

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 Einfüßenlassen der acetonischen Lösung in Wasser erhalten worden waren, ließen bereits Orientierungseffekte in der Kleinwinkelstreuung erkennen, während das Weitwinkelgramm 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 Braggschen Wert von 171 Å auf, wenn man das ungehobte Præparat 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 streuernder Teilchen mit der für synthetische Faserstoffe wahrscheinlich zutreffenden Struktur ("micellare Stränge") unvereinbar ist. Diese Maßgröße des "streuerungsäquivalenten Ersatzkörpers" sei nur als qualitativer Ausdruck für die zunehmende gegenseitige Verwinkelung 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 Derivaten¹⁾ 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 werden²⁾. Man verwendet Benzol oder Tetrahydrofuran als Lösungsmittel und arbeitet in einem Dreihalskolben mit Rührer, Rückflußküller 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.

¹⁾ A. Joannis, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 135, 1106 [1902]; 139, 364 [1904]. A. Stock u. W. Holle, Ber. dtsc. 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. Kolzeben, ebenda 64, 1583 [1942]. C. R. Kinney u. C. L. Mahoney, J. org. Chemistry 8, 526 [1943].

²⁾ 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-stearylamin 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	Tetra- hydrofuran	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-Oktahydrocarba- zol	92	Benzol	325 (Z)

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

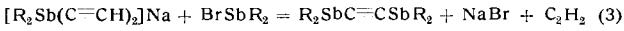
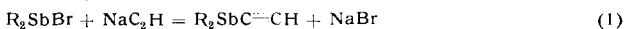
Eingegangen am 4. September 1956 [Z 384]

Aliphatische Antimonacetylen-Verbindungen

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

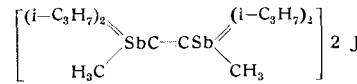
Anorganisch-Chemisches Institut der T. H. Braunschweig

In der Untersuchungsreihe über Organo-Metall- und -Metallocidacetylide der 5. Hauptgruppe¹⁾ 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. $(CH_3)_2SbC\equiv CSb(CH_3)_2$ ($K_p 116^\circ C/17 \text{ mm}$), 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



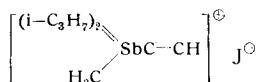
erklären. NaC_2H ist in Tetrahydrofuran schwerlöslich. Daher bleibt die CCH^- -Ionenkonzentration niedrig und die Reaktion (2) wird stark behindert. Beim Umsetzen von Diisopropyl-stibinbromid mit NaC_2H in Tetrahydrofuran wurden je nach Reaktionsdauer 30–40% $(i-C_3H_7)_2SbC\equiv CSb(i-C_3H_7)_2$ ($K_p 118^\circ C/1 \text{ mm}$) und 60–70% $(i-C_3H_7)_2SbC\equiv CH$ ($K_p 68^\circ C/15 \text{ mm}$) 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 3 proz. H_2O_2 in Aceton entstand ein kristallisierter Körper mit einem Molgewicht um 810; auch er enthielt kein Acetylen.

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



¹⁾ 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 Schwermetallen¹⁾

Von MAX ZIEGLER und Prof. Dr. O. GLEMSE

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_3NR)-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-

¹⁾ 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 violettes extrahierbares Ammoniumsalz
- 3.) $\text{H}_2[\text{PtCl}_6]$ (bzw. PtCl_4) + (R_3NH)Cl liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 4.) $\text{K}_2[\text{PdJ}_4]$ (bzw. $\text{K}_2[\text{PdCl}_4]$) liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 5.) KReO_4 liefert ein farblos extrahierbares Ammoniumsalz
- 6.) $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$ liefert ein orangefarbig extrahierbares Ammoniumsalz
- 7.) $\text{K}_4\text{H}_3\text{V}_2\text{O}_10$ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 8.) $\text{H}[\text{AuCl}_4]$ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 9.) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ liefert ein gelb extrahierbares Ammoniumsalz
- 10.) $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ liefert ein gelbrot 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 Titansulfosalizylsaures 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).

Versammlungsberichte

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, Harteck-Troy, Kistiakowsky-Cambridge, Mass., Kuiper-Yerkes 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 Absorptionspektren atmosphärischer Bestandteile) über Photochemie, Photoionisation, Strahlchemie, photoelektrische Photometrie, Probleme des Nachthimmelleuchtens, des Ozon-Gleichgewichts in der Atmosphäre, die Reaktionen der Stickoxide 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 anschlossen, 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, Zodiakallicht, 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-Moleküle im ${}^5\Sigma_g^+$ -Zustand verläuft (Kistiakowsky); mit den Spektren des Nachleuchtens von reinem Stickstoff und von Stickstoff-Sauerstoff-Mischungen im ferneren Ultraviolettwellenbereich 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-Ultraviolettwellenbereich zwischen 1400 und 1500 Å (Bates) mit den Halogenen verglichen, um Aussagen über molekulare Ionisationspotentiale machen zu können. Watanabe wandte für Absorptionsmessungen im Vakuum-ultraviolettwellenbereich an, 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 Harteck 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 Drücke 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 Harteck ausführlich von reaktionskinetischen Erfahrungen ausgehend die in der oberen Atmosphäre möglichen Reaktionen der O- und N-Atome unter Einschluß ihrer Reaktionen mit Stickoxiden.

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