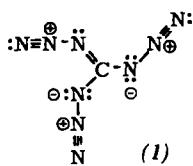


In jeder der drei nichtlinearen Azidogruppen unterscheiden sich die beiden N—N-Abstände ungewöhnlich stark: die α -N- β -N-Bindung muß als Einfach-, die β -N- γ -N-Bindung als Dreifachbindung formuliert werden. Die C—N-Bindungslängen entsprechen einem Bindungsgrad von 1.33 und stimmen mit denen in Guanidiniumsalzen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

Von W. Müller [*]

Aus ^{241}Am -Proben, die im Reaktor BR 2 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 10³.

Das Gemisch der Transplutoniumelemente (^{242}Cm , ^{241}Am) wurde aus 0.1 N HNO₃ 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 [u] der Ladungsträger — π -Elektronen — trotz Möglichkeiten zur Überlappung von π -Elektronenwolken bei 10^2 bis 10^{-6} [cm².Volt⁻¹.sec⁻¹], also deutlich niedriger als bei Metallen mit 10^3 oder anorganischen Halbleitern mit 10^3 bis 10^{-3} [cm².Volt⁻¹.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 Halbleittertyp 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 °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. Aczeptoren) 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 Poly-sulfonium-pikraten als Aczeptoren. Diese Systeme sowie