[*]

Tantal wurde mit hochenergetischen Protonen (19 GeV und 600 MeV) beschossen und Wirkungsquerschnitte (σ) sowie Reichweiten (R) von Lanthanoiden, Rb, Sr, Y und Zr mit radiochemischen Methoden bestimmt. Aus den Wirkungsquerschnitten wurden Massenausbeutekurven konstruiert. Bei 600 MeV liegen die σ -Werte der Produkte mit atomaren Masseneinheiten (Dalton) von 82–88 bei ≈ 0.5 mb, während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte auf etwa 6 mb ansteigen. Im Bereich der Lanthanoiden beobachtet man für 600 MeV einen steilen Anstieg der σ -Werte von ≈ 0.4 mb bis 70 mb mit steigender Massenzahl, während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte bis zu atomaren Masseneinheiten von 165 mit ≈ 18 mb annähernd konstant bleiben und erst oberhalb dieser Massenzahl ansteigen.

Eingehend untersucht wurde die Verteilung der Rb-Isotope; dabei zeigte sich, daß bevorzugt neutronenarme Produkte entstehen. Das Maximum dieser Verteilungskurve liegt bei ≈ 83 Dalton für 600 MeV und bei ≈ 82.5 Dalton für 19 GeV.

Ein Vergleich der Reichweiten von Rb-Isotopen bei 600 MeV ($R \approx 8$ mg/cm²) und 19 GeV ($R \approx 3$ mg/cm²) ergibt, daß bei der niedrigen Protonenenergie die Produkte eine doppelt so große Reichweite wie bei der hohen Protonenenergie ha-

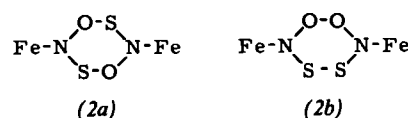
ben. Bei den Lanthanoiden liegen die Reichweiten niedriger als bei Rubidium und sind wesentlich weniger energieabhängig.

[*] Dipl.-Ing. B. Neidhart, Dipl.-Ing. R. U. Trabitzsch und Dr. K. Bächmann
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

Über die Struktur des Reaktionsproduktes von [Fe(CN)₅NO]²⁻ mit S²⁻-Ionen

Von E. J. Baran (Vortr.) und A. Müller^[*]

Obwohl die Reaktion zwischen Pentacyanonitrosylferrat(2-) und Sulfid-Ionen („Gmelin-Reaktion“) allgemein als wichtige Nachweisreaktion auf Schwefel bekannt ist, gibt es keine eindeutigen Beweise für die Struktur des rotviolettten Reaktionsproduktes, dessen Anion fast durchweg als Pentacyanomonothionitferrat(II)-Ion [Fe(CN)₅NOS]⁴⁻ (1) formuliert wird. Wir haben uns mit spektroskopischen Untersuchungen des Festkörpers, der bei der Reaktion im Methanol entsteht, beschäftigt. Die mit Modellrechnungen unter Annahme sinnvoller Kraftkonstanten für (1) erhaltenen Frequenzen sind jedoch mit dem gemessenen Schwingungsspektrum nicht vereinbar. Dieses Spektrum deutet darauf hin, daß es sich beim Reaktionsprodukt wahrscheinlich um eine dimere Verbindung Na₈[Fe(CN)₅NCS]₂ · 4 H₂O (2) handelt. Die Frage, ob dabei die Gruppierung (2a) oder (2b)



vorliegt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Auch frühere kinetische Messungen können mit einer Dimerisierung vereinbart werden.

(2) ist analysenrein und röntgenamorph. Das IR-Spektrum zeigt folgende Hauptabsorptionsbanden (in cm⁻¹): 3400 = $\nu(\text{OH})$, 1620 = $\delta(\text{HOH})$, 2050 = $\nu(\text{CN})$, 672 und 655 = $\delta(\text{CN})$, 435 = $\nu(\text{FeC})$, 1140, 1005, 962 und 575 = Ring-schwingungen(?). Aufgrund des Mössbauer-Spektrums der ⁵⁷Fe-Kerne konnte das Vorliegen von zwei oder mehr nichtäquivalenten Eisenatomen ausgeschlossen werden. Das Spektrum ähnelt erwartungsgemäß dem des Na₄[Fe(CN)₅NO₂] (3). Hieraus folgt, daß die π -Rückbindungsstärke $\text{Fe} \xrightarrow{\sigma} \text{L}$ in (2) und (3) annähernd gleich sein sollte.

Das Elektronenspektrum des Festkörpers zeigt eine starke Bande bei 580 nm, die für die charakteristische Farbe verantwortlich ist, und zwei schwächere bei 390 und 305 nm. Da das Elektronenspektrum der wäßrigen Lösung mit dem des Festkörpers nicht identisch ist, liegt möglicherweise in Lösung eine andere Spezies vor.

Bei der Reaktion von [Fe(CN)₅NO]²⁻ mit anderen schwefelhaltigen Verbindungen (z.B. Thioacetamid und Thioharnstoff) treten sehr ähnliche Farbreaktionen wie bei der „Gmelin-Reaktion“ auf. Die spektroskopische Untersuchung der festen Reaktionsprodukte ergab jedoch, daß keine verwandten Verbindungen entstehen.

[*] Dr. E. J. Baran (Alexander-v.-Humboldt-Stipendiat) und Doz. Dr. A. Müller
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

Ligandenrückstoß in Hexahalogeno-Komplexen von Re^{IV} und Rh^{III} und die Gewinnung von praktisch trägerfreiem ³⁶Cl

Von R. Bell (Vortr.) und G. Stöcklin^[*]

An kristallinen Komplexverbindungen des Typs K₂[ReX₆] und K₃[RhCl₆] wurden die chemischen Folgen von (n, γ)- und (n, 2n)-Prozessen am Halogen-Liganden (X = F, Cl, Br,