

## 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 Neptuniuns wie  $\text{Li}_3\text{NpO}_4$  und  $\text{Na}_3\text{NpO}_4$  mit Np(v) und  $\text{Na}_2\text{Np}_2\text{O}_7$ ,  $\alpha + \beta\text{-Na}_2\text{NpO}_4$ ,  $\alpha + \beta\text{-Na}_4\text{NpO}_5$ ,  $\text{CaNpO}_4$  oder  $\text{Ba}_3\text{NpO}_6$  mit 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  $\text{SEO}_{1,5}$  ( $\text{Lu}, \text{Tm}, \text{Ho}$ ) 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 [\*]

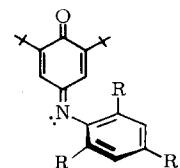
Die Isomerisierung an CC- und CN-Doppelbindungen in chinoiden Systemen der Art (1)–(3) wurde NMR-spektroskopisch untersucht.

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<sub>A</sub> und H<sub>B</sub> bei 155 °C ( $\Delta\nu_{AB} = 44$  Hz) eine freie Aktivierungsenthalpie von 26,2 ± 0,5 kcal/mol bestimmen.

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>
$\Delta G \neq 100 \text{ } ^\circ\text{C}$ [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  $100^\circ C$ ). Die Isomerisierung wird also durch elektronenabstörende 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 Chinonanilinen 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. Djurszajai* [\*\*]

**Endrin (1):** Versuche mit Ratten. Nach oraler oder intravenöser Applikation von 16–200 µg [<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 µg [<sup>14</sup>C]-Endrin/Ratte ist nach

