

Bezirksverband Mecklenburg der Chemischen Gesellschaft in der D.D.R. und Chemisches Kolloquium der Universität Rostock

am 24. September 1954

E. THILO, Berlin: *Neue Ergebnisse auf dem Gebiet der hochmolekularen kondensierten Phosphate und Arsenatophosphate¹⁾.*

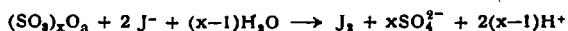
Der Vortrag erschien in erweiterter Fassung in dieser Ztschr. 67, 141 [1955] unter der Überschrift „Die kondensierten Phosphate“.

am 8. Oktober 1954

U. WANNAGAT, Aachen: *Aus der Chemie der Peroxy-Schwefelverbindungen.*

Peroxyde des Schwefels bilden sich, wenn man SO_3 - O_2 -Gemische stillen elektrischen Entladungen ausgesetzt (um jede Störung durch Hähnert auszuschließen in einer schlifflos verblasen, mit Bodenstein-Ventilen versehenen Glasapparatur). Das Reaktionsprodukt scheidet sich an der Gefäßwand als fester, weißer, filmartiger Beschlag ab. Es ist in organischen Lösungsmitteln unlöslich, plastisch und verpufft bei schwachem Erwärmen unter Feuererscheinung. Bei Zimmertemperatur tritt Zersetzung ein. Aussehen und Verhalten der Substanz lassen auf ein Polymerisat schließen.

Der Druck des Restgases, das nur SO_2 , SO_3 und O_2 , aber keine Peroxyde enthält, ist unabhängig von der Menge der Ausgangskomponenten und stellt sich auch über dem reinen festen Produkt ein. Die Umsetzung verläuft also bis zur Einstellung eines Gleichgewichts. Dagegen bestimmt die Zusammensetzung des Ausgangsgases den Gehalt des Reaktionsproduktes an aktivem Sauerstoff, der durch Umsetzung mit wässriger Jodid-Lösung bestimmt wird:



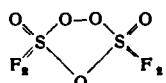
Bei einem Ausgangsverhältnis $\text{SO}_3:\text{O}_2 = 4:4$ ergeben die Analysen die Zusammensetzung $(\text{S}_2\text{O}_7)_x$, für die Kettenstruktur angenommen wird mit statistischer Verteilung der O_2 - und O-Brücken.



Eine Erhöhung oder Erniedrigung des O_2 -Gehaltes im Ausgangsgas erhöht oder erniedrigt entsprechend den Anteil der Peroxyd-Gruppen in der Kette zu formalen Verbindungen wie $[\text{S}_3\text{O}_{10}]_x$ oder $[\text{S}_2\text{O}_{11}]_x$.

Bei der Hydrolyse der Verbindungen entwickelt sich Sauerstoff, gemischt mit Ozon. Die Lösung enthält HSO_6^- , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ und SO_4^{2-} . SO_4 lässt sich jedoch nicht nachweisen. Bei den untersuchten Peroxyden kann es sich nicht um Mischungen von SO_4 und SO_3 handeln.

Versuche, das SO_4 in Glimmentladungen aus SO_2 und O_2 erneut darzustellen, blieben erfolglos. Enthält das Ausgangsgas Stickstoff, so entstehen $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_7$ und $(\text{NO})_2\text{S}_2\text{O}_{10}$, jedoch keine Stickoxyde. Auch aus anderen Verbindungen des 4-wertigen Schwefels erhält man Peroxy-Verbindungen. Aus SO_2F_2 und Sauerstoff bilden sich durch stillen elektrischen Entladungen u. a. SO_2F_2 , $\text{S}_2\text{O}_5\text{F}_4$ und $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_4$. Für $\text{S}_2\text{O}_6\text{F}_4$ (Molgewicht 220; $\text{Fp} = -95^\circ\text{C}$; Kp extrapoliert: 40°C ; zersetzt sich ab -20°C) wird Ringstruktur angenommen.



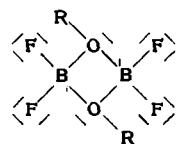
am 15. Oktober 1954

J. GOUBEAU, Stuttgart: *Ringsysteme in der Borchemie.*

Bor ist in weit stärkerem Maße zur Bildung von Ringen in seinen Verbindungen befähigt, als es bisher angenommen wurde. Dabei können vier-, fünf- und sechsgliedrige Ringe mit O, S, N oder C als Heteroatomen entstehen.

I.) Viergliedrige Ringsysteme: BF_3 und $\text{BF}(\text{OCH}_3)_2$ sind monomer beständig. Raman-Spektroskopisch lässt sich in beiden Verbindungen analog dem Aufbau des isosteren CO_3^{2-} -Ions das Vorliegen von Doppelbindung nachweisen. Sie müssen danach auch in $\text{BF}_3(\text{OCH}_3)$ entsprechend angenommen werden, entbehrt hier aber der stabilisierenden Resonanzmöglichkeit. Daher ist

$\text{BF}_3(\text{OCH}_3)$ monomer nicht stabil; es dimerisiert sich bei normaler Temperatur sofort unter Ringbildung:

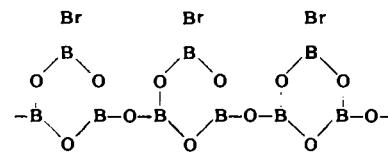


Entsprechend kommt es bei BCl_3NR_2 , bei dem ebenfalls die Resonanzmöglichkeit für die Doppelbindung sehr beschränkt ist, durch Dimerisierung zur Ausbildung eines N-haltigen Vierringes. In diesem Falle besteht ein Gleichgewicht zwischen monomerer und dimerer Form.

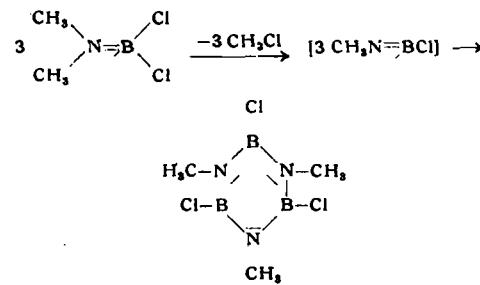
Dimersierung unter Ringbildung tritt bei verschiedenen anderen Verbindungen des Typs BX_3Y auf, die semipolare Doppelbindungen ($\text{B} \rightleftharpoons \text{N}$, $\text{B} \rightleftharpoons \text{O}$, $\text{B} \rightleftharpoons \text{S}$) enthalten. Auch für die Umsetzung zwischen BCl_3 und BBr_3 zu gemischten Borhalogeniden nach: $\text{BCl}_3 + \text{BBr}_3 \rightleftharpoons \text{BCl}_2\text{Br} + \text{BClBr}_2$ ist als Zwischenstufe ein (instabiles) Ringsystem anzunehmen, das in zwei Richtungen zerfallen kann und so zur Einstellung eines Gleichgewichtes führt.

II.) Sechsgliedrige Ringsysteme: Beim Erhitzen von Bortrioxyd mit Borin-Derivaten entstehen Derivate des Boroxols. Ringe mit Halogen-Substituenten sind in der Kälte unbeständig. Alle Boroxol-Derivate zeigen die gleiche charakteristische Ramanfrequenz, die der Pulsationsschwingung des Bor-Sauerstoff-Ringes zuzuordnen ist.

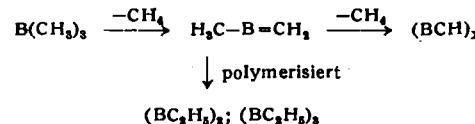
Bemerkenswert ist die große Instabilität von $\text{BBr}_3(\text{OCH}_3)$ im Vergleich zu $\text{BCl}_3(\text{OCH}_3)$, das relativ stabil ist. $\text{BBr}_3(\text{OCH}_3)$ spaltet bereits unterhalb -50°C Methylbromid ab und geht in Bromboroxol über, das dann lebhaft weiter reagiert zu dem definierten, hoch polymeren Endprodukt $(\text{B}_3\text{O}_4\text{Br})_x$:



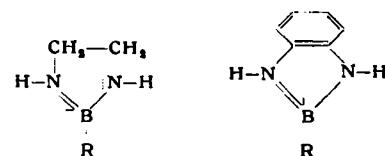
Ringförmige Borthiol-Verbindungen entstehen analog dem Boroxol nach $\text{B}_2\text{S}_3 + \text{BX}_3 \rightarrow \text{B}_3\text{S}_2\text{X}_3$. Stickstoff-haltige Sechsringe bilden das Bor im Borstickstoff und in den Borazol-Verbindungen. Diese entstehen beim Erhitzen von Borazin-Derivaten.



Die intermediären Borazin-Verbindungen lassen sich nicht abfangen, da sie sich sofort zu dem Borazol-Ring trimerisieren, der wegen seiner benzolanalogen Mesomeriemöglichkeiten eine besondere Stabilität besitzt.



Ringsysteme mit zwei Heteroatomen und Bor bilden sich beim Umsatz von BR_3 mit Äthylendiamin und Phenylendiamin:



Beide Verbindungen besitzen Mesomeriemöglichkeiten. Das zweite Ringsystem erhält dadurch aromatischen Charakter.

¹⁾ Vgl. a. diese Ztschr. 63, 508 [1951].