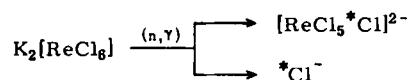


J) untersucht. Das entstandene Radiohalogen tritt im wesentlichen in zwei Produkten auf, als markierte Muttersubstanz (Retention) und als Halogenid (Ausbeute), z.B.:



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 (F^- : 17.5%; Cl^- : 15.6%; Br^- : 12.2%; 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}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/cm²) blieb die $^{38}\text{Cl}^-$ sowie $^{36}\text{Cl}^-$ -Ausbeute konstant. ^{36}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^[1]. 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 UF_4

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

Die Reaktion von UF_4 im NH_3 -Strom setzt bei 890–900 °C mit einer Reduktion zu UF_3 durch den vorhandenen Wasserstoff ein. Enthält der Gasstrom genügend NH_3 für eine Ammonolyse, so wird das 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 (CaF_2 -Typ) mit $a = 5.532 \pm 0.003 \text{ \AA}$ schließen.

Das als Endprodukt der Ammonolyse von UF_4 oder 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 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 UN_2 (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 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 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}Cs aus bestrahlten Bariumsalzen mit Hilfe der Gegenstromelektrolyse

Von B. A. Bilal [*]

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

in ^{131}Cs , das ebenfalls unter K-Einfang mit 9.7d Halbwertzeit in ^{131}Xe übergeht.

Unterwirft man die wäßrige Lösung eines bestrahlten Bariumsalzes (Bariumacetat) einem gegenstromelektrolytischen Trennprozeß^[1,2], so läßt sich ständig die durch den radioaktiven Zerfall entstehende Submikromenge (Größenordnung 10^{-13} mol) des ^{131}Cs trägerfrei abtrennen.

Der Elementareffekt des Trennprozesses, d. h. der Beweglichkeitsunterschied der Komponenten Cs und Ba, beträgt in stark verdünnten Lösungen 22%. Dieser Wert, der mit steigender Konzentration zunimmt, ermöglicht eine rasche und vollständige Trennung des Cs/Ba-Gemisches.

Die Trennkammer^[3] besteht aus zwei parallelen, senkrecht stehenden, in einer konstanten Entfernung (1–2 mm) voneinander gehaltenen, unten und an den beiden Seiten fest verklebten Kühlplatten. Vertiefungen an entsprechenden Stellen bilden die Elektrodenkammern sowie die Vorratskammer. In den gegenüberliegenden Rillen sind Diaphragmen aus Nylongaze eingespannt.

Durch geeignete Wahl von Stromstärke und Durchfluß des Gegenstromelektrolyten (2 M Essigsäure) läßt sich die gewünschte Konzentration des zunächst als einheitlich angesehenen Gemisches stationär einstellen (vgl.^[1]). Nun trennen sich die Komponenten, bis sie sich schließlich in aneinander grenzenden Zonen befinden. Da die abzutrennende Menge ^{131}Cs äußerst klein ist, würde die Cs-Zone bei allen in Frage kommenden Konzentrationen so verschwindend klein sein, daß das Cs praktisch nicht vom Ba getrennt werden könnte. Deshalb wurde dem Gemisch eine dritte Komponente (in diesem Fall NH₄-Ionen) beigemengt, deren Beweglichkeit zwischen denjenigen von Cs und Ba liegt. Die NH₄-Ionen bilden dann eine Zone, die an die Ba-Zone angrenzt. Die noch schnelleren Cs-Ionen durchdringen ständig die Ammoniumzone und reichern sich in der Kathodenkammer an. Von dort können sie gemeinsam mit dem Ammonium entnommen werden. Das Ammoniumacetat wird nach dem Eindampfen der Lösung zur Trockne im Vakuum bei 160 °C absublimiert.

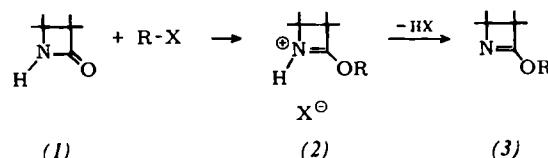
[*] Dr. B. A. Bilal
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung,
Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

[1] K. Wagener, HMI-B44 (Interner Bericht, zu beziehen aus dem Hahn-Meitner-Institut).
[2] K. Wagener u. B. A. Bilal, Z. Naturforsch. 21a, 1352 (1966).
[3] B. A. Bilal, Dissertation, Technische Universität Berlin 1966.

Darstellung und Reaktionen von β -Lactimäthern

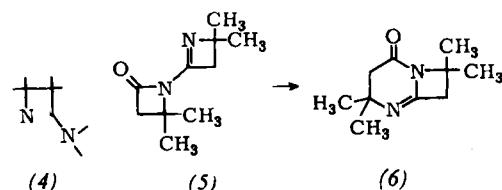
Von D. Bormann^[*]

Bei der Alkylierung von β -Lactamen (Azetidin-2-one) (1) entstehen in Abwesenheit von Basen 2-Alkoxy-azetiniumsalze (2), die durch Deprotonierung in β -Lactimäther (2-Alkoxy-azetine) (3) überführt werden.



β -Lactimäther sind organische Basen, die je nach Substitutionsgrad unterschiedlich reaktiv sind. Als Azaenoläther haben sie zwei reaktive Zentren, den Stickstoff und das C-Atom 2. Mit Acylierungsmitteln entstehen *N*-Acyladdukte, die z. T. in *N*-Acylazetidin-2-one übergehen.

Mit nucleophilen Partnern reagieren β -Lactimäther am C-Atom 2, wobei die Reaktion aber langsamer als bei den höhergliedrigen Lactimäthern (γ -Butyrolactimäther oder ϵ -Caprolactimäther) verläuft. So entstehen aus (3) und stark nucleophilen Aminen unter Alkoholabspaltung 2-Aminoazetine (4).



Analog reagieren thermisch stabile β -Lactame, z. B. das β,β -Dimethyl- β -lactam. Es kondensiert mit β,β -Dimethyl- β -lactimäther zum Azetinylazetidinon (5), das sich zum Tetrahydropyrimidinderivat (6) umlagern läßt.

[*] Dr. D. Bormann
Farbwerke Hoechst AG
623 Frankfurt/Main

Radionuklide als Energiequelle

Von H.-J. Born^[*]

Die Konversion der Strahlenenergie von Radionukliden gewinnt ständig an Bedeutung, besonders in wartungsfreien Stromquellen, und zwar sowohl für die Raumfahrt als auch für terrestrische Zwecke.

Bei der Umwandlung über Wärmeenergie als Zwischenform, die gegenwärtig im Vordergrund steht, wird elektrischer Strom mit Hilfe von Thermoelementen, thermoionischen Diolen oder auch einer Turbine oder einer Kolbenmaschine erzeugt. Photoelektrische Radionuklidbatterien hingegen wandeln die Strahlung der Radionuklide zunächst in Licht und anschließend über Photoelemente in elektrische Energie um.

Die Auswahl des Konversionsverfahrens und des Radionuklids hängt davon ab, welche Forderungen an Leistung, Lebensdauer, Stabilität, Abschirmung, Platzbedarf und Gewicht des Gerätes und an die Reinheit des Nuklids gestellt werden.

Die Daten der Nuklide sind als Kriterien für ihre Brauchbarkeit anzusehen. Während zum Beispiel für ein Watt (thermisch) bei ^{147}Pm etwa 2270 Ci erforderlich sind, benötigt man für die gleiche Leistung nur 30 Ci ^{238}Pu . Die Leistungsdichte, bezogen auf das betreffende Radionuklid in der gebräuchlichen Verbindungsform ohne jede Fremdbeimischung, jedoch einschließlich der Strahlung etwaiger radioaktiver Tochterprodukte, beträgt z. B. beim β -strahlenden ^{147}Pm rund 2 W_{th}/cm³, beim α -strahlenden ^{228}Th mit ähnlicher Halbwertszeit und mitsamt den zahlreichen α -strahlenden Tochterprodukten über 1530 W_{th}/cm³. Verunreinigungen vermindern diese Leistungsdichte.

Die Zugänglichkeit der einzelnen Radionuklide ist recht unterschiedlich und ändert sich mit fortschreitendem Aufbau der Kerntechnik. Trotz des großen Anfalls an β -strahlenden Spaltprodukten rücken die α -Strahler unter den Transuranen in den Vordergrund. Der Grund liegt u. a. auch darin, daß spezielle Trennstufen für die Gewinnung von Transuranen mit verhältnismäßig geringem Aufwand in die neu zu errichtenden Aufarbeitungsanlagen eingebaut werden können.

Der Umgang mit Präparaten höchster spezifischer Leistung in Form von Legierungen oder Mischoxiden und ihre Beobachtung wird unsere Kenntnisse über Strahlenschädigung und damit über die kondensierte Phase überhaupt erweitern.

[*] Prof. Dr. H.-J. Born
Institut für Radiochemie der Technischen Hochschule
München
8046 Garching bei München

Polybenzoxazindione, eine Klasse hochtemperaturbeständiger Polymerer

Von L. Bottenbruch^[*]

Poly-1,3-benzoxazin-2,4-dione wie (1) lassen sich ausgehend von *p,p'*-Dihydroxybiphenyl-*m,m'*-dicarbonsäuren nach mehreren Verfahren herstellen.