

Bei der Verseifung erhält man unter Umkehr der Umlagerung das Diol (1a) zurück. Aus dem Monomesylat (1c) entsteht ebenfalls unter Umlagerung das Mesylat-Acetat (2b). Bei der Verseifung nach Zemplén fragmentiert (2b) zum tertiären Aldehyd (3). Die dem Aldehyd (3) entsprechende Carbonsäure decarboxyliert in konzentrierter Schwefelsäure unter erneuter tiefgreifender Umlagerung zum Dihydroisochinolin-Derivat (4), dessen Struktur durch eine unabhängige Synthese gesichert ist.

[*] Dipl.-Chem. S. Mohr, Prof. Dr. A. Mondon, Dr. G. Vilhuber und Chr. Fischer
Institut für Organische Chemie der Universität
23 Kiel, Olshausenstraße 40–60

Darstellung und Strukturchemie gemischter Oxo-thio-selenometallate

Von A. Müller (Vortr.) und E. Diemann[*]

Durch Einleiten von H_2S oder H_2Se in wäßrige Lösungen von $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$, $\text{WO}_2\text{S}_2^{2-}$, $\text{MoO}_2\text{Se}_2^{2-}$ und $\text{WO}_2\text{Se}_2^{2-}$ [(1)–(4)] lassen sich in Gegenwart von CsCl folgende Verbindungen in Form farbiger Kristalle darstellen: Cs_2MoOS_3 , Cs_2WOS_3 , $\text{Cs}_2\text{MoOSe}_3$, Cs_2WOSe_3 , $\text{Cs}_2\text{MoOS}_2\text{Se}$, $\text{Cs}_2\text{WOS}_2\text{Se}$, $\text{Cs}_2\text{MoOSSe}_2$ und $\text{Cs}_2\text{WOSSe}_2$.

Für die Darstellung ist wesentlich, daß bei den Ionen (1) bis (4) im ersten Reaktionsschritt der elektroneivere Sauerstoff ersetzt wird und daß die Caesiumsalze relativ schwer löslich sind. Alle angegebenen Salze lösen sich in Wasser mit tiefer Farbe und haben charakteristische Elektronenspektren. Die hohen Extinktionskoeffizienten weisen auf M-X- π -Bindungen hin (M = Mo, W; X = O, S, Se). Für die $\nu(\text{MX})$ -Valenzschwingungen lassen sich charakteristische Bereiche angeben: $\nu(\text{MO})$: 800–900 cm^{-1} , $\nu(\text{MS})$: 450–480 cm^{-1} , $\nu(\text{MSe})$: 300–360 cm^{-1} .

Die aus den Valenzkraftkonstanten nach Siebert abgeschätzten Bindungsgrade deuten ebenfalls auf delokalisierte π -Bindungen hin. Sich entsprechende Kraftkonstanten haben in verschiedenen Ionen sehr ähnliche Werte.

Aus Einkristall- und Pulveraufnahmen wurden die röntgenographischen Daten bestimmt. Alle oben angegebenen Verbindungen kristallisieren rhombisch in der Raumgruppe D_{2h}^{16} -Pnma.

Die Gitterkonstanten schwanken nur wenig: a: 9.7–10.1 Å, b: 7.2–7.6 Å, c: 12.2–12.5 Å. Die Achsenverhältnisse sind praktisch konstant a: b: c \approx 1.35:1:1.67. Die Ähnlichkeit der Gitterdimensionen und Reflexintensitäten mit denen anderer im β - K_2SO_4 -Typ kristallisierender Substanzen machen

wahrscheinlich, daß die oben angegebenen Verbindungen im Pseudo- β - K_2SO_4 -Typ kristallisieren. Charakteristisch hierfür ist besonders das konstante Achsenverhältnis a/b.

[*] Doz. Dr. A. Müller und Dipl.-Chem. E. Diemann
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
34 Göttingen, Hospitalstraße 8/9

Untersuchung von Gitterdefekten aus dem Diffusionsverhalten von Argon in neutronenbestrahltem Kaliumchlorid

Von F. W. Felix und M. Müller (Vortr.)[*]

Für Argon in Kaliumchlorid wurde bisher eine einfache Zwischengitterdiffusion postuliert. Spätere Rechnungen von Norgett und Lidiard^[1] haben gezeigt, daß die gemessene Aktivierungsenergie von 0.4 bis 0.6 eV^[2,3] gegenüber der für Zwischengitterdiffusion errechneten von 0.14 bis 0.2 eV zu hoch ausfällt. Durch Annahme einer zusätzlichen Wechselwirkung mit Kationenleerstellen, durch die das Edelgas an der Diffusion über Zwischengitterplätze gehindert wird, ergibt sich eine befriedigende Erklärung für die Erhöhung der gemessenen Aktivierungsenergie. Für die Bindungsenergie des Argons an Leerstellen konnte $\Delta H = 1.28$ eV ermittelt werden. Auch die durch die Bestrahlung entstehenden Defekte zeigen eine Wechselwirkung mit dem Edelgas, indem sie es an der Diffusion hindern. Für die Bindungsenergie dieser Bestrahlungsdefekte an das Argon ergab sich $\Delta H = 1.9$ eV bei einer Neutronendosis von $\Phi t = 5.16 \cdot 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ und $\Delta H = 1.44$ eV bei $\Phi t = 3.09 \cdot 10^{17}$.

[*] Dr. F. W. Felix und M. Müller
Hahn-Meitner-Institut, Sektor Kernchemie
1 Berlin 39, Glienicke Straße 100

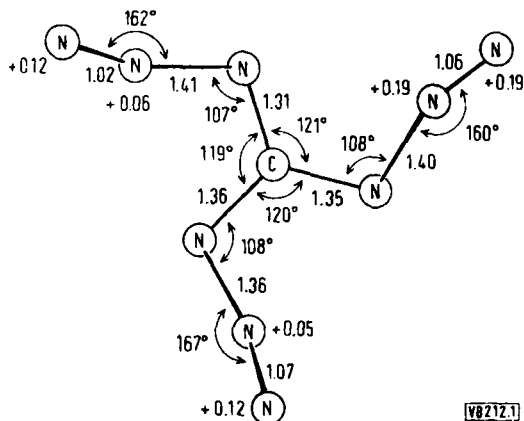
- [1] M. J. Norgett u. A. B. Lidiard, Philos. Mag. 18, 1193 (1968).
[2] F. W. Felix, Proc. Brit. ceram. Soc. 15, 273 (1967).
[3] A. K. H. Richter u. K. E. Zimen, Z. Naturforsch. 20a, 666 (1965).

Die Kristallstruktur des Triazidocarbonium-hexachloroantimonats

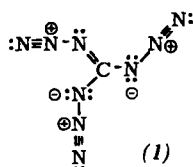
Von Ulrich Müller[*]

Das Triazidocarbonium-hexachloroantimonat, $[\text{C}(\text{N}_3)_3]^+\text{SbCl}_6^-$, entsteht durch Reaktion von Antimonazid-tetrachlorid, $[\text{SbCl}_4\text{N}_3]_2$, mit CCl_4 ^[1]. Sein Schwingungsspektrum weist im festen und im gelösten Zustand jeweils drei Banden für die symmetrische und die antisymmetrische Azidvalenzschwingung auf, so daß dem $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion die zunächst wahrscheinlich erscheinende Punktsymmetrie C_{3h} nicht zukommt. Die Kristallstrukturbestimmung des $[\text{C}(\text{N}_3)_3]^+\text{SbCl}_6^-$ zeigt, daß für das $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ion die Punktsymmetrie C_3 eine gute Näherung darstellt und daß die Abweichung von C_{3h} relativ klein ist.

Einkristallaufnahmen ergaben eine monokline Elementarzelle der Raumgruppe $\text{P}2_1/\text{c}$ mit vier Formeleinheiten und den Gitterkonstanten a = 9.27, b = 10.96, c = 15.30 Å und $\beta = 113.4^\circ$. Die Struktur wurde durch dreidimensionale Patterson- und Fouriersynthesen gelöst und nach der Methode der kleinsten Quadrate bis zu einem R-Wert von 6.8 % für die 1070 beobachteten Reflexe verfeinert. Die Struktur ist aus fast streng oktaedrischen SbCl_6^- -Ionen (mittlerer SbCl-Abstand 2.353 Å) und propellerartigen $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ionen derart aufgebaut, daß jedes Ion von acht nächsten Gegenionen umgeben ist, so daß sich eine Verwandtschaft zum CsCl -Typ erkennen läßt. Die Geometrie des $\text{C}(\text{N}_3)_3^+$ -Ions geht aus der Abbildung hervor, wobei die mit Vorzeichen versehenen Zahlen den Abstand des betreffenden Atoms von der Ebene durch das streng planare $\text{C}(\alpha\text{-N})_3$ -Grundgerüst angeben (alle Abstände in Å).



In jeder der drei nichtlinearen Azidogruppen unterscheiden sich die beiden N—N-Abstände ungewöhnlich stark: die α -N- β -N-Bindung muß als Einfach-, die β -N- γ -N-Bindung als Dreifachbindung formuliert werden. Die C—N-Bindungslängen entsprechen einem Bindungsgrad von 1.33 und stimmen mit denen in Guanidiniumsalzen überein. Danach lassen sich die Bindungsverhältnisse im $C(N_3)_3^+$ -Ion durch drei Grenzformeln (1) wiedergeben.



Die Ladungsverteilung bewirkt elektrostatische Wechselwirkungen zwischen den N-Atomen benachbarter Azidogruppen innerhalb des $C(N_3)_3^+$ -Ions sowie zwischen den β -N-Atomen und einem der benachbarten $SbCl_6^-$ -Ionen, das mit drei Cl-Atomen an die β -N-Atome des $C(N_3)_3^+$ -Ions anliegt. Diese Wechselwirkungen beeinflussen die Geometrie des $C(N_3)_3^+$ -Ions.

[*] Dr. U. Müller
Institut für anorganische Chemie der Universität
75 Karlsruhe, Englerstraße 11

[1] U. Müller u. K. Dehnicke, Angew. Chem. 78, 825 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 841 (1966); A. Schmidt, Chem. Ber. 100, 3725 (1967).

Gewinnung von ^{242}Cm zum Betrieb einer Radionuklidbatterie

Von W. Müller[*]

Aus ^{241}Am -Proben, die im Reaktor BR2 einem integrierten Fluß von $1 \times 10^{21} \text{ n/cm}^2$ ausgesetzt waren, wurden die Nuklide ^{238}Pu , ^{242}Pu , ^{241}Am und ^{242}Cm isoliert. Zu Beginn der Aufarbeitung, nach einer Abkühlungszeit von etwa 250 Tagen, lagen 1 g ^{242}Cm ($> 3 \text{ kCi}$) und mehrere Gramm Plutonium und Americium vor.

Aufgrund von Ergebnissen, die mit länger bestrahlten Proben erhalten waren, wurde ein Trennverfahren gewählt, das auf Anionenaustausch beruht.

Nach dem Auflösen der in Aluminium eingehüllten Bestrahlungsproben in NaOH wurden Plutonium (^{238}Pu und ^{242}Pu) im Massenverhältnis 3.6:1 und ein Teil der Spaltprodukte aus 8 N HCl an Dowex 1×8 aus dem Gemisch der dreiwertigen Actinoide und Lanthanoide entfernt. Americium und Curium wurden aus 10 M LiCl von den Lanthanoiden getrennt. Die Dekontaminationsfaktoren der wichtigsten Spaltprodukte betrugen etwa 10^3 .

Das Gemisch der Transplutoniumelemente (^{242}Cm , ^{241}Am) wurde aus 0.1 N HNO_3 mit Oxalsäure gefällt; die Oxalate wurden unter Stickstoff bei 800°C zu Oxiden zersetzt.

4.3 g des Oxidgemisches mit einem Curiumgehalt von 450 mg wurden in eine doppelwandige Platinkapsel eingeschweißt, aus der heißen Zelle in einen mit 25 cm Wasser abgeschirmten Handschuhkasten gebracht und dort in einen thermoelektrischen Konverter eingesetzt.

[*] Dr. W. Müller
EURATOM, Europäisches Institut für Transurane
75 Karlsruhe, Postfach 2266

Struktur und Leitfähigkeit organischer Polymerer

Von H. Naarmann[*]

Die bislang bekannten polymeren organischen Halbleiter überdecken einen Leitfähigkeitsbereich von 16 Zehnerpotenzen — von den Isolatoren mit spez. elektrischen Leitfähigkeiten von ca. 10^{-14} Siemens/cm bis zu beispielsweise Produkten mit graphitähnlichen Strukturen und Werten bis zu ca. 10^{+2} Siemens/cm.

Man unterscheidet Polymere mit konjugierten Doppelbindungen, Polymere mit Heteroatomen, bei denen die Konjugationskette durch Heteroatome wie —S—, —O— oder —NR— unterbrochen ist, Polymere mit metallhaltigen Ringen oder Metallatomen in der Kette, Charge-transfer-Komplexe, halbleitende Kunststoffe.

Unter Berücksichtigung der relativ großen zwischenmolekularen Abstände bei organischen Substanzen liegt die Beweglichkeit [μ] der Ladungsträger — π -Elektronen — trotz Möglichkeiten zur Überlappung von π -Elektronenwolken bei 10^2 bis $10^{-6} \text{ [cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$, also deutlich niedriger als bei Metallen mit 10^3 oder anorganischen Halbleitern mit 10^3 bis $10^{-3} \text{ [cm}^2 \cdot \text{Volt}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}]$. Zur Beeinflussung der Leitfähigkeit organischer Halbleiter sind folgende Maßnahmen geeignet:

1. Erhöhung des Polymerisationsgrades — d.h. Kettenverlängerung, die in allen Fällen mit einer Farbvertiefung und Leitfähigkeitserhöhung parallel verläuft.
2. Druckanstieg. Die Energiebarrieren für den Elektronenübergang werden verringert; in Abhängigkeit von Halbleitertyp wird ein Anstieg der Leitfähigkeit um ca. 2 Zehnerpotenzen pro 1000 atm Druckerhöhung beobachtet.
3. Temperaturerhöhung. Zwischen der spez. elektrischen Leitfähigkeit und der thermischen Aktivierungsenergie E besteht die Beziehung

$$\sigma = \sigma_0 \cdot e^{-E/2kT}$$

(σ gemessene Leitfähigkeit, k Boltzmannkonstante, T Temperatur in $^\circ\text{K}$).

4. Bestrahlen (u.a. in Gegenwart von Sensibilisatoren). Erhöhung der Leitfähigkeit um 1 bis 3 Zehnerpotenzen. Beim Belichten z.B. mit einer Wolframdrahtlampe wird ein schneller Anstieg des Stromes („primärer Photostrom“) beobachtet, der von einem langsameren weiteren Anstieg („sekundärer Photostrom“) gefolgt wird. Beim Abschalten des Lichtes bricht der primäre Photostrom schnell zusammen, während der sekundäre Photostrom mit einer Halbwertszeit von ca. 50 s abklingt. Bei höheren Lichtintensitäten nimmt der primäre Photostrom proportional zu.

5. Komplexbildung (Bildung von Charge-transfer-Komplexen). Durch Zugabe monomerer Elektronen-Acceptoren (bzw. Donoren) zu polymeren Elektronen-Donoren (bzw. Acceptoren) wurden Leitfähigkeitssteigerungen von 1 bis 3 Zehnerpotenzen erreicht.

Vor allem die Leitfähigkeitsbeeinflussung sowie die Herstellung leitfähiger, leichtverarbeitbarer Systeme (als Lack) durch polymere CT-Komplexe bringt neue Möglichkeiten, Produkte mit Werten von 10^{+2} bis 10^{+3} Siemens/cm, entsprechend den spez. elektrischen Leitfähigkeiten anorganischer Halbleiter, aufzubauen. Besonders geeignete Partner sind elektronenreiche Polyolefine als Donoren mit Polysulfonium-pikraten als Acceptoren. Diese Systeme sowie