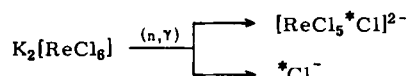


J) untersucht. Das entstandene Radiohalogen tritt im wesentlichen in zwei Produkten auf, als markierte Muttersubstanz (Retention) und als Halogenid (Ausbeute), z. B.:



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<sup>-</sup>: 17.5%; Cl<sup>-</sup>: 15.6%; Br<sup>-</sup>: 12.2%; I<sup>-</sup>: <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 Halogenidfraktion 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 <sup>36</sup>Cl (T = 3.1 · 10<sup>5</sup>a), das bisher nur schwer mit hohen spezifischen Aktivitäten erhalten werden kann, wurde am Hexachloro-Komplex K<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>] die Dosisabhängigkeit der Chloridausbeute untersucht. Über einen weiten Bereich der Bestrahlungsdosis (10<sup>13</sup> bis 10<sup>20</sup> n/cm<sup>2</sup>) blieb die <sup>38</sup>Cl<sup>-</sup> sowie <sup>36</sup>Cl<sup>-</sup>-Ausbeute konstant. <sup>36</sup>Cl-Aktivitäten im mCi-Bereich können auf diese Weise praktisch trägerfrei erhalten werden.

Aufschlüsse über die Festkörperreaktionen der Halogenrückstoßatome und die Entstehung der Retention wurden durch intermolekulare Konkurrenzexperimente an K<sub>2</sub>[ReCl<sub>6</sub>]/K<sub>2</sub>[ReBr<sub>6</sub>]-Mischkristallen (1:1) erhalten. So konnte am Beispiel der Br-Rückstoßkomponente durch elektrophoretische Trennung der Chloro-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 (\*Br<sup>-</sup>: 12%; [ReBr<sub>5</sub>\*Br]<sup>2-</sup>: 50%; [ReCl<sub>5</sub>\*Br]<sup>2-</sup>: 30%; übrige Gemischtligandenkomplexe: 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<sup>[\*]</sup>

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<sub>4</sub>

Von H. J. Berthold (Vortr.) und H. G. Hein<sup>[\*]</sup>

Die Reaktion von UF<sub>4</sub> im NH<sub>3</sub>-Strom setzt bei 890–900 °C mit einer Reduktion zu UF<sub>3</sub> durch den vorhandenen Wasserstoff ein. Enthält der Gasstrom genügend NH<sub>3</sub> für eine Ammonolyse, so wird das UF<sub>3</sub> anschließend über kristallines U(NH<sub>2</sub>)F<sub>2</sub> in höheres Urannitrid UN<sub>1.90</sub> überführt.

Der im Massenspektrometer zwischen 600 und 900 °C durchgeführte Vakuumabbau von U(NH<sub>2</sub>)F<sub>2</sub> ergibt unter Abspaltung von Fluorwasserstoff zunächst U(NH)F, das bei etwa halbstündigem Abpumpen unter weiterem Verlust von HF in UN übergeht.

Die leichte Abspaltung von Fluorwasserstoff und die nachgewiesene Existenz von kristallinem U(NH)F lassen vermuten, daß auch die Ammonolyse von U(NH<sub>2</sub>)F<sub>2</sub> vorwiegend über die Zwischenverbindung U(NH)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 UN<sub>1.90</sub> über. Es kann daher bei der Ammonolyse nicht als Zwischenprodukt isoliert werden.

U(NH<sub>2</sub>)F<sub>2</sub> kristallisiert orthorhombisch (Z = 2) mit den Gitterkonstanten a = 3.89 Å, b = 4.02 Å und c = 5.70 Å (alle Werte ± 0.01 Å).

Das Beugungsdiagramm des U(NH)F läßt auf eine kubisch flächenzentrierte Struktur (CaF<sub>2</sub>-Typ) mit a = 5.532 ± 0.003 Å schließen.

Das als Endprodukt der Ammonolyse von UF<sub>4</sub> oder UF<sub>3</sub> bei 900 °C gebildete UN<sub>1.90</sub> ist das höchste bisher bekannte stabile Urannitrid. Es besitzt ein kubisch primitives Gitter mit a = 10.605 ± 0.001 Å, und seine Struktur kann als defekte CaF<sub>2</sub>-Struktur mit geordneten Stickstoff-Leerstellen beschrieben werden. Das Nitrid tritt zu den bisher bekannten Nitriden UN, α-UN<sub>x</sub> (1.5 ≤ x < 1.8), β-UN<sub>x</sub> (1.33 < x ≤ 1.47) und dem von uns bei anderen Versuchen erstmalig beobachteten instabilen UN<sub>2</sub> (CaF<sub>2</sub>-Typ, a = 5.414 Å) als neue „γ-Phase“ hinzu. Für den Existenzbereich des γ-UN<sub>x</sub> gilt nach unseren bisherigen Ergebnissen 1.8 ≤ x ≤ 1.9.

Nitride der γ-Phase mit Zusammensetzungen von UN<sub>1.80</sub>–1.86 entstehen durch Nitrieren von Uranmetall oder Urannitriden mit NH<sub>3</sub> zwischen 500 und 1000 °C.

Im Gegensatz zum geordneten γ-UN<sub>1.90</sub> 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<sub>2</sub>-Struktur zugeschrieben.

UN<sub>1.90</sub> 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 <sup>131</sup>Cs aus bestrahlten Bariumsalzen mit Hilfe der Gegenstromelektrolyse

Von B. A. Bilal<sup>[\*]</sup>

Bei der Neutronenaktivierung von Barium entsteht aus dem Isotop <sup>130</sup>Ba durch (n, γ)-Reaktion das Nuklid <sup>131</sup>Ba. Dieses ist instabil und zerfällt unter K-Einfang mit 12d Halbwertszeit