

Zur Festkörperchemie der Neptuniumoxide

Von C. Keller^[*]

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 BaNpO_3 (kubischer Perowskittyp), NpP_2O_7 (kubischer $\alpha\text{-ThP}_2\text{O}_7$ -Typ), NpTi_2O_6 (monokliner Brannerittyp), $\alpha\text{-NpSiO}_4$ (tetragonale Zirkonstruktur), $\text{Np}_{0,25}\text{NbO}_3$ (tetragonaler Perowskitfehlstellenentyp) und $\text{NpNb}_3\text{O}_{10}$ (hexagonale $\text{UTa}_3\text{O}_{10,67}$ -Struktur). Während NpO_2 in Sauerstoff bei hoher Temperatur nicht weiter oxidiert werden kann, erhält man in Gegenwart von Alkali- und Erdalkalioxyden Verbindungen des fünf- und sechswertigen Neptuniums wie Li_3NpO_4 und Na_3NpO_4 mit Np(v) und $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$, $\alpha + \beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$, $\alpha + \beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$, CaNpO_4 oder Ba_3NpO_6 mit Np(vi). Sie entsprechen weitgehend den formelgleichen Verbindungen des Urans, sind aber thermisch weniger stabil.

NpO_2 bildet unter inerten und oxidierenden Bedingungen mit Seltenerd-Oxiden (SE-Oxiden) ausgedehnte Oxidphasen. In diesen Phasen treten zwei definierte ternäre Oxide auf: $(\text{Np}_{0,5}^{\text{V}}, \text{SE}_{0,5}^{\text{II}})\text{O}_2$ 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 NpO_{2+x} zwischen 1100–1700 °C bis 60 Mol-% betragen kann, lösen sich maximal 2–3 Mol-% 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^[*]

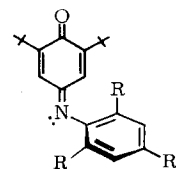
Die Isomerisierung an CC- und CN-Doppelbindungen in chinoiden Systemen der Art (1)–(3) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

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 H_A und 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 ΔG^\ddagger -Wert bei 100 °C kleiner.



(3c), X = 2,6-R-4-R'-C₆H₂

R = R'	H	CH ₃	C ₂ H ₅	i-C ₃ H ₇	t-C ₄ H ₉
ΔG^\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 σ_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^[*]

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

