

Das Zwischenprodukt kann man nachweisen, wenn man die Reaktion unter Ausschluß von Sauerstoff untersucht. Auch hier erhält man eine dünne, vom darunterliegenden Siliciumnitrid scharf getrennte glasige Schicht mit gleichmäßiger Phosphorkonzentration, wie Tracerversuche mit ^{32}P ergaben. Die Phosphorkonzentration dieser Schichten ist wesentlich höher als im ersten Fall. Die IR-Absorption im NaCl-Bereich zeigt, daß das Glas ebenfalls Siliciumdioxid und Phosphor-pentoxid enthält. Einen Hinweis auf das Zwischenprodukt gibt der intensive Phosphingeruch bei der chemischen Abtragung. Es muß Siliciumphosphid entstanden sein,



das sich über seine Absorptionsbande bei 475 cm^{-1} nachweisen läßt.

Bei Anwesenheit von Sauerstoff hängt die Schichtdicke des Siliciumnitrids, das in Phosphorglas umgewandelt wird, linear von der Zeit ab. Dies weist darauf hin, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt wahrscheinlich kein diffusionsbestimmter Vorgang innerhalb der Phosphorglasschicht ist.

[*] Dr. I. Fränz und Dr. W. Langheinrich
AEG-Telefunken
79 Ulm, Postfach 830

Protactinium-, Zirkonium- und Niob-Sorption an Silicagelen und Vycor-Glas aus salzsaurer Lösung[**]

Von M. Laser[*]

Die Hochtemperaturchlorierung von bestrahlten keramischen Uran-Thorium-Brutelementen führt bei anschließender fraktionierender Kondensation der Chloride zu einer Uran-Fraktion, die alles Protactinium und erhebliche Mengen Zirkonium, Niob, Ruthenium, Molybdän, Tellur und andere Spaltprodukte enthält. Die Feinreinigung dieser Fraktion soll durch Solvent-Extraktion der Lösung der Chloride erfolgen (Chlorinex-Prozeß). Vorher aber muß das Protactinium abgetrennt werden. Dies gelingt durch eine Sorption an Silicagel oder Vycor-Glas, einem zu 96,3% aus SiO_2 bestehenden Spezialglas.

Das Protactinium wird aus salzsaurer Lösung (optimal: 4 M) an Kieselgel und Vycor-Glas zum überwiegenden Anteil sorbiert. Änderungen der Säurekonzentration haben nur wenig Einfluß. Ca. 1–3% des Protactiniums liegt in einer nicht sorbierbaren Form vor. Dieser Prozentsatz läßt sich kaum noch durch Änderung der Säurekonzentration oder der Temperatur beeinflussen.

Der Sorptionsmechanismus ist noch nicht bekannt. Es ist aber wahrscheinlich, daß sich mindestens zwei Bindungsarten überlagern, da bei einer Elution mit Oxalsäure nur ein Teil des sorbierten Protactiniums desorbiert werden kann.

Die Sorption von Niob steigt mit steigender Säurekonzentration steil an und verläuft damit gleichsinnig wie die Ausfällung von hydratisiertem Niobpentoxid durch starke Säure.

Beim Zirkonium sinkt dagegen die Sorption mit steigender HCl-Konzentration und erreicht bei ca. 6 M Salzsäure einen konstanten Wert.

Eine gemeinsame Abtrennung des Protactiniums, Zirkoniums und Niobs, die zu einer starken Reduktion des Strahlenpegels bei der folgenden Solvent-Extraktion führen würde, ist technisch recht schwierig, da die optimalen Sorptionsbedingungen für Zirkonium und Niob außerordentlich verschieden sind. Trotzdem gelang bei einem einfachen Durchlauf die Sorption von mehr als 90% der Zirkonium-Niob-Aktivität.

Die untersuchten Silicagele und das Vycor-Glas unterscheiden sich nur geringfügig in ihrem Sorptionsverhalten. Die Unterschiede können im wesentlichen auf die verschiedene Oberfläche der Produkte zurückgeführt werden.

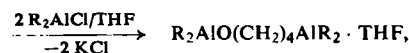
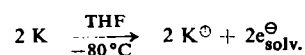
[*] Dr. M. Laser
Institut für Chemische Technologie
der Kernforschungsanlage
517 Jülich, Postfach 365

[**] Diese Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung unterstützt.

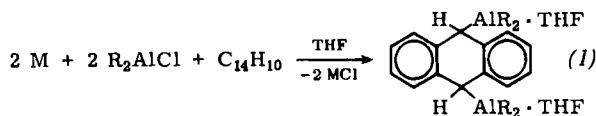
Vergleiche zwischen Organometall-Komplexen des Aluminiums und denen einiger Übergangsmetalle

Von H. Lehmkuhl (Vortr.) und J. Čuljковиć[*]

Kalium reagiert mit Dialkylaluminiumchlorid in THF bei -80°C nach

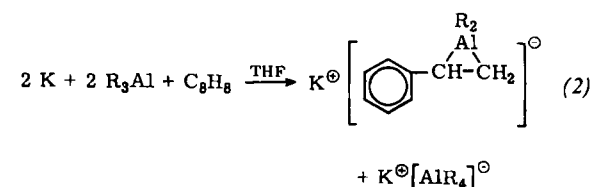


während bei $+20$ und bei $+60^\circ\text{C}$ unter Ausscheidung von Aluminium ein Trialkylaluminium-Tetrahydrofuran-Addukt entsteht. Bei Gegenwart von Benzol, Naphthalin^[1] oder Anthracen unterbleiben THF-Spaltung und Al-Bildung; stattdessen erhält man die Dihydroarendiyl-bis(dialkylaluminium)-Tetrahydrofuran-Addukte, z. B. (1).

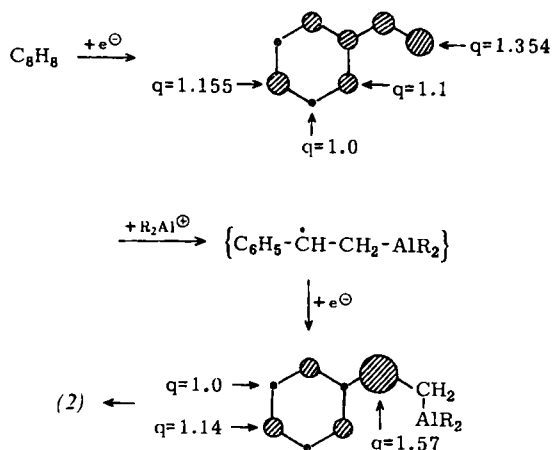


M = Na, K, mit Benzol nur M = K; R = CH_3 , C_2H_5

Die analogen Reaktionen mit Trialkylaluminium führen zu äquimolaren Mischungen von Alkalimetall-tetraalkylaluminaten und Alkalimetall-dialkyldihydroarendiyl-aluminaten^[2]. Die Stabilität der Komplexe steigt mit zunehmender Elektronenaffinität des aromatischen Kohlenwasserstoffs. Olefine mit ähnlich niedrigem Reduktionspotential (Styrol, Stilben), 1,3-Diolefine (Butadien^[3], Isopren, Myrcen, 1,3-Cyclooctadien) sowie elektronenaffine Alkine (Tolan) können mit Alkalimetall und Trialkylaluminium zu Verbindungen wie (2) reagieren.



Reaktionsverlauf und -produkte lassen sich anhand der HMO-Modelle der Ausgangskohlenwasserstoffe und ihrer Anionen für alle bisher untersuchten Systeme einheitlich deuten: zunächst bildet sich das Kohlenwasserstoffanion, dann addiert sich ein Dialkylaluminiumkation aus dem elektrolitischen Dissoziationsgleichgewicht^[4] an die Stelle höchster Ladungsordnung. Dadurch entsteht ein neues Rumpf- π -elektronensystem mit höherer Elektronenaffinität, das rasch ein Elektron von weiterem Alkalimetall übernimmt; das neue Carbeniatanion geht durch Bildung einer Al-C-Bindung in ein Aluminat-ion über. Anhand der HMO-Ladungsordnungen q ergibt sich z. B. für die Reaktion des Styrols folgendes Bild:



Organometall-Komplexe von Übergangsmetall wurden in allen Fällen zum Vergleich herangezogen.

[*] Dr. H. Lehmkuhl und Dr. J. Čuljko
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
433 Mülheim/Ruhr, Kaiser-Wilhelm-Platz 1

[1] H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 77, 623 (1965); Angew. Chem. internat. Edit. 4, 600 (1965).

[2] H. Lehmkuhl, Liebigs Ann. Chem. 719, 20 (1968).

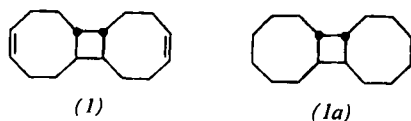
[3] H. Lehmkuhl, Angew. Chem. 78, 675 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 663 (1966).

[4] E. Bonitz, Chem. Ber. 88, 742 (1955); H. Lehmkuhl u. H. D. Kobs, Liebigs Ann. Chem. 719, 11 (1968).

Die thermische Dimerisierung von *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien

Von J. Leitich [*]

Racemisches *cis,trans*-1,5-Cyclooctadien dimerisiert bei Raumtemperatur im Dunkeln durch Zusammentritt zweier *trans*-Doppelbindungen zu einem Cyclobutanring. Hierbei entstehen drei Stereoisomere: *trans-trans* (*syn*) (1), *trans-cis* (2) und *trans-trans* (*anti*) (3) im Mengenverhältnis von ca. 10 : 4 : 1.



In (1) und (3) sind die *trans*-Konfigurationen der reagierenden Zentren erhalten, in (2) ist eine Inversion eingetreten. Die zweifach invertierten Isomere entstehen nicht (Nachweisgrenze 0.1%); die einzigen Nebenprodukte sind ca. 3% *cis,cis*-1,5-Cyclooctadien und wechselnde Mengen Polymere. Bildungsgeschwindigkeit und Mengenverhältnis der Dimeren sind unabhängig von Licht und katalytischen Einflüssen sowie nahezu unabhängig vom Lösungsmittel ($k_{\text{Cyclohexan}}/k_{\text{Dimethylformamid}} = 2.1$), das Mengenverhältnis ist zudem kaum temperaturabhängig. Kinetische Parameter [für (1), in DMF zwischen 30 und 50°C]: Reaktionsordnung: 2; $\Delta H^\ddagger = 17.0 \pm 1.0$ kcal/mol; $\Delta S^\ddagger = -31 \pm 3$ cal.

(R)-(-)-*cis,trans*-1,5-Cyclooctadien bildet dagegen (+)-(2) und (+)-(3) im Mengenverhältnis von 1 : 2.9 und kein (1).

Auch rac. *trans*-Cycloocten bildet bei 150°C neben Polymeren und Isomeren in kleiner Menge die analogen gesättigten Dimeren (1a), (2a) und (3a) im Verhältnis 2 : 6 : 1.

Die Frage, ob für einen an einen viergliedrigen Ring kondensierten achthgliedrigen Ring die *trans*- oder die *cis*-Verknüpfung energetisch stabiler ist, wurde ferner anhand der Gleichgewichtslagen im Cyclobutan- und im Benzocyclobutensystem untersucht. Beim gesättigten achthgliedrigen Ring ist der

Energieunterschied gering: $c_c^{\text{äqu.}}/c_t^{\text{äqu.}} = 1$ bzw. 3; beim 5-*cis*-ungesättigten achthgliedrigen Ring ist die *trans*-Anordnung klar bevorzugt ($c_t^{\text{äqu.}}/c_c^{\text{äqu.}} > 100$).

Die genannten Befunde erlauben folgende Rückschlüsse auf den Reaktionsverlauf: Die Dimerisierung beginnt in allen Fällen mit der Knüpfung einer Bindung unter Bildung eines biradikalartigen Zwischenzustands (geschwindigkeitsbestimmender Schritt). Danach schließt sich die zweite Bindung unter Retention der Konfigurationen beider Zentren rasch genug, daß Inversion daneben nur dann zum Zuge kommen kann, wenn sie zu einem energetisch günstigeren Endprodukt führt [(2a)] oder wenn die reagierende Doppelbindung stärker verdreht ist [Bildung von (2)]. Es zeigt sich hierbei eine spezifische Begünstigung der Mono-inversion, die stereo-elektronischen Ursprungs sein muß. Da dies für eine konzentrierte Vierringbildung aus den Woodward-Hoffmann-Regeln vorhergesagt wird, bedeutet das Resultat eine gewisse Gültigkeit dieser Regeln auch für diskonzertierte Cycloadditionen.

[*] Dr. J. Leitich

Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36

Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in unterschiedlichen Konzentrationsverhältnissen mit verschiedenen voltammetrischen Methoden

Von B. Lendermann (Votr.), H. Monien und H. Specker [*]

Die Bestimmung von Spurenelementen mit voltammetrischen Methoden wird durch die Anwesenheit anderer elektroaktiver Ionen beeinflusst. Die zulässigen Überschußkonzentrationen an Begleitelementen hängen entscheidend vom elektrochemischen Verhalten sowohl der Spur als auch des Überschußelements und schließlich von der angewendeten voltammetrischen Methode ab.

Bei der Bestimmung von Kupfer, Blei und Cadmium in den Systemen Cu–Pb, Pb–Cd und Pb–Cd–Cu wird gezeigt, bei welchen Konzentrationsverhältnissen eins der Elemente in Gegenwart der anderen noch bestimmbar ist, ohne daß das Meßsignal beeinflusst wird, und wo die Bestimmungsgrenze für steigende Überschußkonzentrationen liegt. Die Messungen wurden mit einem konventionellen Gleichstrom-Polarographen, mit einem Kathodenstrahl-Polarographen nach Davis und inversvoltammetrisch am hängenden Quecksilbertropfen sowie an der Kohlepaste-Elektrode ausgeführt. Die Gegenüberstellung der Ergebnisse erlaubt es abzuschätzen, welche Meßmethode für das diskutierte Analysenproblem am geeignetsten ist.

[*] Dipl.-Chem. B. Lendermann, Dr. H. Monien und Prof. Dr. H. Specker

Institut für Spektrochemie und angewandte Spektroskopie
46 Dortmund, Bunsen-Kirchhoff-Straße 11

Die Reinigung von kontaminierten Abgasen bei der Verbrennung von bestrahlten HTGR-Graphitkernbrennelementen

Von M. F. Lepold [*]

Zur Entfernung des Graphitballastes geht dem Aufarbeiten von HTGR-Kernbrennelementen ein Verbrennungsaufschluß bei ca. 1000°C voraus. Das Verbrennungsabgas besteht aus etwa 65–75 Vol.-% CO₂, 15–25 Vol.-% CO, 5–10 Vol.-% O₂ und enthält alle bei der Verbrennung flüchtigen Spaltprodukte. Es wird zunächst durch Metallsinterfilter und Glasfaserfilter vorgereinigt und dann an einem Katalysator in ein zu mehr als 99.7 Vol.-% aus CO₂ bestehendes Gas umgewandelt. Hierbei wird die im Unterschuß vorhandene Komponente, CO oder O₂, jeweils vor dem Katalysator zugepeist.