

## Untersuchungen einer unerwünschten Reaktion bei Experimenten zu chemischen Eigenschaften von Rutherfordium mit dem SISAK-System

G. Langrock<sup>1</sup>, K. Saalwächter<sup>2</sup>, E. Strub<sup>1</sup>, J.V. Kratz<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Institut für Kernchemie, Universität Mainz

<sup>2</sup>Max-Planck-Institut für Polymerforschung, Mainz

Im Rahmen von Experimenten zur Chemie des Rutherfordiums mit Hilfe des SISAK-Systems [1] kam es zu Störungen, die mehrmals eine Unterbrechung des Experiments zur Folge hatte. Im Anschluss an die Extraktion mit DBP/Toluol aus 6 M HNO<sub>3</sub> und einem Waschschriff mit 1 M HNO<sub>3</sub> wurde eine Lösung des Szintillators Dimethyl-POPOP (Abb.1) in Methylnaphthalin/Toluol in das System eingespeist. Dabei verfärbte sich die Lösung gelb bzw. es fiel ein gelber Feststoff aus und verstopfte die Kapillaren. Zur Aufklärung der Natur der entstehenden Spezies wurden die im folgenden beschriebenen Untersuchungen durchgeführt.

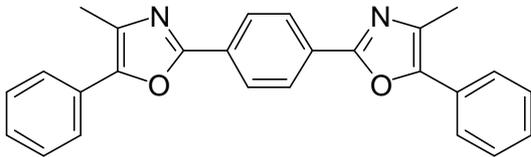


Abbildung 1: Dimethyl-POPOP

Bei Untersuchungen mit Hilfe der UV/VIS-Spektroskopie lässt sich verfolgen, dass mit konzentrierter HNO<sub>3</sub> bzw. HCl aus einer Lösung von Dimethyl-POPOP in Toluol gelbe Feststoffe ausgefällt werden, jedoch nicht in Gegenwart von n-Trioctylamin (TOA). Gibt man TOA jedoch erst nach dem Ausfällen zu, so löst sich der mit HCl gebildete Niederschlag unter Rückbildung des Szintillators, während das HNO<sub>3</sub>-Addukt unverändert bestehen bleibt. Letzteres ist mit TOA auch in einer Reihe anderer gängiger Lösungsmittel nicht wieder in Lösung zu bringen.

Eine Elementaranalyse des HNO<sub>3</sub>-Adduktes lässt lediglich eine relativ starke Zunahme des Gehalts an Stickstoff und Sauerstoff in der entstandenen Verbindung erkennen (Tab. 1).

	C	H	N	O
HNO <sub>3</sub> -Addukt	48.24 %	4.26 %	12.25 %	35.25 %
Dimethyl-POPOP	78.45 %	5.74 %	7.0 %	8.81 %

Tabelle 1: Elementaranalyse von Dimethyl-POPOP und dem HNO<sub>3</sub>-Addukt

Das IR-Spektrum des HNO<sub>3</sub>-Adduktes zeigt Banden, die auf Nitrogruppen bzw. Nitrationen sowie auf Alkohole hindeuten.

Die <sup>13</sup>C-NMR-Spektren zeigen eine Veränderung der chemischen Verschiebungen der dem Sauerstoff benachbarten Sauerstoffatome. Die zahlreichen Aromatensignale lassen sich dagegen nicht hinreichend auflösen (Abb. 2).

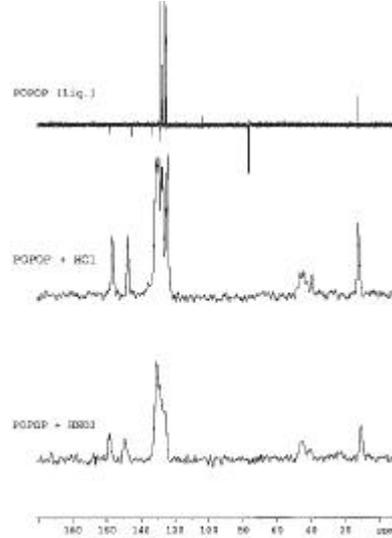


Abbildung 2: <sup>13</sup>C-NMR-Spektren von Dimethyl-POPOP und den Säureaddukten

Im <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum des HNO<sub>3</sub>-Adduktes taucht ein Signal bei ca. 16 ppm auf. Üblicherweise findet man in diesem Bereich Signale, die von Keto-Enol-Tautomerien herrühren.

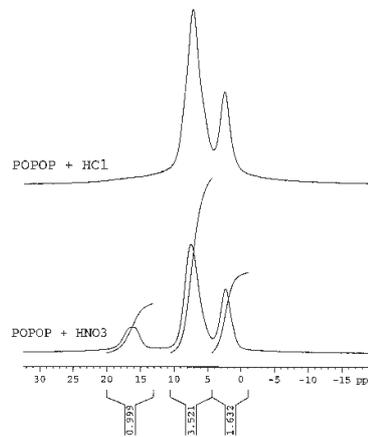


Abbildung 3: <sup>1</sup>H-NMR-Festkörperspektrum

Diese Ergebnisse deuten darauf hin, dass sich im HNO<sub>3</sub>-Addukt H-Brücken am Sauerstoff ausgebildet haben und möglicherweise ein Salz entstanden ist.

Die Untersuchungen wurden nicht weiter fortgeführt, da das SISAK-System mittlerweile modifiziert wurde. Im Waschschriff wird nun 2 M NaNO<sub>3</sub>-Lösung verwendet und der Szintillatorlösung TOA zugesetzt.

[1] K. Eberhardt et al., Institut für Kernchemie, Universität Mainz, Jahresbericht 1997, S. 7