

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

Unterwirft man die wäßrige Lösung eines bestrahlten Bariumsalzes (Bariumacetat) einem gegenstromelektrolytischen Trennprozeß<sup>[1,2]</sup>, so läßt sich ständig die durch den radioaktiven Zerfall entstehende Submikromenge (Größenordnung  $10^{-13}$  mol) des  $^{131}\text{Cs}$  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<sup>[3]</sup> 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. <sup>[1]</sup>). Nun trennen sich die Komponenten, bis sie sich schließlich in aneinander grenzenden Zonen befinden. Da die abzutrennende Menge  $^{131}\text{Cs}$  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  $\text{NH}_4^+$ -Ionen) beigemengt, deren Beweglichkeit zwischen denjenigen von Cs und Ba liegt. Die  $\text{NH}_4^+$ -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.

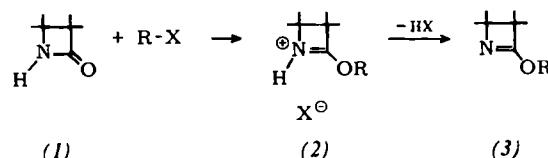
[\*] Dr. B. A. Bilal  
Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung,  
Sektor Kernchemie  
1 Berlin 39, Glienicker Straße 100

[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 $\beta$ -Lactimäthern

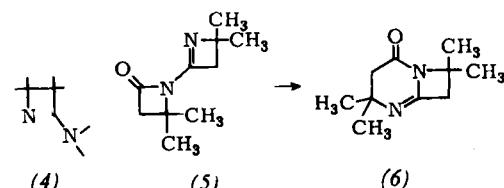
Von D. Bormann<sup>[\*]</sup>

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



$\beta$ -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  $\beta$ -Lactimäther am C-Atom 2, wobei die Reaktion aber langsamer als bei den höhergliedrigen Lactimäthern ( $\gamma$ -Butyrolactimäther oder  $\epsilon$ -Caprolactimäther) verläuft. So entstehen aus (3) und stark nucleophilen Aminen unter Alkoholabspaltung 2-Aminoazetine (4).



Analog reagieren thermisch stabile  $\beta$ -Lactame, z. B. das  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -lactam. Es kondensiert mit  $\beta,\beta$ -Dimethyl- $\beta$ -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<sup>[\*]</sup>

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  $^{147}\text{Pm}$  etwa 2270 Ci erforderlich sind, benötigt man für die gleiche Leistung nur 30 Ci  $^{238}\text{Pu}$ . 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  $\beta$ -strahlenden  $^{147}\text{Pm}$  rund 2 W<sub>th</sub>/cm<sup>3</sup>, beim  $\alpha$ -strahlenden  $^{228}\text{Th}$  mit ähnlicher Halbwertszeit und mitsamt den zahlreichen  $\alpha$ -strahlenden Tochterprodukten aber 1530 W<sub>th</sub>/cm<sup>3</sup>. 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  $\beta$ -strahlenden Spaltprodukten rücken die  $\alpha$ -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.

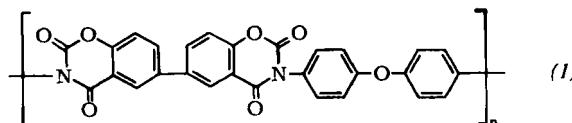
Der Umgang mit Präparaten höchster spezifischer Leistung in Form von Legierungen oder Mischoxiden und ihre Beobachtung wird unsere Kenntnisse über Strahlenschädigung und damit über die kondensierte Phase überhaupt erweitern.

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

### Polybenzoxazindione, eine Klasse hochtemperaturbeständiger Polymerer

Von L. Bottenbruch<sup>[\*]</sup>

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



Durch Umsetzung von Estern dieser Säuren mit Diaminen können hochpolymere Polyamide erhalten werden, deren Cyclisierung durch Reaktion mit Kohlensäurederivaten wie Phosgen oder Kohlensäurediester zum Polybenzoxazindion führt. Die Umsetzung der genannten Ester mit Diisocyanaten liefert Polyurethane, die durch Erwärmen unter Abspaltung der Monohydroxyverbindung zu Polybenzoxazindionen cyclisieren.

Überraschend einfach lassen sich einheitliche hochmolekulare und quantitativ cyclisierte Polymere herstellen, wenn man Dihydroxybiphenyl-dicarbonsäurediphenylester mit Diisocyanaten in Dimethylsulfoxid unter Verwendung tert. Amine als Katalysatoren umsetzt. Erwärmst man eine Lösung äquimolarer Mengen des Diesters und des Diisocyanats in Dimethylsulfoxid nach Zusatz von wenig tert. Amin auf etwa 90 °C, tritt schnelle Reaktion ein, sichtbar an einer starken Zunahme der Viskosität der Reaktionslösung. Unter Abspaltung von Phenol wird quantitativ das Polybenzoxazindion gebildet, das sich z. B. ausfällen lässt.

Als Ausgangsstoffe für die Polybenzoxazindione wurden verwendet z. B.:

Hydrochinondicarbonsäure, Resorcindicarbonsäure, Dihydroxybiphenyldicarbonsäure, Methylendisalicylsäure sowie Phenylendiisocyanate, Biphenyldiisocyanat, Naphthyldiisocyanat, Diphenylmethandiisocyanat, Diphenylpropandiisocyanat, Diphenylätherdiisocyanate.

Einige Polybenzoxazindione lösen sich in technischen Lösungsmitteln wie Dimethylformamid, Dimethylacetamid, *N*-Methylpyrrolidon und Kresol und lassen sich aus solchen Lösungen nach bekannten Verfahren zu Folien und Fäden verarbeiten.

Charakteristisch für Folien aus einem Polybenzoxazindion aus Dihydroxybiphenyldicarbonsäureester und Diphenylätherdiisocyanat sind hohe mechanische Festigkeit, hohe Weiterreißfestigkeit sowie konstante mechanische Eigenschaften zwischen -180 °C und +300 °C. Die Folien zeigen auch eine gute Dauerwärmeständigkeit. Bei 235 °C versprüden sie innerhalb eines Jahres nicht. Bei 275 °C tritt nach 6 Wochen Abfall der Dehnung auf 5% ein. Die elektrischen Eigenschaften sind gut. Sie zeigen ähnliche Konstanz über einen weiten Temperaturbereich wie die mechanischen Eigenschaften. Fäden oder Folien lassen sich bei sehr hohen Temperaturen verstrecken, wobei ihre mechanische Festigkeit mehrfach erhöht wird. Die Folien sind beständig gegenüber konzentrierten Säuren, verdünnten Basen und den meisten Lösungsmitteln, aber unbeständig gegenüber starken Basen. „Peraromatische“ Polybenzoxazindione eignen sich als Ausgangsstoffe für hochtemperaturbeständige Folien und Fäden.

[\*] Dr. L. Bottenbruch  
Farbenfabriken Bayer AG  
Organische Abteilung II  
415 Krefeld-Uerdingen

#### Strukturchemie ternärer Sulfide mit Alkali- und Übergangsmetallen

Von *W. Bronger* [\*]

Über ternäre Sulfide der allgemeinen Zusammensetzung  $A_xM_yS_z$  mit  $A$  = Alkalimetall und  $M$  = Übergangsmetall ist im Gegensatz zu den entsprechenden Oxiden noch wenig bekannt. Erst aufgrund von Arbeiten der letzten Jahre, die sich vor allem auf die Strukturen von Verbindungen mit 3d-Übergangsmetallen beziehen, ergeben sich erste genauere Einblicke in dieses Gebiet.

In der Tabelle sind die gesicherten und näher untersuchten Sulfide mit 3d-Elementen zusammengestellt; Sulfide mit schwereren Übergangsmetallen sind nur vom Molybdän [1a], Palladium [1b] und Platin [1c] bekannt.

Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu
NaCrS <sub>2</sub>					
KCrS <sub>2</sub>	K <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Rb <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Cs <sub>2</sub> Mn <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	KFeS <sub>2</sub> Rb <sub>2</sub> FeS <sub>2</sub> CsFeS <sub>2</sub>		Rb <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Cs <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> S <sub>4</sub>	K <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Rb <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub> Cs <sub>2</sub> Ni <sub>3</sub> S <sub>4</sub>
					KCu <sub>4</sub> S <sub>3</sub> RbCu <sub>4</sub> S <sub>3</sub>

Die aufgeführten Chrom(III)-Verbindungen haben eine Struktur, bei der die in alternierenden Schichten angeordneten Alkalimetall- und Chromatome oktaedrisch von Schwefel koordiniert sind ( $\alpha$ -NaFeO<sub>2</sub>-Typ) [2]. Auch die Manganate(II) [3] und Cobaltate(II) haben Schichtenstrukturen. Hier ist ein Schwefeltetraeder, das ein Übergangsmetallatom umschließt, zweidimensional über Kanten verknüpft. Die Strukturen der Alkalimetallthioferrate(III) [4] sind charakterisiert durch eine kettenförmige Verknüpfung der Eisenatome über Kanten der umgebenden Schwefeltetraeder. Die Anordnung der Alkalimetallatome ist beim CsFeS<sub>2</sub> für einen eigenen Strukturtyp verantwortlich.

Der Aufbau der Alkalimetallnickelsulfide ist noch unbekannt. Ihr magnetisches Verhalten wie auch das der analog zusammengesetzten Palladiumverbindungen lässt jedoch planare Koordinationen von  $Ni^{2+}$  und  $Pd^{2+}$  erkennen [1b]. Die Struktur von Cs<sub>2</sub>Pd<sub>3</sub>S<sub>4</sub> [5] bestätigt diese Annahme: Wiederum in einer Schichtenstruktur sind die Palladiumatome von Schwefelrechtecken umgeben, die über Kanten zweidimensional verknüpft sind. In den in der Tabelle aufgeführten Kupferverbindungen schließlich sind die Cu-Atome, die sich innerhalb von Schwefeltetraedern befinden, in Doppelschichten eingebaut [6].

Allgemein lässt sich schon aus den Strukturen dieser ternären Sulfide erkennen, daß sie zwischen den stärker legierungsartigen binären Übergangsmetallsulfiden und den Komplexverbindungen der Übergangsmetalle mit starker salzartigem Aufbau einzuordnen sind.

[\*] Prof. Dr. W. Bronger

Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie  
der Universität  
51 Aachen, Prof.-Pirlet-Straße 1

[1] a) *W. Bronger* u. *J. Huster*, Naturwissenschaften 56, 88 (1969); b) *W. Bronger*, *J. Eyck*, *W. Rüdorff* u. *A. Stössel*, Z. anorg. allg. Chem., im Druck; c) *W. Rüdorff*, *A. Stössel* u. *V. Schmidt*, ibid. 357, 264 (1968).

[2] *W. Rüdorff* u. *K. Stegemann*, Z. anorg. allg. Chem. 251, 376 (1943).

[3] *W. Bronger*, Angew. Chem. 77, 113 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 134 (1966); *W. Bronger* u. *P. Böttcher*, unveröffentlicht.

[4] *J. W. Boon* u. *C. H. MacGillivray*, Recueil Trav. chim. Pays-Bas 61, 910 (1942); *W. Bronger*, Naturwissenschaften 52, 158 (1965); *W. Bronger*, Z. anorg. allg. Chem. 359, 225 (1968).

[5] *W. Bronger* u. *J. Huster*, unveröffentlicht.

[6] *W. Rüdorff*, *H. G. Schwarz* u. *M. Walter*, Z. anorg. allg. Chem. 269, 141 (1952).

#### Zum Einfluß des Zentralmetalls auf die Hydrierung des Porphin-Systems

Von *J. W. Buchler* (Vortr.) und *H. H. Schneehage* [\*]

Während *in vivo* ein Magnesium-Porphin-Komplex spezifisch zum Chlorophyllid a hydriert wird, beherrscht man *in vitro* diesen Prozeß noch nicht. Angeregt durch Arbeiten von *Closs* [1], von *Mauzeral* [1] und von *Inhoffen* [1] untersuchen wir die Abhängigkeit der „reduzierenden Protonierung“ (Zufuhr von Elektronen in wasserfreiem Milieu und anschließende Protonolyse) vom Zentralmetall M an Metall-octaäthylporphinen (P) M.

