

## Zur Festkörperchemie der Neptuniumoxide

Von C. Keller<sup>[\*]</sup>

Durch Festkörperreaktion oder Hydrothermalsynthese lassen sich zahlreiche ternäre Oxide und Oxidphasen des vier-, fünf- und sechswertigen Neptuniums darstellen. Die Verbindungen des vierwertigen Neptuniums entsprechen dabei weitgehend den analogen Oxometallaten der übrigen vierwertigen Actiniden.

Typische Vertreter sind  $\text{BaNpO}_3$  (kubischer Perowskittyp),  $\text{NpP}_2\text{O}_7$  (kubischer  $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ -Typ),  $\text{NpTi}_2\text{O}_6$  (monokliner Brannerittyp),  $\alpha\text{-NpSiO}_4$  (tetragonale Zirkonstruktur),  $\text{Np}_{0,25}\text{NbO}_3$  (tetragonaler Perowskitfehlstellentyp) und  $\text{NpNb}_3\text{O}_{10}$  (hexagonale  $\text{UTa}_3\text{O}_{10,67}$ -Struktur). Während  $\text{NpO}_2$  in Sauerstoff bei hoher Temperatur nicht weiter oxidiert werden kann, erhält man in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalioxiden Verbindungen des fünf- und sechswertigen Neptuniums wie  $\text{Li}_3\text{NpO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{NpO}_4$  mit  $\text{Np(V)}$  und  $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha + \beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ ,  $\alpha + \beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ ,  $\text{CaNpO}_4$  oder  $\text{Ba}_3\text{NpO}_6$  mit  $\text{Np(VI)}$ . Sie entsprechen weitgehend den formelgleichen Verbindungen des Urans, sind aber thermisch weniger stabil.

$\text{NpO}_2$  bildet unter inerten und oxidierenden Bedingungen mit Seltenerd-Oxiden (SE-Oxiden) ausgedehnte Oxidphasen. In diesen Phasen treten zwei definierte ternäre Oxide auf:  $(\text{Np}_{0,5}^{\text{V}}, \text{SE}_{0,5}^{\text{III}})\text{O}_2$  mit Fluoritstruktur und statistischer Verteilung der Metallionen sowie  $\text{NpO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$  mit hexagonaler  $\text{UO}_3 \cdot 6\text{SEO}_{1,5}$ -Struktur. Im Gegensatz zur Uranverbindung existiert die 1:6-Np(VI)-SE-Verbindung nur als stöchiometrische Verbindung. Während die Löslichkeit von  $\text{SEO}_{1,5}$  (Lu, Tm, Ho) in  $\text{NpO}_{2+x}$  zwischen 1100–1700 °C bis 60 Mol-% betragen kann, lösen sich maximal 2–3 Mol-%  $\text{NpO}_{2+x}$  in  $\text{SEO}_{1,5}$ .

[\*] Priv.-Doz. Dr. C. Keller  
Lehrstuhl und Institut für Radiochemie, Universität  
Karlsruhe, und Kernforschungszentrum  
75 Karlsruhe

## Nachweis innermolekularer Beweglichkeit in chinoiden Systemen durch NMR-Spektroskopie

Von H. Kessler<sup>[\*]</sup>

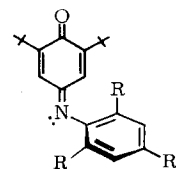
Die Isomerisierung an CC- und CN-Doppelbindungen in chinoiden Systemen der Art (1)–(3) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

Die Chinonmethide (1a)–(1d) zeigen bis 180 °C keine Temperaturabhängigkeit ihrer Kernresonanzspektren. Die freie Aktivierungsenthalpie der *cis-trans*-Isomerisierung ist demnach  $> 26$  kcal/mol. Für das *o,p*-Diphenochinon (2) läßt sich aus der Koaleszenz der Signale für die chinoiden Protonen  $\text{H}_A$  und  $\text{H}_B$  bei 155 °C ( $\Delta\nu_{AB} = 44$  Hz) eine freie Ak-

tivierungsenthalpie (für  $A \rightleftharpoons B$ ) von 21 kcal/mol abschätzen. Es wird ein biradikalischer Übergangszustand C angenommen.

Die Isomerisierung um die CN-Doppelbindung erfordert für (3a) mehr als 23 kcal/mol; für (3b) ist  $\Delta G^\ddagger = 17,1$  kcal/mol bei 44 °C und für (3c) je nach Substitution 18–23 kcal/mol.

Bei Variation der Substituenten R und R' in (3c) wird mit zunehmender Größe von R der  $\Delta G^\ddagger$ -Wert bei 100 °C kleiner.



(3c), X = 2,6-R-4-R'-C<sub>6</sub>H<sub>2</sub>

R = R'	H	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	t-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub>
$\Delta G^\ddagger$ 100 °C [kcal/mol]	21,7	20,1	20,0	19,8	18,6

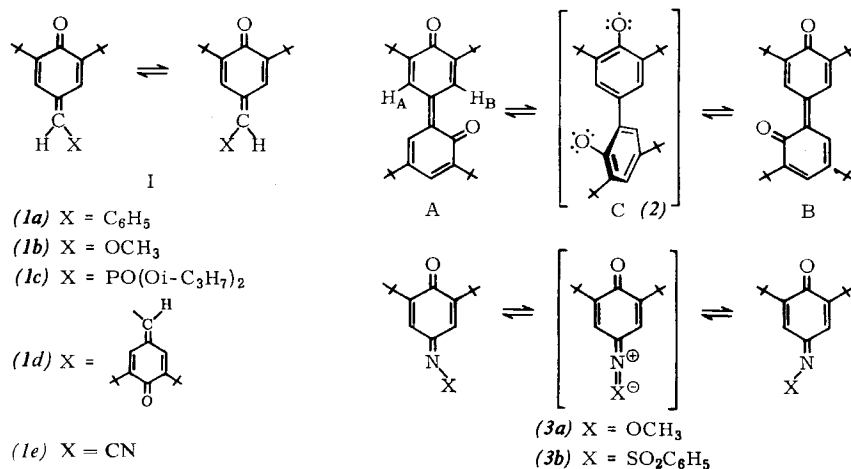
Der elektronische Einfluß der Substituenten läßt einen umgekehrten Gang erwarten. Dies wurde durch systematische Variation von R' in Verbindungen des Typs (3c) (R = H) gezeigt. Die NMR-spektroskopisch bestimmten Isomerisierungsgeschwindigkeiten lassen sich mit den Hammettschen  $\sigma_p$ -Werten korrelieren ( $\rho = +1,5 \pm 0,3$  bei 100 °C). Die Isomerisierung wird also durch elektronenabstoßende Substituenten erschwert. Die Reaktionserleichterung bei Vergrößerung des Substituenten R in (3c) ist daher auf sterische Effekte zurückzuführen. Daraus läßt sich ableiten, daß die Isomerisierung in Chinonanilen nicht durch Rotation um die CN-Bindung, sondern durch Inversion (Umklappen in der Bindungsebene am Stickstoff) verläuft.

[\*] Dr. H. Kessler  
Chemisches Institut der Universität  
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33

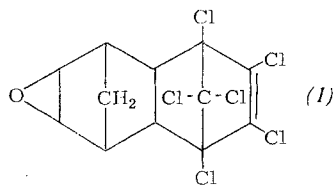
## Über den Metabolismus von Endrin, Dihydroheptachlor und Heptachlor

Von W. Klein (Vortr.), F. Korte, N. Poonavalla, I. Weisgerber, R. Kaul, W. Müller und A. Djirsarai<sup>[\*]</sup>

Endrin (1): Versuche mit Ratten. Nach oraler oder intravenöser Applikation von 16–200  $\mu\text{g}$  [<sup>14</sup>C]-Endrin/kg Körpergewicht an männliche und weibliche Ratten beträgt die biologische Halbwertszeit des Insektizids 3 bis 6 Tage. Bei täglicher oraler Verabreichung von 8  $\mu\text{g}$  [<sup>14</sup>C]-Endrin/Ratte ist nach



ca. 6 Tagen die Sättigungsstufe der Speicherung erreicht. Im Körper der Versuchstiere wird das Insektizid selbst, hauptsächlich im Fettgewebe, gespeichert.



Nach Verfütterung von [ $^{14}\text{C}$ ]-Endrin passieren etwa 25 % der am ersten Tag ausgeschiedenen Mengen den Verdauungstrakt unverändert, während danach sowie nach intravenöser Injektion ausschließlich zwei hydrophile Metaboliten, hauptsächlich in den Faeces, ausgeschieden werden. Der Hauptmetabolit ist chromatographisch identisch mit dem Keto-Umlagerungsprodukt von Endrin.

Versuche mit Moskitolarven (*Aedes aegypti*): Bis zu 80 % der applizierten [ $^{14}\text{C}$ ]-Endrin-Dosis sind als hydrophile Metaboliten nachgewiesen worden. In der ersten Stunde nach Aussetzung der Larven werden bis zu 20 % der Insektizidmenge umgewandelt. Erhöhung der Insektizidkonzentration in der Nährlösung auf das Zehnfache ergibt eine Beschleunigung des Metabolismus um ca. 10 %.

Pflanzenversuche: Vier Wochen nach Behandlung von Kohlpflanzen mit [ $^{14}\text{C}$ ]-Endrin werden je nach den Lebensbedingungen der Pflanzen 5 bis 25 % der eingesetzten Radioaktivität gemessen. Etwa 40 % der eingesetzten Mengen verdampfen von der Oberfläche der Pflanzen, und 35 bis 55 % werden durch Transpiration ausgeschieden. Auf der Oberfläche der Blätter wird bei der Aufarbeitung fast ausschließlich Endrin nachgewiesen, während die Blätter 7 % der gemessenen Radioaktivität als Metaboliten enthalten – die Stengel 26 %, die Wurzel 40 % und die Erde 51 %. Für die gesamte gemessene Aktivität besteht ein Konzentrationsgefälle von den Blättern zur Wurzel. Durch Blindversuche ist nachgewiesen, daß die Umwandlungsprodukte Stoffwechselprodukte der lebenden Pflanze sind.

Versuche mit *Aspergillus flavus*: 170 g Pilzmycel metabolisieren in 3 Wochen 22 % einer Dosis von 55  $\mu\text{g}$  Endrin.

$\beta$ -Dihydroheptachlor: Von Pilzen (*Asp. flavus*, *Penicillium urticae* und Bodenmikroorganismen) wird das Insektizid innerhalb von 15 Tagen zu ca. 5 % umgewandelt.

Heptachlor: Nach intravenöser Injektion in Ratten und Kaninchen wird [ $^{14}\text{C}$ ]-Heptachlor quantitativ in zwei Metaboliten umgewandelt, in das *exo*-Epoxid und in eine Substanz, die chromatographisch identisch ist mit dem 5-*exo*-Hydroxy-3,4-*exo*-epoxy-derivat von Heptachlor.

[\*] Dr. W. Klein, Prof. Dr. F. Korte, Dr. N. Poonavalla, Dr. I. Weisgerber, Pharm. Chem. R. Kaul, Dipl.-Chem. W. Müller und cand. rer. nat. A. Djirsarai Organisch-Chemisches Institut der Universität 53 Bonn, Meckenheimer Allee 168

## Über die photochemische Bildung von Titanperoxid

Von H. Knoll (Vortr.) und U. Kühnhold[\*]

Sehr reines, durch Hydrolyse von  $\text{Ti}(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4$  hergestelltes  $\text{TiO}_2\text{-aq}$  verfärbt sich nach der Rekristallisation zu Anatas (durch Tempern unterhalb 450 °C) bei Belichtung mit UV-Licht der Wellenlänge 365 nm irreversibel gelb. Besonders lichtempfindlich sind zwischen 110 und 150 °C im Bombenrohr hergestellte Präparate oder bei 40 °C rekristallisierte Anatas-Brookit-Gemische (ca. 60 % Brookit). Anatas, der Anionen wie  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  enthält, sowie reiner, gut kristallisierter Anatas und Rutil sind unempfindlich. Verfärbte Präparate absorbieren im langwelligen Teil der Absorptionskante des  $\text{TiO}_2\text{-aq}$ . Die Messung der diffusen Reflexion gegen das unbelichtete  $\text{TiO}_2\text{-aq}$  als Standard ergibt

eine Bande mit dem Maximum bei 395–405 nm, ähnlich der von Acido-Titanperoxid-Komplexen in Lösung.

Im Tensiudiometer läßt sich die Aufnahme von Sauerstoff bei der Photoreaktion nachweisen. Aus dem positiven Ergebnis der Riesenfeld-Liebhaufsky-Probe wird auf dessen peroxidische Bindung geschlossen. Die Bildung der farbigen Verbindung ist an die Gegenwart von leicht beweglichem Oberflächenwasser gebunden. Durch Abpumpen (25 °C) weitgehend vom adsorbierten Wasser befreite Präparate verfärben sich bei Belichtung nur noch wenig. Nach der Wiederbewässerung erscheint die Absorptionsbande bei Belichtung in der ursprünglichen Intensität.

Zwischen 150 und 30 Torr  $\text{pO}_2$  (Gebiet der Peroxidbildung) besteht keine Abhängigkeit vom  $\text{pO}_2$ . Nach Abgabe des adsorbierten Wassers wird zwischen 30 und 10 Torr starke Photosorption von Sauerstoff beobachtet. Bei 4 Torr setzt sprunghaft Photolyse unter Druckanstieg und Blaufärbung des  $\text{TiO}_2$  ein. Die Abhängigkeit der Photoreaktion von der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts wird durch monochromatische Belichtung zwischen 280 und 500 nm bestimmt. Maximal ist die Verfärbung bei  $\lambda = 360\text{--}370$  nm. Nach kürzeren Wellenlängen nimmt die Intensität allmählich ab. Zwischen 370 und 420 nm (langwellige Wirkungsgrenze) folgt die Abnahme dem Verlauf der Absorptionskante des unbelichteten  $\text{TiO}_2\text{-aq}$ . Durch graphische Differentiation (in 5 nm-Schritten) wird im wirksamen Bereich der Absorptionskante nur ein Wendepunkt bei 380 nm gefunden.

Aus dem Ergebnis der Untersuchung wird auf die Bildung einer der  $\text{H}_4[\text{TiO}_3\text{-O}_2\text{-aq}]$  ähnlichen Oberflächenverbindung geschlossen. Die Zeitabhängigkeit der Reaktion läßt sich durch die Differentialgleichung für Reaktionen 2. Ordnung beschreiben, mit  $k = 2,3 \cdot 10^{-4}$  (25 °C). Angaben über die einzelnen Reaktionsschritte sind noch nicht möglich. Anhaltspunkte für die Anregung der wirksamen Elektronen aus Volumen-Fehlstellen haben sich nicht ergeben. Die Absorptionskante kann daher zunächst nur als Valenzband-Leitungsband-Übergang der Elektronen im Anatas gedeutet werden. Die photochemische Aktivität wird dann allein durch den Oberflächenzustand des Titandioxids bestimmt. Die Blockierung der Peroxidbildung durch Anionen weist auf eine mögliche Beteiligung von Oberflächen-OH an der photochemischen Reaktion hin.

[\*] Dr. H. Knoll und U. Kühnhold  
Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität  
1 Berlin 33, Fabekstraße 34/36

## Präparative, kinetische und energetische Untersuchung photosensibilisierter Prozesse bei tiefen Temperaturen

Von E. Koch[\*]

Photosensibilisierte Prozesse sind in einigen Lösungsmitteln noch bei  $-150^\circ\text{C}$  möglich. So verlaufen  $\text{O}_2$ -Übertragungen auf zahlreiche Diene und Olefine in verdünnter Lösung diffusionsbestimmt und folgen zwischen  $+30$  und  $-130^\circ\text{C}$  bei ausreichender Sauerstoffversorgung einem einfachen kinetischen Schema, in dem zwei Konkurrenzprozesse und ein vorgelagerter Diffusionsschritt zu berücksichtigen sind. Die Auswertung der  $\text{O}_2$ -Aufnahme-Kurven aus zahlreichen Versuchen mit mehreren Akzeptoren, Sensibilisatoren (Rose bengale, Tetrachlorfluorescein, Eosin, Tetrachloreosin, Methylenblau, Hämatoporphyrin, Binaphthylenthiofen) und Lösungsmitteln bei mehreren Temperaturen gestattet die Absolutberechnung von Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten und Aktivierungsenergien. Da sich eine starke Abhängigkeit dieser Werte vom Sensibilisator zeigt, dürfte nicht angeregter Sauerstoff, sondern dessen Addukt an den Sensibilisator mit dem Akzeptor reagieren. Dieses hat je nach Sensibilisator in Methanol maximale Lebensdauern von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8}$  sec.

Der Verlauf der photosensibilisierten  $\text{O}_2$ -Übertragungen konnte auch thermochemisch in einem speziell entwickelten „Photocalorimeter“ verfolgt werden. Während der Bestrahlung wurde die auftretende Wärmemenge durch ein Peltier-