

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 Fehlordnungsmo- dell 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:

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

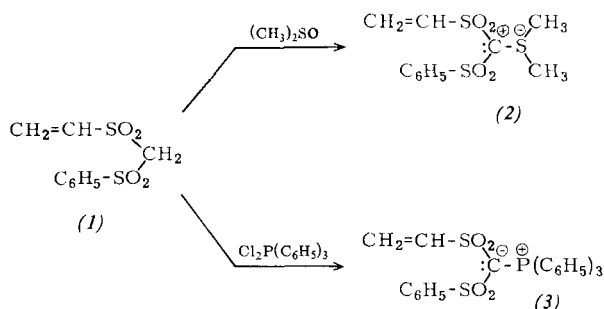
Ein Vergleich von Silberionenteilleitfähigkeit und Selbstdiffusionskoeffizient ergibt einen Korrelationsfaktor für die Selbstdiffusion von 0,36 bei 300 °C. Hieraus lassen sich Rückschlüsse auf den Diffusionsmechanismus ziehen.

[*] 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.

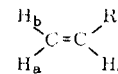


Die Elementaranalysen sowie die Spaltstücke und die höchsten Massen (306 bzw. 506) im Massenspektrum beweisen Zusammensetzung und Molekulargewichte von (2) und (3). Die beiden ungesättigten Ylide sind aus Wasser umkristallisierbar und lassen sich mit Benzoylchlorid nicht mehr acylieren.

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 $\text{Pu}(\text{VI})$ 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.