

## Röntgenographische Studien zur übermolekularen Struktur von Vinyon N

Von Prof. O. KRATKY, Dr. A. SEKORA  
und R. BREINER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Graz

Fäden aus Vinyon N, die möglichst unter Vermeidung von Zug durch Einfließenlassen der acetonischen Lösung in Wasser erhalten worden waren, ließen bereits Orientierungseffekte in der Kleinwinkelstreuung erkennen, während das Weitwinkel-diagramm noch völlig gleichmäßige Kreise zeigte. Aus diesem Effekt muß auf eine komplexe übermolekulare Struktur geschlossen werden, z. B. die Anwesenheit von leicht in Parallelordnung bringbaren größeren Bereichen, welche in sich noch eine gewisse Mannigfaltigkeit von Partikellagen enthalten.

Obwohl die trockenen Präparate (zum Unterschied von vielen anderen synthetischen Faserstoffen) kein Interferenzmaximum im Kleinwinkelgebiet erkennen lassen, tritt ein solches bei einem Bragg'schen Wert von 171 Å auf, wenn man das ungedehnte Präparat in Essigsäuremethylester um etwa 50 Volumenprozent quillt. Vermutlich handelt es sich um eine Periodizität in der Längsrichtung des übermolekularen Gefüges.

Hochgequollene Fäden mit Volumenquellungsgraden 6,3 (in Acetessigester), 7,9 (in Acetanhydrid) und 8,3 (in Acetophenon) geben eine diffuse Kleinwinkelstreuung. Die Auswertung im Sinne der Partikelstreuung von Guinier führt auf zylindrische Teilchen, die in allen Fällen mittlere Durchmesser von etwa 114 Å besitzen und ziemlich einheitlich sein müssen.

Die berechneten Längen, welche mit zunehmender Quellung (6,3 → 7,9 → 8,3) abnehmen und dabei den Bereich von 200–140 Å durchlaufen, sind nicht als reale Maße von in sich geschlossenen Teilchen aufzufassen, weil die Vorstellung isolierter, voneinander unabhängig streuender Teilchen mit der für synthetische Faserstoffe wahrscheinlich zutreffenden Struktur („micellare Stränge“) unvereinbar ist. Diese Maßgröße des „streuungsäquivalenten Ersatzkörpers“ sei nur als qualitativer Ausdruck für die zunehmende gegenseitige Verwindung der in der Kettenrichtung aufeinander folgenden Partikel (Kristallite) oder deren zunehmende Aufquellung von den Enden her aufgefaßt.

Die Versuche werden fortgesetzt.

Den „European Research Associates“, Brüssel sowie der „Union Carbide and Carbon Corporation“, New York, sagen wir für die Bereitstellung von Mitteln sowie die Überlassung der untersuchten Substanzen unseren verbindlichsten Dank.

Eingegangen am 20. August 1956 [Z. 379]

## Borsäure-trisamide aus Borfluorid

Von Prof. Dr. A. DORNOW und Dr. H. H. GEHRT

Institut für organische Chemie der T. H. Hannover

Während zur Darstellung von Borsäureamiden und deren Derivaten<sup>1)</sup> bisher das schwierig zu handhabende Bortrichlorid als Ausgangsmaterial diente, fanden wir eine einfache Synthese der Borsäure-trisamide aus dem billigeren Bortrifluorid-ätherat.

Die Einwirkung von 3 Mol. einer beliebigen Grignard-Verbindung auf das Gemisch aus 3 Mol. eines prim. oder sek. Amins und 1 Mol. Bortrifluorid-ätherat führt zur Substitution aller Fluor-Atome, wobei Trisamide der Borsäure in Ausbeuten bis zu 90 % erhalten werden<sup>2)</sup>. Man verwendet Benzol oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und arbeitet in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußkühler und Tropftrichter. Unter Freiwerden des Äthers bildet sich aus dem Borfluorid-ätherat sogleich die Additionsverbindung des Amins mit Bortrifluorid. Diese setzt sich dann stufenweise mit der Grignard-Verbindung und weiterem Amin um. Bei Verwendung von Methyl- oder Äthyl-magnesiumhalogenid läßt sich die Reaktion an der Entwicklung des entspr. Kohlenwasserstoffs leicht verfolgen.

Die Trisamide der Borsäure sind auch durch Umsetzung einer zuvor bereiteten Amin-Metallverbindung, insbes. der leicht zugänglichen Magnesiumhalogen-Verbindungen, mit Bortrifluorid-ätherat zu erhalten.

<sup>1)</sup> A. Joannis, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 135, 1106 [1902]; 139, 364 [1904]. A. Stock u. W. Holle, Ber. dtsch. chem. Ges. 41, 2097 [1908]. Ch. A. Kraus u. E. H. Brown, J. Amer. chem. Soc. 52, 4414 [1930]. E. Wiberg u. K. Schuster, Z. anorg. allg. Chem. 213, 77 [1933]. G. E. Coates, J. chem. Soc. [London] 1950, 3481. A. B. Burg u. C. L. Randolph jr., J. Amer. chem. Soc. 74, 953 [1951]. C. A. Brown u. R. C. Osthoff, ebenda 74, 2340 [1951]. R. G. Jones u. C. R. Kinney, ebenda 61, 1378 [1939]. C. R. Kinney u. M. J. Kolbezen, ebenda 64, 1585 [1942]. C. R. Kinney u. C. L. Mahoney, J. org. Chemistry 8, 526 [1943].

<sup>2)</sup> A. Dornow u. H. H. Gehrt, DBP. Anm. D 23.088 IV b/12 q vom 6. 6. 1956.

Außer dem bekannten Borsäure-tris-dimethylamid stellten wir das Tris-diäthylamid und das Tris-dibutylamid her. Es sind farblose Flüssigkeiten mit aminartigem, muffigem Geruch, die mit grüner Flamme brennen. Das Tris-N-methyl-stearylamid ist wachsartig. Aus aromatischen Aminen gewonnene Borsäure-trisamide kristallisieren gut. Diese und Verbindungen mit Heterocyclen als Komponente sind in Tabelle 1 aufgeführt.

Die Beständigkeit der Borsäure-trisamide gegen Wasser oder Alkohol ist von der Art und dem Bau der Stickstoff-haltigen Komponente abhängig. Sie steigt mit zunehmender Umhüllung des zentralen Bor-Atoms. Bei der Alkoholyse entstehen Borsäureester.

Amin-Komponente	Ausb. in %	Umkrist. aus	Kp bzw. Fp °C
Dimethylamin .....	67	Destillat.	147
Diäthylamin .....	62	„	220
Dibutylamin .....	50	„	Fp 11 °
N-Methyl-stearylamin .....	65	Tetrahydrofuran	155
Methylanilin .....	80	Toluol	210
Äthylanilin .....	25	Toluol	164
Anilin .....	62	Benzol	170
4-Chloranilin .....	60	Toluol	210
2,4,6-Tribromanilin .....	59	Toluol	225
α-Naphthylamin .....	80	Benzol	unscharf
Pyrrolidin .....	45	Destillat.	Fp 49
Carbazol .....	91	Anisol	348 (Z)
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazol ..	94	Benzol	338 (Z)
1,2,3,4,5,6,7,8-Oktahydrocarbazol .....	92	Benzol	325 (Z)

Für die Unterstützung dieser Arbeit danken wir der Degussa, insbes. den Herren Dir. Dr. U. Hoffmann und Dr. O. Schweitzer.

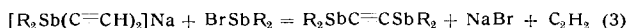
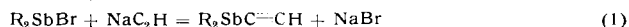
Eingegangen am 4. September 1956 [Z 384]

## Aliphatische Antimonacetylen-Verbindungen

Von Prof. Dr.-Ing. HELLMUTH HARTMANN  
und Dipl.-Chem. G. KÜHL

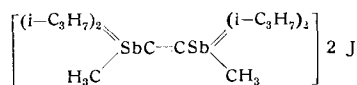
Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

In der Untersuchungsreihe über Organo-Metall- und -Metallo-idacetylide der 5. Hauptgruppe<sup>1)</sup> wurden aliphatisch substituierte Antimonacetylen-Verbindungen durch Umsetzen der Bromide  $R_2SbBr$  mit  $NaC_2H$  dargestellt. Bei der Reaktion in fl.  $NH_3$  entstehen nur die Acetylen-disubstitutionsprodukte, z. B.  $(CH_3)_2SbC \equiv CSb(CH_3)_2$  (Kp 116 °C/17 mm), während eine Suspension von  $NaC_2H$  in Tetrahydrofuran mit dem Dialkylstibinbromid als Hauptprodukt die monosubstituierten Acetylen-Verbindungen  $R_2Sb-C \equiv CH$  liefert. Dieses Verhalten läßt sich durch das Reaktionsschema



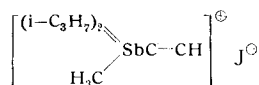
erklären.  $NaC_2H$  ist in Tetrahydrofuran schwerlöslich. Daher bleibt die  $CCH^-$ -Ionenkonzentration niedrig und die Reaktion (2) wird stark behindert. Beim Umsetzen von Diisopropylstibinbromid mit  $NaC_2H$  in Tetrahydrofuran wurden je nach Reaktionsdauer 30–40 %  $(i-C_3H_7)_2SbC \equiv CSb(i-C_3H_7)_2$  (Kp 118 °C/1 mm) und 60–70 %  $(i-C_3H_7)_2SbC \equiv CH$  (Kp 68 °C/15 mm) gewonnen. Beide Verbindungen wurden bei der Destillation im Vakuum als klare, farblose, sehr Sauerstoff-empfindliche Öle von unangenehmem Geruch erhalten. Die im allgemeinen amorphen Oxydationsprodukte enthielten in keinem Fall Acetylen. Bei der Oxydation von Mono-(diisopropyl)antimon-acetylen mit 3proz.  $H_2O_2$  in Aceton entstand ein kristallisierter Körper mit einem Molekulargewicht um 810; auch er enthielt kein Acetylen.

Das Bis-(diisopropyl)antimonacetylen setzte sich im Laufe einer Woche mit  $CH_3J$  zum kristallisierten Salz



<sup>1)</sup> H. H. Hartmann, C. Beermann u. H. Czempik, diese Ztschr. 67, 233 [1955].

um. Die Salzbildung erfolgt beim Monoprodukt in knapp 10 min unter Erwärmung und Acetylen-Abspaltung. Die intermediäre Bildung von



ist wahrscheinlich, da das sofort isolierte Salz innerhalb von wenigen Stunden weiteres Acetylen abgab.

Eingegangen am 6. August 1956 [Z 374]

### Extrahierbare Komplexe von Schwermetallen<sup>1)</sup>

Von MAX ZIEGLER und Prof. Dr. O. GLEMSENER

Aus dem Anorganisch-chemischen Institut der Universität Göttingen

Alkyl- bzw. Arylamine oder die entspr. Ammoniumsalze liefern mit den Lösungen von Metallaten, ggf. auch mit den diesen zugrundeliegenden Säuren, aber auch mit Komplexverbindungen, die Sulfo-, Carboxyl- oder Hydroxyl-Gruppen sauren Charakters enthalten, substituierte Ammoniumsalze der allgemeinen Formel  $(R_2NR)^+$ -Anion. Darin kann R Wasserstoff, eine Alkyl- oder Aryl-Gruppe bedeuten. Die Bildung dieser Ammoniumsalze ist in manchen Fällen visuell am Auftreten von schwerlöslichen Verbindungen feststellbar, in anderen Fällen jedoch zunächst nicht ins Auge fallend.

Es ist besonders bemerkenswert, daß viele dieser Salze durch mit Wasser nur begrenzt mischbare Flüssigkeiten extrahierbar sind.

Als Ammoniumsalze kommen solche von primären, sekundären oder tertiären Aminen in Betracht, ferner quartäre Ammonium-

<sup>1)</sup> Vgl. M. Ziegler u. O. Glemser, Über extrahierbare Halogenoidkomplexe der Schwermetalle, diese Ztschr. 68, 411 [1956].

salze, wie z. B. Tripropylamin, Tributylamin, Dicyclohexylamin, Laurylamin bzw. deren Salze oder Cetyl-trimethyl-ammoniumchlorid, Tetrabutyl-ammoniumsalz, Lauryl-pyridiniumsalz u. a. Am Tri-n-butyl-ammoniumacetat seien folgende speziellen Fälle der Extrahierbarkeit dargelegt:

- 1.)  $K_2CrO_4$  liefert mit Amylalkohol, Chloroform u. a. ein extrahierbares Ammoniumsalz
- 2.)  $KMnO_4$  liefert mit Amylalkohol, Chloroform u. a. ein violett extrahierbares Ammoniumsalz
- 3.)  $H_2[PtCl_6]$  (bzw.  $PtCl_4$ ) +  $(R_3NH)Cl$  liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 4.)  $K_2[PdJ_4]$  (bzw.  $K_2[PdCl_4]$ ) liefert ein gelb extrah. Ammoniumsalz
- 5.)  $KReO_4$  liefert ein farblos extrahierbares Ammoniumsalz
- 6.)  $(NH_4)_2MoS_4$  liefert ein orangefarbig extrah. Ammoniumsalz
- 7.)  $K_4H_3V_5O_{16}$  liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 8.)  $H[AuCl_4]$  liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 9.)  $K_4[Fe(CN)_6]$  liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 10.)  $K_3[Fe(CN)_6]$  liefert ein gelbbrot extrahierbares Ammoniumsalz und ähnliche weitere Reaktionen.

Bei Zusatz von substituierten Ammoniumsalzen oder Aminen zu sauren oder auch neutralen Lösungen von Metallkomplexverbindungen werden diese, wie oben beschrieben, extrahierbar. Als Beispiele seien genannt:

- 1.) Titan als Titansulfosalzylsaures Tri-n-butylammonium
- 2.) Titan als chromotropsaures Tri-n-butylammonium
- 3.) Eisen als Eisen(3)-7-Jod-8-Oxychinolinsulfosaures Tri-n-butylammonium
- 4.) Kobalt als Kobalt-thioglykolsaures Tri-n-butylammonium
- 5.) Molybdän als Molybdän-thioglykolsaures Tri-n-butylammonium
- 6.) Palladium als Palladium-thioglykolsaures Tri-n-butylammonium
- 7.) Kobalt als Kobalt-Nitroso-R-Tri-n-butylammoniumsalz und ähnliche Reaktionen.

Die Extrahierbarkeit dieser genannten und ähnlicher Verbindungen ist präparativ wie analytisch bedeutsam. Wir werden über unsere Untersuchungen laufend berichten.

Eingegangen am 17. Oktober 1955 [Z 256]

(Auf Wunsch der Autoren erst jetzt veröffentlicht).

## Versamlungsberichte

### Konferenz über „Chemische Aeronomie“

Cambridge, Mass. (USA).

Vom 25.—28. Juni 1956 fand in Cambridge, Mass. (USA) eine Konferenz über Chemische Aeronomie statt, die vom Geophysics Research Directorate of the Air Force Cambridge Research Center, ARDC, veranstaltet wurde. Die Teilnehmerliste umfaßte etwa 120 Wissenschaftler, von denen der überwiegende Teil aus den USA stammte; außerdem waren England, Frankreich, Belgien, Norwegen, Südafrika und Hawaii vertreten. Davon seien genannt Vegard-Oslo, Kaplan-Washington, Chapman-Alaska, Hardeck-Troy, Kistiakowsky-Cambridge, Mass., Kuiper-Yorkes Observatory, Mulliken-Chicago, Nicolet-Brüssel, Porter-Sheffield, Taylor-Princeton. Aus Deutschland nahm W. Groth-Bonn teil.

Unter „Chemischer Aeronomie“ sollen die gesamten in der Erdatmosphäre sich abspielenden chemischen bzw. physikalischen Vorgänge verstanden werden. Die Vortragsthemen reichten von der Theorie der Atom- und Molekelspektren, der Spektroskopie (Bestimmung der Absorptionsspektren atmosphärischer Bestandteile) über Photochemie, Photoionisation, Strahlenchemie, photoelektrische Photometrie, Probleme des Nachthimmelleuchtens, des Ozon-Gleichgewichts in der Atmosphäre, die Reaktionen der Stickoxyde bis zu den mit großen Mitteln ausgeführten Raketenversuchen zu Meßzwecken und zur Bildung künstlicher Wolken aus Na und NO in großen Höhen und zu Problemen der durch Stoßwellen verursachten Ionisation und des Überschallgeschwindigkeitsfluges.

Die nahezu 50 Vorträge, an die sich intensive Diskussionen angeschlossen, lassen sich in mehrere Gruppen einteilen, wobei außerdem zwischen Laboratoriumsexperimenten und solchen, die in und an der Atmosphäre angestellt wurden, zu unterscheiden ist.

Von jeder Gruppe können nur wenige, besonders interessante Themen herausgegriffen werden.

Nach einer Einführung in die Probleme der oberen Atmosphäre durch C. Kaplan untersuchte Bates-Belfast die verschiedenen Mechanismen, nach denen das Nachthimmelleuchten möglich ist und wies auf die Diskrepanzen zwischen den verschiedenen Hypothesen hin. Vegard gab einen ausführlichen Bericht über die Phänomene der Sonnen- und der Erdatmosphäre, die durch den photoelektrischen Effekt von Röntgenstrahlen der Sonne bewirkt werden (Verteilung der Materie in der oberen Erdatmosphäre, Zodiakalllicht, Fading-, Nordlichterscheinungen, magnetische Störungen usw.). Chapmans Vortrag behandelte den Wärmehaushalt

in der oberen Ionosphäre (F-Schicht), der von der Konzentration des atomaren Wasserstoffs in höheren Schichten abhängt.

Spektroskopische Arbeiten befaßten sich mit den Spektren von festem Stickstoff, Sauerstoff, Wasserstoff, Wasser und Ammoniak bei 4,2°K; in festem Sauerstoff und Stickstoff, die erst nach Einwirkung einer elektrischen Entladung kondensiert wurden, wurden neue, bisher unbekannte Banden gefunden (Broida); mit dem Nachleuchten des aktiven Stickstoffs, dessen Intensität gleichzeitig mit der Konzentration der Stickstoff-Atome (massenspektrometrisch) gemessen wurde — aus den Beobachtungen konnte ein Mechanismus des Stickstoff-Nachleuchtens abgeleitet werden, der über metastabile Stickstoff-Molekeln im  $^3\Sigma_g^+$ -Zustand verläuft (Kistiakowsky); mit den Spektren des Nachleuchtens von reinem Stickstoff und von Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen im fernen Ultraviolett zwischen 1400 und 1500 Å (Tanaka). Die Absorptionsspektren von gasförmigem  $H_2O$ ,  $N_2O$  und NO wurden von Romand zwischen 150 und 1000 Å gemessen. Von Price wurden Absorptionsspektren im Vakuum-Ultraviolett z. B. der Halogene mit direkten Photoionisationsbeobachtungen verglichen, um Aussagen über molekulare Ionisationspotentiale machen zu können. Watanabe wandte für Absorptionsmessungen im Vakuum-ultraviolett, u. a. an Sauerstoff, eine photoelektrische Technik an und konnte dadurch eine Auflösung von 0,2 Å erreichen. Im Zusammenhang mit den Broidaschen Beobachtungen an festem Stickstoff stellte Oldenberg theoretische Überlegungen über die Rotations-Prädissoziation und den inversen Prozeß an.

Von großem Interesse waren die strahlenchemischen Untersuchungen, die von Hardeck und Mitarbeitern mit Hilfe des Brookhaven Reaktors am System Stickstoff-Sauerstoff ausgeführt wurden, da auch in der oberen Atmosphäre chemische Reaktionen unter der Einwirkung von ionisierenden Strahlen ablaufen. Die Versuche zeigten, daß mit abnehmendem Gesamtdruck die Gleichgewichtskonzentrationen von NO und besonders von  $NO_2$  abnehmen, so daß eine Extrapolation auf Drucke von  $10^{-5}$  bis  $10^{-6}$  atm fast kein  $NO_2$  und NO und nur kleine Mengen von  $N_2O$  erwarten läßt. Auf Grund dieser Ergebnisse diskutierte Hardeck ausführlich von reaktionskinetischen Erfahrungen ausgehend die in der oberen Atmosphäre möglichen Reaktionen der O- und N-Atome unter Einfluß ihrer Reaktionen mit Stickoxyden.

Photochemische Reaktionen, die für das Verständnis der Vorgänge in der oberen Atmosphäre von Wichtigkeit sind, wurden unter anderem behandelt von Zelikoff: Photolyse des  $N_2O$  bei Einstrahlung der Krypton-Resonanzwellenlängen bei 1235 und