

Durch Anwendung der Fermi-Dirac-Statistik, d.h. Berücksichtigung der Entartung der Elektronen, läßt sich das thermodynamische Verhalten der Elektronen im Ag_2Se quantitativ beschreiben. Die elektrochemisch-thermodynamische Methode ergibt dabei eine Möglichkeit zur Bestimmung des Bandabstandes in Ag_2Se . Weiterhin wurde die Teilleitfähigkeit der Silberionen als Funktion der stöchiometrischen Zusammensetzung untersucht. Sie ist in Übereinstimmung mit dem FehlordnungsmodeLL unabhängig vom chemischen Potential des Silbers und läßt sich als Funktion der Temperatur durch folgende Gleichung darstellen:

$$\sigma_{\text{Ag}^+} = 11,4 \exp(-1180 \text{ cal/RT}) \text{ Ohm}^{-1}\text{cm}^{-1}$$

Der Selbstdiffusionskoeffizient D von Silber ist ebenfalls unabhängig von der stöchiometrischen Zusammensetzung:

$$D_{\text{Ag}} = 7,95 \times 10^{-8} T \exp(-1370 \text{ cal/RT}) \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$$

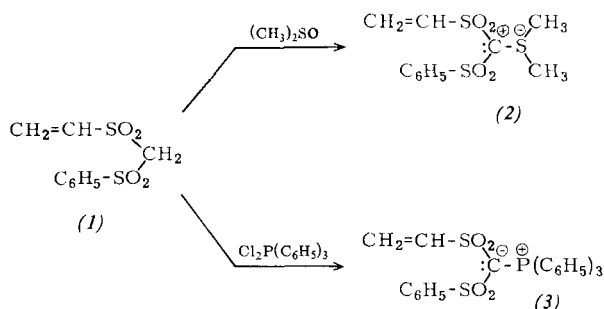
Ein Vergleich von Silberionenteilleitfähigkeit und Selbstdiffusionskoeffizient ergibt einen Korrelationsfaktor für die Selbstdiffusion von 0,36 bei 300 °C. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus ziehen.

[*] Dr. C. D. O'Brian und Doz. Dr. H. Rickert
Lehrstuhl und Abteilung für Elektrochemie der Universität
75 Karlsruhe, Kaiserstraße 12

Untersuchung von S-Vinylsulfonyl-yliden

Von H. Diefenbach, H. Ringsdorf (Vortr.) und R. Wilhelms[*]

Dimethylsulfonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylid (2) und Triphenylphosphonium-phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethylid (3) wurden durch Kondensation von Phenylsulfonyl-vinylsulfonylmethan (1) mit Dimethylsulfoxid bzw. Triphenylphosphindichlorid dargestellt.

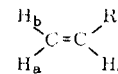


Die Elementaranalysen sowie die Spaltstücke und die höchsten Massen (306 bzw. 506) im Massenspektrum beweisen Zusammensetzung und Molekulargewichte von (2) und (3). Die beiden ungesättigten Ylide sind aus Wasser umkristallisierbar und lassen sich mit Benzoylchlorid nicht mehr acylieren.

Das Überwiegen der angegebenen Ylid-Struktur gegenüber einer möglichen Ylen-Struktur wird durch das UV-Spektrum (in 95 % Äthanol) von (2) bestätigt. Im Gegensatz zu (1) ist die auf das aromatische System zurückzuführende Feinstruktur im Spektrum von (2) nicht mehr erkennbar. Das Spektrum mit einer breiten, intensiven Bande bei $\lambda_{\text{max}} = 248 \text{ nm}$ ($\log \epsilon_{\text{max}} = 3,93$) ähnelt vielmehr dem Spektrum des Bis-(phenylsulfonyl)methan-Anions ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{SO}_2-\text{CH}^--\text{SO}_2-\text{C}_6\text{H}_5$).

Das Ylid-Carbanion wird durch die benachbarten SO_2 -Gruppen stabilisiert. Dementsprechend liegen die SO_2 -Valenzschwingungsfrequenzen bei kleineren Wellenzahlen als bei (1) (vgl. Verschiebung der Carbonyl-Frequenz in Acylyliden). Die Delokalisation des Elektronenpaares am Ylid-Carbanion läßt außerdem eine Erhöhung der Elektronen-

ichten in den Phenyl- und Vinylgruppen erwarten. Dies wird durch die Lage der Signale für die Phenyl- und Vinylprotonen im NMR - Spektrum bestätigt (gemessen in $(\text{D}_3\text{C})_2\text{SO}$, TMS als innerer Standard).



	τ_a	τ_b	τ_c	$\tau_{\text{C}_6\text{H}_5}$
(1)	3,64	3,68	2,91	2,1
(2)	4,23	4,03	3,07	2,3
(3)	4,37	4,73	2,94	2,5

(2) und (3) sind radikalisch zu makromolekularen Yliden polymerisierbar. Aus Copolymerisationsversuchen mit Styrol ergibt sich, daß die Reaktionsfähigkeit der Vinylsulfonyl-ylide etwa der des Vinylphenylsulfons entspricht.

[*] Dr. H. Diefenbach, Doz. Dr. H. Ringsdorf und
Dipl.-Chem. R. Wilhelms
Institut für Polymere der Universität
355 Marburg, Marbacher Weg 15

Stabilität und Eigenschaften der Komplexe sechswertiger Actiniden mit Pyridin-2-carbonsäuren und Chinaldinsäure

Von W. Robel (Vortr.) und S. H. Eberle[*]

Chelate des sechswertigen Urans, Neptuniums, Plutoniums und Americiums mit Pyridin-2-carbonsäure (HAPS), 6-Methyl-pyridin-2-carbonsäure (HMAPS) und Chinaldinsäure sind durch Fällung aus wäßriger Lösung zu erhalten. Es treten hierbei die Verbindungstypen MO_2L_2 , $\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und $\text{MO}_2\text{L}_2 \cdot \text{HL}$ (solvatisierte Komplexe) auf. Je nach den Fällungsbedingungen lassen sich z.B. $\text{UO}_2(\text{APS})_2$ oder $\text{H}[\text{UO}_2(\text{APS})_3]$ isolieren. Der solvatisierte Komplex hat die Eigenschaften einer schwerlöslichen Säure. Über sein in Chloroform lösliches Tetraphenylarsoniumsalz ist eine Extraktion der sechswertigen Actiniden aus wäßriger Phase möglich.

Thermogravimetrische Untersuchungen zeigen, daß die solvatisierten Verbindungen unter Absublimieren eines Ligandenmoleküls bei ca. 200 °C in die normalen übergehen.

Potentiometrische, beim Pu(VI) spektralphotometrische Titrations weisen darauf hin, daß in wäßriger Lösung stufenweise 1:1- und 1:2-Komplexe entstehen. Aus den Bildungskurven lassen sich die Stabilitätskonstanten berechnen, z.B. $\text{Pu}-\text{HAPS}$: $\lg \beta_1 = 4,8$; $\text{Pu}-\text{HMAPS}$: $\lg \beta_1 = 2,5$.

[*] W. Robel und Dr. S. H. Eberle
Lehrstuhl für Radiochemie, Universität Karlsruhe und
Institut für Radiochemie, Kernforschungszentrum
75 Karlsruhe

Über Austauschreaktionen und die Ausheilung von Kernrückstoßdefekten in kristallinen Co-, Rh- und Ir-Aminkomplexen

Von K. Rössler (Vortr.) und W. Herr[*]

Die in den Komplexverbindungen des Typs $[\text{M}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{X}$ und $[\text{M}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Co}, \text{Rh}, \text{Ir}$ und $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$) durch Neutroneneinfang entstandenen Radionuklide können auf Grund ihres veränderten chemischen Zustandes separiert werden. Dabei wird die erreichbare spezifische Aktivität durch den Grad der thermischen und γ -Strahlen-Ausheilung, durch Austauschreaktionen, sowie durch die Strahlensensibilität der Verbindung begrenzt. Wir fanden, daß besonders Platzwechselreaktionen in den genannten Aminkomplexen auch dann zu berücksichtigen sind, wenn keine „belastende“ Reaktorbestrahlung vorlag.

Beim ^{36}Cl - und ^{82}Br -Isotopenaustausch zwischen ionisch und kovalent gebundenen Halogenatomen in markierten, kristallinen *cis*- und *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2^*]\text{X}$ und *trans*- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2^*]\text{Cl}$ ergaben sich Austauschkurven nach der ersten Reaktionsordnung:

$$k_1 = 10^{12} \cdot \exp. (-32 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}) (\text{sec}^{-1}) \text{ (Co-Komplexe; für } ^{36}\text{Cl} \text{ und } ^{82}\text{Br})$$

$$k_1 = 10^8 \cdot \exp. (-30 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1} / \text{RT}) (\text{sec}^{-1}) \text{ (Rh-Komplex)}$$

Beispielsweise wird der Ligandenaustausch im *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2^*]\text{Cl}$ durch eine vorausgehende Röntgen- oder ^{60}Co - γ -Bestrahlung ($2 \cdot 10^4$ bis $2 \cdot 10^7$ rad) um den Faktor 2 bis 40 beschleunigt. Die Aktivierungsenergie $E_A = 31 \text{ kcal/mol}$ ist dabei fast identisch mit der an unbestrahlten Proben. Es wird gefolgert, daß der Halogen-Austausch vornehmlich über die im Gitter bereits vorhandenen und auch über die strahlenerzeugten Defektstellen (Anionenleerstellen) erfolgt. Eine vermutete intermediäre Reduktion des Zentralatoms dürfte diesen Austausch begünstigen.

Leitfähigkeitsmessungen an *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ zeigen eine Relation zum Austauschverhalten.

An den Co-, Rh- und Ir-Pentamminkomplexen führt der Austausch zu Plateauwerten, deren Lage von der Temperatur und der Vorbestrahlung abhängt. So zeigt festes $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2^*$ bei 150°C maximal 6 % ^{36}Cl -Austausch mit einer Halbwertszeit von $t_{1/2} = 140 \text{ min}$, nach $1,75 \cdot 10^6$ rad Röntgenbestrahlung dagegen ca. 30 % und $t_{1/2} = 108 \text{ min}$. In kristallinem *trans*- $[\text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ wurde daneben auch der Austausch zwischen Zentralatom und absorbierten $^{60}\text{Co}^{2+}$ -Ionen studiert, welcher der ersten Reaktionsordnung gehorcht und bei 170°C schon beträchtlich ist ($t_{1/2} = 100 \text{ min}$).

Aus den Ergebnissen schließen wir, daß in den untersuchten Systemen die Ausheilung weitgehend auf Grund der großen Beweglichkeit der Ligand- und Zentralatome, d.h. über einfache Austauschmechanismen, verstanden werden kann.

[*] Dipl.-Chem. K. Rössler und Prof. Dr. W. Herr
Institut für Kernchemie der Universität
5 Köln, Zülpicher Straße 47

Elektrochemische Bestimmung der spezifischen Oberfläche und der Aktivität von porösem Platin

Von H. Binder, A. Köhling, K. Metzelthin,
G. Sandstede (Vortr.) und M.-L. Schrecker[*]

Bei porösem Platin, das auf einem elektrisch leitfähigen Träger niedergeschlagen ist, kann man die spezifische Oberfläche durch kathodische Adsorption von Wasserstoff oder anodische Desorption (Oxidation) von adsorbierten Wasserstoffatomen nach der potentiostatischen Dreieckspannungsmethode bestimmen. Auf Grund der Oberflächendiffusion wird die gesamte Oberfläche des Platins erfaßt.

Gegenüber den Gassorptionsmethoden hat die elektrochemische Oberflächenbestimmung – abgesehen von ihrer Schnelligkeit – den Vorteil, daß die Platinkatalysatoren nicht infolge erhöhter Temperatur altern können. Die Größe der Oberfläche hängt von der Art des Platinkatalysators ab, zum Beispiel, ob Platinschwarz oder Raney-Platin eingesetzt wird. Bei Raney-Platin wächst die spezifische Oberfläche mit steigendem Al/Pt-Verhältnis der Ausgangs-Aluminiumlegierung von ca. $7 \text{ m}^2/\text{g}$ (Al/Pt = 1) bis ca. $37 \text{ m}^2/\text{g}$ (Al/Pt = 6). Durch Alterung des Katalysators beim Betrieb der Elektrode kann die spezifische Oberfläche bis zu 30 % abnehmen. Hierbei ändert sich auch das Verhältnis der verschiedenen Kristallflächen zueinander. Bei frischen Katalysatorproben ist der Anteil der höher indizierten Flächen größer als bei gealterten Proben. Dieses Ergebnis kann man dem Verhältnis von BET-Oberfläche zu elektrochemisch bestimmter Oberfläche entnehmen, wenn man es in verschiedenen Stadien der Alterung bestimmt.

Die Aktivität der Katalysatoren wurde durch galvanostatische Stromspannungskurven ermittelt, die bei der anodischen Oxidation von Methanol in verdünnter Schwefelsäure aufgenommen wurden. Die Aktivität des Platinkatalysators ist keine einfache Funktion der spezifischen Oberfläche. Die Aktivität ist in charakteristischer Weise z.B. vom Al/Pt-Verhältnis der Raneylegierung abhängig.

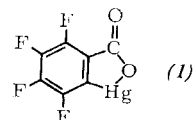
[*] Dr. H. Binder, Dr. A. Köhling, Dr. K. Metzelthin,
Dr. G. Sandstede und Dr. M.-L. Schrecker
Battelle-Institut e.V.
6 Frankfurt/Main, Postfach 1337

Zur Chemie perfluorierter aromatischer Mono- und Dicarbonsäuren

Von P. Sartori[*]

Bei der thermischen Zersetzung von aliphatischen Perfluoracyloxy-Verbindungen der 4. Gruppe des Periodensystems (Salzen aliphatischer Perfluor-carbonsäuren) wurden zwei Wege für den Zerfall des Moleküls und die anschließende Stabilisierung des Perfluoralkylrestes gefunden: 1. Decarboxylierung und Fluoridabsplaltung unter Bildung von Perfluorolefinen, 2. Decarbonylierung, Zerfall des Perfluoralkoxids in Fluorid und um ein C-Atom der Kette ärmeres Perfluorcarbonsäurefluorid^[1]. Bei Derivaten der Pentafluorbenzoesäure sind beide Reaktionen nicht möglich. Dementsprechend treten in Abhängigkeit vom Zentralatom verschiedene Pyrolyseprodukte auf: Octafluorxanthon, Decafluorbenzophenon, Decafluorbiphenyl, Pentafluorphenylmetallverbindungen, Pentafluorbenzol und Pentafluorbenzoesäureanhydrid^[2].

Tetrafluorophthalsäure ist aus Octachlornaphthalin durch Halogenaustausch mit KF in Sulfolan über Octafluornaphthalin und dessen Oxidation mit konzentrierter Salpetersäure zugänglich. Die Umsetzung ihrer Alkali- oder Silbersalze mit Alkylchlorsilanen liefert Perfluoracyloxysilanderivate. SiCl_4



setzt sich im Gegensatz zu TiCl_4 nicht vollständig mit Tetrafluorophthalsäure um. Die Pyrolyse von Hg- bzw. Ag-Tetrafluorophthalat führt zu (1) bzw. zu Octafluorbiphenylen und Octafluorfluoren.

[*] Doz. Dr. P. Sartori
Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] P. Sartori u. M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 2049 (1967).

[2] P. Sartori u. M. Weidenbruch, Chem. Ber. 100, 3016 (1967).

Vergiftungsversuche an Ammoniak-Katalysatoren

Von R. Brill, H. Schaefer (Vortr.) und G. Zimmermann[*]

Die Vergiftung von unpromotierten und mit Al_2O_3 promotierten Eisenkatalysatoren für die Ammoniaksynthese mit H_2S , S_2N_2 und Thiophen wurde untersucht, um Aussagen über die Adsorption des Schwefels an Eisenoberflächen, die Rolle des Promotors Al_2O_3 in bezug auf die Giftverträglichkeit, die Wirkungsweise des Giftes auf die Ammoniaksynthese und den energetischen Zustand der katalytisch aktiven Oberfläche zu erhalten.

Von der Eisenoberfläche dieser Kontakte werden maximal $0,5 \text{ mg}$ Schwefel/ m^2 (entsprechend einer Monoschicht) chemisorbiert. Diese Monoschicht bleibt selbst unter H_2 -Behandlung bei 620°C erhalten, während bei der Vergiftung mit hohen H_2S -Konzentrationen gebildetes FeS oberhalb