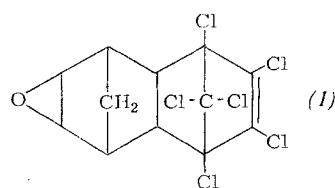


ca. 6 Tagen die Sättigungsstufe der Speicherung erreicht. Im Körper der Versuchstiere wird das Insektizid selbst, hauptsächlich im Fettgewebe, gespeichert.



Nach Verfütterung von [¹⁴C]-Endrin passieren etwa 25 % der am ersten Tag ausgeschiedenen Mengen den Verdauungs- trakt 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 [¹⁴C]-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 Nährösung auf das Zehnfache ergibt eine Beschleunigung des Metabolismus um ca. 10 %.

Pflanzenversuche: Vier Wochen nach Behandlung von Kohlpflanzen mit [¹⁴C]-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 µg Endrin.

β -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 [¹⁴C]-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 Ti(C₂H₅O)₄ hergestelltes TiO₂·aq verfärbt sich nach der Rekristallisation zu Anatas (durch Temperi 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 Cl[⊖], F[⊖], SO₄^{2⊖}, PO₄^{3⊖} enthält, sowie reiner, gut kristallisierter Anatas und Rutile sind unempfindlich. Verfärbte Präparate absorbieren im langwelligeren Teil der Absorptionskante des TiO₂·aq. Die Messung der diffusen Reflexion gegen das unbelichtete TiO₂·aq als Standard ergibt

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

Im Tensieudiometer läßt sich die Aufnahme von Sauerstoff bei der Photoreaktion nachweisen. Aus dem positiven Ergebnis der Riesenfeld-Liebhafsky-Probe wird auf dessen peroxydische 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 verfärbten sich bei Belichtung nur noch wenig. Nach der Wiederbewässerung erscheint die Absorptionsbande bei Belichtung in der ursprünglichen Intensität.

Zwischen 150 und 30 Torr pO₂ (Gebiet der Peroxidbildung) besteht keine Abhängigkeit vom pO₂. 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 TiO₂ ein. Die Abhängigkeit der Photoreaktion von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichts wird durch monochromatische Belichtung zwischen 280 und 500 nm bestimmt. Maximal ist die Verfärbung bei λ = 360–370 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 TiO₂·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 H₄[TiO₃·O₂·aq] ähnlichen Oberflächenverbindung geschlossen. Die Zeitabhängigkeit der Reaktion läßt sich durch die Differentialgleichung für Reaktionen 2. Ordnung beschreiben, mit k = 2,3·10⁻⁴ (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, Fabeckstraße 34/36

Präparative, kinetische und energetische Untersuchung photosensibilisierter Prozesse bei tiefen Temperaturen

Von E. Koch[*]

Photosensibilisierte Prozesse sind in einigen Lösungsmitteln noch bei -150 °C möglich. So verlaufen O₂-Übertragungen auf zahlreiche Diene und Olefine in verdünnter Lösung diffusionsbestimmt und folgen zwischen +30 und -130 °C bei ausreichender Sauerstoffversorgung einem einfachen kinetischen Schema, in dem zwei Konkurrenzprozesse und ein vorgelagerter Diffusionsschritt zu berücksichtigen sind. Die Auswertung der O₂-Aufnahmekurven aus zahlreichen Versuchen mit mehreren Akzeptoren, Sensibilisatoren (Rose Bengal, Tetrachlorfluorescein, Eosin, Tetrachloreosin, Methylenblau, Hämatoporphyrin, Binaphthylenthiophen) 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 O₂-Übertragungen konnte auch thermisch in einem speziell entwickelten „Photocalorimeter“ verfolgt werden. Während der Bestrahlung wurde die auftretende Wärmemenge durch ein Peltier-

Element bei +20 °C exakt kompensiert. Aus der gerade nötigen Peltier-Kälteleistung ergab sich, daß die Entstehung der Peroxide aus Furan, 2-Methylfuran, α -Terpinen, Cyclohexadien und Trimethyläthylen mit 30–70 kcal/mol exotherm ist.

In vielen Fällen sind die entstehenden Peroxide instabil und nur durch Aufarbeitung bei tiefen Temperaturen vorübergehend zu isolieren; so bei Furan und vielen substituierten Furancyclen, Dimethylfulven und Cyclopentadien. Aus Furan selbst werden oberhalb –40 °C Maleinaldehydsäurepseudoster, aus substituierten Furancyclen in alkoholischen Lösungsmitteln zum Teil 2-Alkoxy-5-hydroperoxy-dihydrofurane gebildet. Solche Umwandlungen lassen sich besonders einfach durch Differential-Thermoanalyse verfolgen. Bei noch nicht näher untersuchten photochemischen Systemen kann diese Methode wertvolle Vorinformationen über die Beständigkeit der bei tiefen Temperaturen erhaltenen Primärprodukte liefern. In Verbindung mit einer Untersuchung im Photocalorimeter sind daher die Bildungswärmen der Primärprodukte auf zwei Wegen experimentell zugänglich: 1. Aus der Bildungswärme der Ausgangsprodukte und der bei der Bestrahlung freiwerdenden Energie und 2. aus der Bildungswärme der Endprodukte und der bei der Zersetzung der Primärprodukte freiwerdenden Energie.

Für das unterhalb –80 °C beständige ozonidartige Epidioxyfuran ergibt sich nach beiden Methoden übereinstimmend eine Bildungswärme von ca. –80 kcal/mol.

[*] Dr. E. Koch
Max-Planck-Institut für Kohlenforschung
Abteilung Strahlenchemie
433 Mülheim/Ruhr, Stiftstraße 34–36

Flüssig-Flüssig-Extraktion vier- und sechswertiger Actinidnitrate durch ein langketziges Trialkylmethylammoniumnitrat [1]

Von G. Koch [*]

Auf der Suche nach neuen Extraktionsmitteln für die wäßrige Wiederaufarbeitung abgebrannter Kernbrennstoffe wurde Tricaprylmethylammoniumnitrat (Abkürzung: TCMAN) (Aliquat-336®, Nitratform; „Capryl“ = hauptsächlich n-Octyl und n-Decyl) untersucht. Vierwertige Actinide werden aus salpetersaurer Lösung außerordentlich gut extrahiert. Die Reihenfolge der Extraktion ist Pu(iv)>Np(iv)>U(iv)>Th(iv). Die Verteilungskoeffizienten zeigen zwischen 2 und 4 M wäßriger HNO₃ ein Maximum; die Werte liegen für eine 0,5 M TCMAN-Lösung in Solvesso-100® zwischen 1,7·10⁴ (Pu(iv)) und 4,2·10² (Th(iv)). Sechswertige Actinide werden gut extrahiert; die Verteilungskoeffizienten zeigen bei 6–7 M wäßriger HNO₃ ein Maximum und betragen unter den gleichen Bedingungen wie oben 28 für Pu(vi) bzw. 11 für U(vi).

Die Rückextraktion aus der organischen Phase ist bei sechswertigen Actiniden und Thorium mit verdünnter HNO₃ möglich, während bei Pu(iv) und Np(iv) die Verwendung von Fremdsäuren (z.B. CH₃COOH, H₂SO₄) oder die Überführung in eine nicht extrahierbare Wertigkeitsstufe (Pu(III), Np(V)) erforderlich ist.

Spektroskopische Untersuchungen zeigen, daß die vierwertigen Actinide als Hexanitratokomplexe [M(NO₃)₆]²⁻ und die sechswertigen Actinide als Trinitratokomplexe [MO₂(NO₃)₃]¹⁻ extrahiert werden. Die Nitrationen fungieren als zweizähnige Liganden, so daß die Koordinationszahl der sechswertigen Actinide 8 und der vierwertigen Actinide 12 beträgt. Abweichungen vom „idealnen“ Verhalten bei der Auftragung des Verteilungskoeffizienten gegen die Extraktionsmittelkonzentration können zur Berechnung der Aktivitätskoeffizienten des organischen Extraktionsmittels benutzt werden.

Bei einem Vergleich mit dem Purex-Prozeß (Extraktion von U + Pu durch Tributylphosphat) ergeben sich als Vorteile, daß TCMAN das wertvollere Metall (Pu(iv)) besser extrahiert als das weniger wertvolle (U(vi)) und daß die Trennung U/Pu ohne Anwendung eines Reduktionsmittels möglich ist

(selektive Rückextraktion des Urans durch verdünnte HNO₃). Nachteilig ist das schlechtere hydrodynamische Verhalten von TCMAN-Lösungen, das längere Verweilzeiten im Extraktionsapparat bedingt, die stärkere Tendenz zur Emulsions- und Dreiphasenbildung, die unumgängliche Verwendung (teurer) aromatischer Verdünnungsmittel sowie die stärkere Extraktion des Spaltprodukts Ruthenium. Insgesamt erscheinen die Chancen für einen Ersatz des Purex-Prozesses durch die Extraktion mit quart. Ammoniumnitrat gegenwärtig gering. Bessere Chancen können sich eventuell bei der Neptuniumgewinnung aus Uran-Produktlösungen oder aus hochradioaktiven Abfall-Lösungen eröffnen.

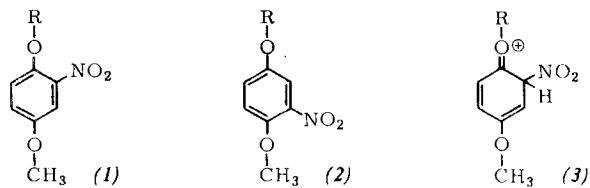
[*] Dr. G. Koch
Gesellschaft für Kernforschung m.b.H.
75 Karlsruhe

[1] Diese Arbeit wurde im Rahmen der Assoziation zwischen der Europäischen Atomgemeinschaft und der Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe, auf dem Gebiet der schnellen Reaktoren durchgeführt.

Über einige Kettenlängeneffekte von Paraffinen

Von F. Korte (Vortr.), H. Schumacher, M. Haag und R. Adatia [*]

Um den Einfluß der Kettenlänge von Paraffinen auf die elektrophile aromatische Substitution festzustellen, wurde die Nitrierung von unsymmetrischen Alkyl-methyl-hydrochinondiäthern untersucht. Bei der Nitrierung entstehen die Isomeren (1) und (2), deren Konzentrationsverhältnis in Abhängigkeit von der Kettenlänge (R = C₁–C₁₆), von Verzweigung



und Substitution der Kette, vom Lösungs- und Nitrierungsmittels, sowie von der Temperatur bestimmt wurde. Das Isomerenverhältnis (1)/(2) verschiebt sich mit steigender Kettenlänge zugunsten des Isomeren (1) ((1)/(2) für R = C₂H₅ = 1,54; für R = n-C₁₆H₃₃ = 1,81).

Die zunächst verwendeten Lösungsmittel mit Wasserstoffbrückenstrukturen wurden durch unpolare Lösungsmittel ersetzt (Eisessig, Sulfolan, n-Hexan) und das Nitrierungsgemisch variiert (HNO₃, NO₂BF₄, CH₃CONO₃). Auch hier hängt das Isomerenverhältnis von der Kettenlänge ab.

Betrachtet man die mesomeren Grenzstrukturen und die Übergangszustände bei der elektrophilen Nitrierung von Alkyl-methyl-hydrochinondiäthern, sollte der resonanzstabilisierte Zustand (3) für den Ablauf der Reaktion entscheidend sein. Wir versuchten, die zunehmende Resonanzstabilisierung der Oxoniumstruktur (3) mit wachsender Kettenlänge zu erklären. Die Änderung des Isomerenverhältnisses pro C-Atom ist am größten beim Übergang vom Dimethyl- zum Methyl-äthyl-hydrochinondiäther. Eine sterische Steuerung der Reaktion ist nicht wahrscheinlich, da sich die Alkylgruppe bei der Rotation jeweils der ortho-Position nähert und die meta-Positionen nicht beeinflusst.

Beim Übergang vom geradkettigen Alkyl- zum Isopropyl- oder zum tert.-Butylderivat sollte sich die sterische Hindernis verstärken – gefunden wird jedoch eine Steigerung der ortho-Substitution mit wachsendem Dipolmoment.

Die IR-Spektren zeigen, daß erst bei sehr langkettigen (C₁₆) Derivaten Rotationshemmungen auftreten. Die Reaktion wird primär offenbar durch die unterschiedliche Polarisierbarkeit der Alkylketten gelenkt. Die elektronische Steuerung der Reaktion zeigt sich besonders bei der Nitrierung von Hydrochinondiäthern mit substituierten Alkylgruppen (Sub-