

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 Soda-fabrik
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 hoherhitzte ($2000\text{--}15000\text{ }^\circ\text{K}$), 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 dienten 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.

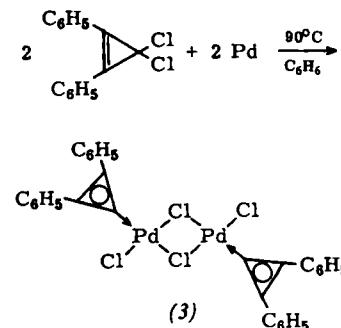
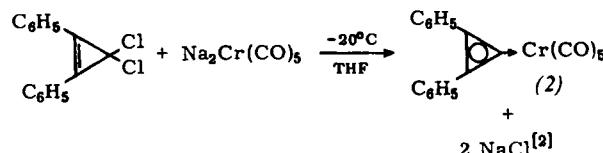
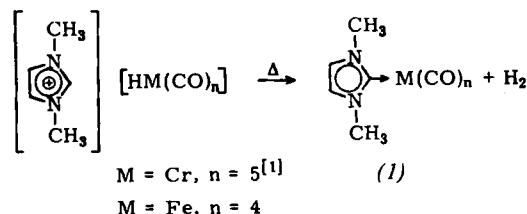
[*] Dr. R. Neubeck
Institut für chemische Technologie
der Technischen Hochschule
61 Darmstadt, Hochschulstraße

Nucleophile cyclische Carbene als Komplexliganden an Übergangsmetallen

Von K. Öfele [*]

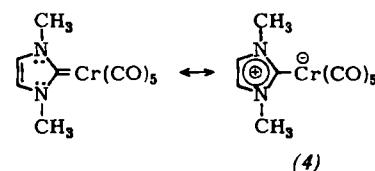
Nach drei neuen Verfahren konnte eine Reihe von Übergangsmetall-Komplexen mit verschiedenen cyclischen Carbene dargestellt werden.

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).