

einem mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd anfärbbaren Chromogen oxidiert wird. In einem Fall benutzt man verdünntes Wasserstoffperoxid, im anderen eine gepufferte Chloraminlösung. Während der Ablauf der Peroxidoxidation von Hydroxyprolin geklärt ist, hat man bisher noch keine Kenntnis über die Vorgänge während einer Chloraminoxidation.

Beide Reaktionen scheinen sich jedoch zu unterscheiden: Bei der Peroxid-Methode muß man das überschüssige Oxidationsmittel vor der Farbentwicklung durch Erhitzen *vollständig* entfernen. Beim Chloramin soll dies nach der Vorschrift durch Ansäuern des Reaktionsgemisches erreicht werden. Wir fanden jedoch, daß das Chloramin auch nach dem Ansäuern noch fast völlig unverändert vorliegt und demnach die Bestimmung nicht stören kann. Bei einer Chloraminoxidation können also nicht die gleichen Bedingungen wie während einer Peroxidoxidation herrschen. Bestätigt wird dies auch durch die Beobachtung, daß schon durch Oxidation weniger  $\mu\text{g}$  Hydroxyprolin mit Peroxid wasser dampf-flüchtige, mit *p*-Dimethylaminobenzaldehyd anfärbbare Produkte entstehen, während man bei einer Chloraminoxidation etwa die hundertfache Menge Hydroxyprolin braucht, um das gleiche Resultat zu erhalten.

Ähnlich liegen die Verhältnisse auch beim Nachweis von Pyrrol, dem Endprodukt der Peroxidoxidation, mit einer Quecksilber(II)-chlorid-Lösung. Oxidiert man Hydroxyprolin mit Peroxid, so genügen schon wenige  $\mu\text{g}$ , um nach der Wasserdampfdestillation eine milchige Trübung in der  $\text{HgCl}_2$ -Vorlage hervorzurufen, während bei einer Chloraminoxidation dafür mehr als die zwanzigfache Menge Hydroxyprolin eingesetzt werden muß. Nach der Oxidation mit Chloramin lassen sich dünnenschichtchromatographisch einige Oxidationsprodukte nachweisen, von denen jedoch keines mit der bei der Peroxidoxidation gebildeten, aus der Reaktionslösung leicht isolierbaren Pyrrolcarbonsäure identisch ist.

Aus den bisherigen Versuchen kann man schließen, daß die Chloraminoxidation von Hydroxyprolin anders als die Peroxidoxidation verläuft.

[\*] Dr. W. Arneth  
Bundesanstalt für Fleischforschung,  
Institut für Chemie und Physik  
865 Kulmbach, Blaich 4

### Radiochemische Untersuchungen der Hochenergiereaktion des Tantals

Von B. Neidhart, R. U. Trabitzsch und  
K. Bächmann (Vortr.)[\*]

Tantal wurde mit hochenergetischen Protonen (19 GeV und 600 MeV) beschossen und Wirkungsquerschnitte ( $\sigma$ ) sowie Reichweiten ( $R$ ) von Lanthanoiden, Rb, Sr, Y und Zr mit radiochemischen Methoden bestimmt. Aus den Wirkungsquerschnitten wurden Massenausbeutekurven konstruiert. Bei 600 MeV liegen die  $\sigma$ -Werte der Produkte mit atomaren Masseneinheiten (Dalton) von 82–88 bei  $\approx 0.5 \text{ mb}$ , während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte auf etwa 6 mb ansteigen. Im Bereich der Lanthanoiden beobachtet man für 600 MeV einen steilen Anstieg der  $\sigma$ -Werte von  $\approx 0.4 \text{ mb}$  bis 70 mb mit steigender Massenzahl, während bei 19 GeV in diesem Massenbereich die Wirkungsquerschnitte bis zu atomaren Masseneinheiten von 165 mit  $\approx 18 \text{ mb}$  annähernd konstant bleiben und erst oberhalb dieser Massenzahl ansteigen.

Eingehend untersucht wurde die Verteilung der Rb-Isotope; dabei zeigte sich, daß bevorzugt neutronenarme Produkte entstehen. Das Maximum dieser Verteilungskurve liegt bei  $\approx 83$  Dalton für 600 MeV und bei  $\approx 82.5$  Dalton für 19 GeV.

Ein Vergleich der Reichweiten von Rb-Isotopen bei 600 MeV ( $R \approx 8 \text{ mg/cm}^2$ ) und 19 GeV ( $R \approx 3 \text{ mg/cm}^2$ ) ergibt, daß bei der niedrigen Protonenenergie die Produkte eine doppelt so große Reichweite wie bei der hohen Protonenenergie ha-

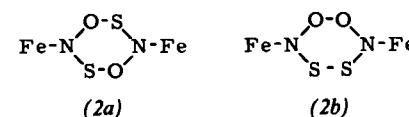
ben. Bei den Lanthanoiden liegen die Reichweiten niedriger als bei Rubidium und sind wesentlich weniger energieabhängig.

[\*] Dipl.-Ing. B. Neidhart, Dipl.-Ing. R. U. Trabitzsch und  
Dr. K. Bächmann  
Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule  
61 Darmstadt, Hochschulstraße 4

### Über die Struktur des Reaktionsproduktes von $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$ mit $\text{S}^{2-}$ -Ionen

Von E. J. Baran (Vortr.) und A. Müller [\*]

Obwohl die Reaktion zwischen Pentacyanonitrosylferrat(2-) und Sulfid-Ionen („Gmelin-Reaktion“) allgemein als wichtige Nachweisreaktion auf Schwefel bekannt ist, gibt es keine eindeutigen Beweise für die Struktur des rotvioletten Reaktionsproduktes, dessen Anion fast durchweg als Pentacyano-monothionitrosylferrat(II)-Ion  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NOS}]^{2-}$  (1) formuliert wird. Wir haben uns mit spektroskopischen Untersuchungen des Festkörpers, der bei der Reaktion im Methanol entsteht, beschäftigt. Die mit Modellrechnungen unter Annahme sinnvoller Kraftkonstanten für (1) erhaltenen Frequenzen sind jedoch mit dem gemessenen Schwingungsspektrum nicht vereinbar. Dieses Spektrum deutet darauf hin, daß es sich beim Reaktionsprodukt wahrscheinlich um eine dimere Verbindung  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NCS}]_2 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$  (2) handelt. Die Frage, ob dabei die Gruppierung (2a) oder (2b)



vorliegt, kann nicht eindeutig beantwortet werden. Auch frühere kinetische Messungen können mit einer Dimerisierung vereinbart werden.

(2) ist analysenrein und röntgenamorph. Das IR-Spektrum zeigt folgende Hauptabsorptionsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ):  $3400 = \nu(\text{OH})$ ,  $1620 = \delta(\text{HOH})$ ,  $2050 = \nu(\text{CN})$ ,  $672$  und  $655 = \delta(\text{CN})$ ,  $435 = \nu(\text{FeC})$ ,  $1140$ ,  $1005$ ,  $962$  und  $575 =$  Ringschwingungen(?). Aufgrund des Mössbauer-Spektrums der  $^{57}\text{Fe}$ -Kerne konnte das Vorliegen von zwei oder mehr nichtäquivalenten Eisenatomen ausgeschlossen werden. Das Spektrum ähnelt erwartungsgemäß dem des  $\text{Na}_4[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}_2]$  (3). Hieraus folgt, daß die  $\pi$ -Rückbindungsstärke  $\text{Fe} \frac{\sigma}{\pi}$ , L in (2) und (3) annähernd gleich sein sollte.

Das Elektronenspektrum des Festkörpers zeigt eine starke Bande bei  $580 \text{ nm}$ , die für die charakteristische Farbe verantwortlich ist, und zwei schwächere bei  $390$  und  $305 \text{ nm}$ . Da das Elektronenspektrum der wäßrigen Lösung mit dem des Festkörpers nicht identisch ist, liegt möglicherweise in Lösung eine andere Spezies vor.

Bei der Reaktion von  $[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]^{2-}$  mit anderen schwefelhaltigen Verbindungen (z. B. Thioacetamid und Thioharnstoff) treten sehr ähnliche Farbreaktionen wie bei der „Gmelin-Reaktion“ auf. Die spektroskopische Untersuchung der festen Reaktionsprodukte ergab jedoch, daß keine verwandten Verbindungen entstehen.

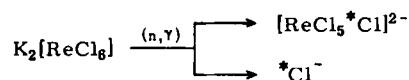
[\*] Dr. E. J. Baran (Alexander-v.-Humboldt-Stipendiat) und  
Doz. Dr. A. Müller  
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität  
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

### Ligandenrückstoß in Hexahalogeno-Komplexen von $\text{Re}^{IV}$ und $\text{Rh}^{III}$ und die Gewinnung von praktisch trägerfreiem $^{36}\text{Cl}$

Von R. Bell (Vortr.) und G. Stöcklin [\*]

An kristallinen Komplexverbindungen des Typs  $\text{K}_2[\text{ReX}_6]$  und  $\text{K}_3[\text{RhCl}_6]$  wurden die chemischen Folgen von (n,  $\gamma$ )- und (n,  $2n$ )-Prozessen am Halogen-Liganden ( $X = \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}$ ,

J) untersucht. Das entstandene Radiohalogen tritt im wesentlichen in zwei Produkten auf, als markierte Muttersubstanz (Retention) und als Halogenid (Ausbeute), z.B.:



Die Radiohalogenid-Ausbeute ist unabhängig von der Art des Kernprozesses, d.h. von Rückstoßenergie und -reichweite. Sie zeigt jedoch eine deutliche Abhängigkeit von der Art des Liganden. Vom Fluoro- zum Jodo-Komplex nimmt die Ausbeute in der Reihenfolge der Re-X-Bindungsenergien ab ( $\text{F}^-$ : 17.5%;  $\text{Cl}^-$ : 15.6%;  $\text{Br}^-$ : 12.2%;  $\text{J}^-$ : < 2%). Sie ist beim instabileren Hexachlororhodat kleiner als beim entsprechenden Rhenium-Komplex.

Die thermische Ausheilung, untersucht bei 80, 120, 160 und 200 °C, führt zu einer Abnahme der Halogenidsfraktion und zu temperaturabhängigen Plateauwerten. Die hier beobachtete Rückbildung der markierten Muttersubstanz ist auf einen Halogenisotopenaustausch im Festkörper zurückzuführen (s. Referat Rössler u. Upadhyay in diesem Versammlungsbericht).

Im Hinblick auf eine Anreicherung von  $^{36}\text{Cl}$  ( $T = 3.1 \cdot 10^5$  a), das bisher nur schwer mit hohen spezifischen Aktivitäten erhalten werden kann, wurde am Hexachloro-Komplex  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$  die Dosisabhängigkeit der Chloridausbeute untersucht. Über einen weiten Bereich der Bestrahlungsdosis ( $10^{13}$  bis  $10^{20}$  n/cm<sup>2</sup>) blieb die  $^{38}\text{Cl}^-$  sowie  $^{36}\text{Cl}^-$ -Ausbeute konstant.  $^{36}\text{Cl}$ -Aktivitäten im mCi-Bereich können auf diese Weise praktisch trügerfrei erhalten werden.

Aufschlüsse über die Festkörperreaktionen der Halogenrückstoßatome und die Entstehung der Retention wurden durch intermolekulare Konkurrenzexperimente an  $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]/\text{K}_2[\text{BrBr}_3]$ -Mischkristalle (1 : 1) erhalten. So konnte am Beispiel der Br-Rückstoßkomponente durch elektrophoretische Trennung der Chlоро-Bromo-Komplexe gezeigt werden, daß das Radiobrom außer als Bromid im wesentlichen nur in den monosubstituierten Ausgangsverbindungen auftritt, also als markierter Hexabromo-Komplex und als Monobromopentachloro-Komplex ( $^*\text{Br}^-$ : 12%;  $[\text{ReBr}_5^*\text{Br}]^{2-}$ : 50%;  $[\text{ReCl}_5^*\text{Br}]^{2-}$ : 30%; übrige Gemischligandenkomplexe: jeweils < 2%).

Diese Ergebnisse bestätigen erneut, daß die Umgebung des Rückstoßatoms nach dem Kernprozeß keine geschmolzene Zone im Sinne des „hot spot“-Modells ist, wie bereits für den Rückstoß des Re-Zentralatoms gezeigt werden konnte<sup>[1]</sup>. Darüber hinaus aber wird deutlich, daß es sich bei den Festkörperreaktionen des Rückstoßhalogens um einfache Ligandenaustauschreaktionen an weitgehend intakten Komplexen handelt.

[\*] Dr. R. Bell und Priv.-Doz. Dr. G. Stöcklin  
Institut für Radiochemie der Kernforschungsanlage Jülich  
GmbH  
517 Jülich, Postfach 365

[1] H. Müller, J. inorg. nuclear Chem. 27, 1745 (1965); zur Übersicht s. auch H. Müller, Angew. Chem. 79, 128 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 133 (1967).

#### Zuckerabbau während der Camembert-Reifung; enzymatische Bestimmung von D-Lactose, D-Glucose und D-Galaktose

Von G. Berner [\*]

Während der Reifung und Lagerung von Käseprodukten werden zahlreiche Verbindungen aufgrund von Stoffwechselprozessen verändert. Durch enzymatische Zuckerbestimmungen verfolgten wir an Camembert-Proben über einen Zeitraum von 30 Tagen nach der Salzbadbehandlung den Abbau von D-Lactose, D-Glucose und D-Galaktose. D-Lactose wurde mit β-Galaktosidase gespalten und die entstandene D-Glucose bestimmt. Nach 30 Tagen sind D-Lactose und D-Galaktose nicht mehr nachweisbar, dagegen steigt der D-Glucose-Gehalt im Verlauf der Lagerung an.

Die Geschwindigkeit des Zuckerabbaus ist in der Innen- und Außenschicht der Camemberts verschieden. Die Genauigkeit der enzymatischen Analysen wurde mit der Zumischtechnik getestet.

[\*] Dr. G. Berner  
Unilever Forschungslaboratorium Hamburg  
2 Hamburg 50, Behringstraße 154

#### Über die Hochtemperaturammonolyse von $\text{UF}_4$

Von H. J. Berthold (Vortr.) und H. G. Hein [\*]

Die Reaktion von  $\text{UF}_4$  im  $\text{NH}_3$ -Strom setzt bei 890–900 °C mit einer Reduktion zu  $\text{UF}_3$  durch den vorhandenen Wasserstoff ein. Enthält der Gasstrom genügend  $\text{NH}_3$  für eine Ammonolyse, so wird das  $\text{UF}_3$  anschließend über kristallines  $\text{U}(\text{NH}_2)\text{F}_2$  in höheres Urannitrid  $\text{UN}_{1.90}$  überführt.

Der im Massenspektrometer zwischen 600 und 900 °C durchgeführte Vakuumabbau von  $\text{U}(\text{NH}_2)\text{F}_2$  ergibt unter Abspaltung von Fluorwasserstoff zunächst  $\text{U}(\text{NH})\text{F}$ , das bei etwa halbstündigem Abspumpen unter weiterem Verlust von HF in UN übergeht.

Die leichte Abspaltung von Fluorwasserstoff und die nachgewiesene Existenz von kristallinem  $\text{U}(\text{NH})\text{F}$  lassen vermuten, daß auch die Ammonolyse von  $\text{U}(\text{NH}_2)\text{F}_2$  vorwiegend über die Zwischenverbindung  $\text{U}(\text{NH})\text{F}$  führt. Das durch HF-Abspaltung aus diesem gebildete UN ist bei 900 °C in Gegenwart von Stickstoff thermodynamisch instabil und geht sofort in höheres Urannitrid  $\text{UN}_{1.90}$  über. Es kann daher bei der Ammonolyse nicht als Zwischenprodukt isoliert werden.

$\text{U}(\text{NH}_2)\text{F}_2$  kristallisiert orthorhombisch ( $Z = 2$ ) mit den Gitterkonstanten  $a = 3.89 \text{ \AA}$ ,  $b = 4.02 \text{ \AA}$  und  $c = 5.70 \text{ \AA}$  (alle Werte  $\pm 0.01 \text{ \AA}$ ).

Das Beugungsdiagramm des  $\text{U}(\text{NH})\text{F}$  läßt auf eine kubisch flächenzentrierte Struktur ( $\text{CaF}_2$ -Typ) mit  $a = 5.532 \pm 0.003 \text{ \AA}$  schließen.

Das als Endprodukt der Ammonolyse von  $\text{UF}_4$  oder  $\text{UF}_3$  bei 900 °C gebildete  $\text{UN}_{1.90}$  ist das höchste bisher bekannte stabile Urannitrid. Es besitzt ein kubisch primitives Gitter mit  $a = 10.605 \pm 0.001 \text{ \AA}$ , und seine Struktur kann als defekte  $\text{CaF}_2$ -Struktur mit geordneten Stickstoff-Leerstellen beschrieben werden. Das Nitrid tritt zu den bisher bekannten Nitriden UN,  $\alpha\text{-UN}_x$  ( $1.5 \leq x < 1.8$ ),  $\beta\text{-UN}_x$  ( $1.33 < x \leq 1.47$ ) und dem von uns bei anderen Versuchen erstmalig beobachteten instabilen  $\text{UN}_2$  ( $\text{CaF}_2$ -Typ,  $a = 5.414 \text{ \AA}$ ) als neue „γ-Phase“ hinzu. Für den Existenzbereich des  $\gamma\text{-UN}_x$  gilt nach unseren bisherigen Ergebnissen  $1.8 \leq x \leq 1.9$ .

Nitride der γ-Phase mit Zusammensetzungen von  $\text{UN}_{1.80-1.86}$  entstehen durch Nitrieren von Uranmetall oder Urannitriden mit  $\text{NH}_3$  zwischen 500 und 1000 °C.

Im Gegensatz zum geordneten  $\gamma\text{-UN}_{1.90}$  haben diese Nitride jedoch ungeordnete Strukturen, und von den Überstrukturlinien der kubisch-primitiven γ-Phase sind in ihren Beugungsdiagrammen im allgemeinen nur die beiden stärksten Linien 12.2.0 und 12.2.2 eben sichtbar. Den Nitriden wird in der Literatur häufig  $\text{CaF}_2$ -Struktur zugeschrieben.

$\text{UN}_{1.90}$  kann im Vakuum bei 1000 °C leicht zu dem als Kernbrennstoff für schnelle Brutreaktoren geeigneten UN abgebaut werden.

[\*] Prof. Dr. H. J. Berthold und Dr. H. G. Hein  
Institut für anorganische Chemie und Kernchemie  
der Universität  
65 Mainz, Johann-Joachim-Becher-Weg 24

#### Trägerfreie Abtrennung von $^{131}\text{Cs}$ aus bestrahlten Bariumsalzen mit Hilfe der Gegenstromelektrolyse

Von B. A. Bilal [\*]

Bei der Neutronenaktivierung von Barium entsteht aus dem Isotop  $^{130}\text{Ba}$  durch  $(n, \gamma)$ -Reaktion das Nuklid  $^{131}\text{Ba}$ . Dieses ist instabil und zerfällt unter K-Einfang mit 12d Halbwertzeit