

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