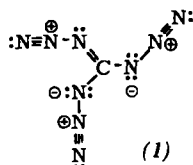


In jeder der drei nichtlinearen Azidogruppen unterscheiden sich die beiden N—N-Abstände ungewöhnlich stark: die α -N- β -N-Bindung muß als Einfach-, die β -N- γ -N-Bindung als Dreifachbindung formuliert werden. Die C—N-Bindungslängen entsprechen einem Bindungsgrad von 1.33 und stimmen mit denen in Guanidiniumsalzen 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

auch Polymere mit Graphit-, Silicium- oder Metallzusätzen, z.B. Arsen oder Wismut, zeigen den Effekt der Thermokraft mit Werten zwischen 4 und 250 $\mu\text{V}/^\circ\text{C}$. Aus dem Vorzeichen der Thermospannung folgt p-Leitung.

[*] Dr. H. Naarmann
Badische Anilin- und Sodafabrik
67 Ludwigshafen

Kalorimetrische Temperaturmessungen in Plasmastrahlen

Von R. Neubeck^[*]

Mit der Bereitstellung billiger elektrischer Energie aus Kernkraftwerken gewinnen chemische Reaktionen in Plasmastrahlen erneut an Bedeutung. Als „Plasma“ sollen hier hocherhitzte (2000–15000 °K), teilweise ionisierte Gase verstanden werden, wie sie durch Aufheizung im elektrischen Lichtbogen entstehen. Für das Verständnis chemischer Prozesse in solchen Plasmen ist unter anderem die Kenntnis der örtlichen Temperaturverteilung notwendig. Dazu dienen bisher vorzugsweise spektroskopische Verfahren. Diese erfordern einen hohen apparativen Aufwand, die erreichbare Genauigkeit ist jedoch häufig nicht sehr hoch. Dagegen hat sich für Temperaturmessungen in Unterschallplasmaströmungen ein von J. Grey (Princeton, USA) entwickeltes kalorimetrisches Sonderverfahren recht gut bewährt.

Bei diesem Verfahren wird eine mit Druckwasser gekühlte, doppelt-ummantelte Kupfersonde mit einem äußeren Durchmesser von 1,5 mm eingesetzt, so daß die örtliche Verteilung der Temperatur in Plasmastrahlen bestimmt werden kann. Um mögliche Fehler durch Strahlung und Wärmeleitung zu eliminieren, umfaßt die Messung zwei Teilschritte: Zuerst wird kein Plasmagas durch das Innenrohr der Sonde abgesaugt; es geht nur ein äußerer Wärmestrom vom Plasma an das Sondenkühlwasser über. Danach wird eine bestimmte Gasmenge durch das Innenrohr abgesaugt, so daß zusätzlich zum äußeren auch ein innerer Wärmestrom an das Kühlwasser übergeht.

Die Differenz der Wärmemengen beider Messungen liefert bei bekannter Gasenthalpie am Sondenausgang über eine einfache Wärmebilanz die Enthalpie des Plasmagases am Staupunkt der Sonde. Aus der Enthalpie läßt sich die Temperatur berechnen. Gleichzeitig mit der Enthalpie wird auch der Staudruck gemessen, aus dem mit der Bernoulli-Gleichung die Lineargeschwindigkeit ermittelt werden kann. Aus der Geschwindigkeit, der Enthalpie und der über die Temperatur berechenbaren Dichte läßt sich die radiale Verteilung der Massen- und Energiestromdichte feststellen.

Die vermessenen Argon- und Stickstoffplasmastrahlen sind durch starke radiale und axiale Gradienten der Temperatur und Geschwindigkeit gekennzeichnet. Die erhaltenen Massenstromdichteverteilungen deuten auf eine Drallströmung im Plasmastrahl. Die örtlichen Temperaturmessungen zeigen, daß sich der heiße Plasmastrahl sehr schlecht mit kalten Sekundärgasen vermischt.

Schließlich läßt sich über die Temperatur- und Massenstromdichteverteilung auch die örtliche Gleichgewichtszusammensetzung berechnen.

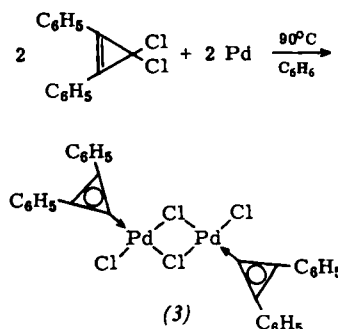
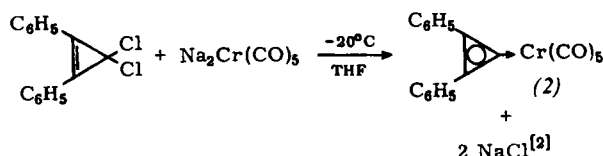
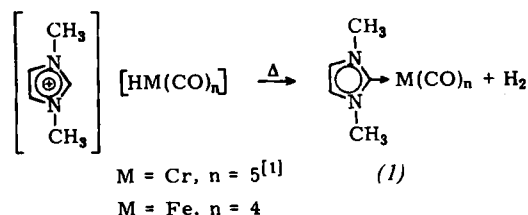
[*] Dr. R. Neubeck
Institut für chemische Technologie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße

Nucleophile cyclische Carbene als Komplexliganden an Übergangsmetallen

Von K. Öfele^[*]

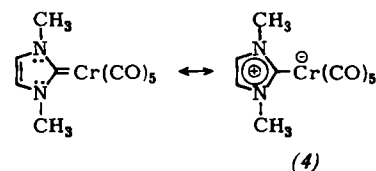
Nach drei neuen Verfahren konnte eine Reihe von Übergangsmetall-Komplexen mit verschiedenen cyclischen Carbenen dargestellt werden.

Analog entstanden die (1) entsprechenden Pentacarbonylchrom- und Tetracarbonyleisen-Komplexe von *N,N'*-Dimethylpyrazolin-3-yliden, 2,4-Dimethyl-1,2,4-triazolin-3-yliden, 1,4-Dimethyltetrazolin-5-yliden und *N*-Methylthiazolin-2-yliden mit unterschiedlichen Ausbeuten.



(2) und (3) sind die ersten Metallkomplexe mit einem Carben als Liganden, das nicht durch Heteroatome stabilisiert ist. Aufschlüsse über die Bindungsverhältnisse in (2) lieferte eine röntgenographische Strukturbestimmung^[3].

Alle angeführten Komplexverbindungen sind völlig luftbeständig und zeichnen sich durch hohe thermische und chemische Stabilität aus, was besonders bei einem Vergleich von (3) mit den meisten bisher dargestellten organometallischen Pd-Verbindungen auffällt. Die Carbenliganden fungieren durchweg als starke Donoren. (1) und (2) lassen sich auch bei erhöhtem Druck katalytisch nicht hydrieren. Auffallend ist, daß jeweils alle Cr- und Fe-Komplexe des Typs (1) mit verschiedenen heterocyclischen Carbenliganden nahezu gleiche Eigenschaften haben.



Für das Verhalten dieser neuen Übergangsmetall-Komplexe ist offenbar ausschlaggebend, daß die Liganden gemäß (4) mehr oder weniger aromatischen Charakter haben.

[*] Dr. K. Öfele
Anorganisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule
8 München 2, Arcisstraße 21

[1] K. Öfele, J. organometallic Chem. 12, P 42 (1968).

[2] K. Öfele, Angew. Chem. 80, 1032 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, 950 (1968).

[3] G. Huttner, S. Schelle u. O. S. Mills, Angew. Chem. 81, 536 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 515 (1969).