

Zur qualitativen Prüfung auf chlor-haltige Substanzen hat sich folgendes sehr einfache Verfahren bewährt: Der aus der Wärmeleitfähigkeitszelle austretende Wasserstoffstrom wird, ähnlich wie beim Scott-Detektor, durch eine 8 cm lange Injektionsnadel aus VA-Stahl geleitet und angezündet. Eine in die Flamme gehaltene Kupferspirale, die zusätzlich von der Sparflamme eines Bunsenbrenners berührt wird, zeigt geringste Mengen Cl-haltiger Substanzen durch Grünfärbung der Flamme an. Für die Zuordnung unbekannter Komponenten ist diese Art der Beilstein-Probe von großem Wert, z. B. wenn in einem Benzin-Gemisch aus 20–30 Komponenten nur die chlorhaltigen Bestandteile bestimmt werden sollen. Diese können dann mit relativ geringem Arbeitsaufwand an Hand der Zuordnungstabellen identifiziert oder auch in einem zweiten Versuch isoliert werden.

Zum Schluß sei bemerkt, daß die genannten Arbeitsbedingungen nicht für alle Trennprobleme aus dem Kreis der angeführten Substanzen (Tabelle 1) in gleicher Weise

geeignet sind. Zur Bestimmung geringer Konzentrationen relativ hochsiedender Komponenten eignen sich oft kürzere Säulen trotz ihres schlechteren Trenneffektes besser, weil die Retentionszeiten kürzer und die Zonen enger werden. Die gleiche Wirkung läßt sich oft durch Erhöhung der Arbeitstemperatur oder der Strömungsgeschwindigkeit erzielen, natürlich immer auf Kosten der Trennschärfe. Bei extremen Mischungsverhältnissen eng benachbarter Komponenten muß die Säule dagegen verlängert werden.

Für die Herstellung von Hexaäthylenglykol-dimethyläther sei Dr. Vester, Farbwerke Hoechst A.-G., Werk Gendorf, gedankt. Für die Hilfe bei den Messungen danke ich H. W. Zdohorszky.

Eingegangen am 13. November 1958 [A 925]

Zuschriften

Alkyl-silylnitrate

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Eine Suspension von fein gepulvertem, trockenem Silbernitrat in absolutem Tetrahydrofuran reagiert mit langsam zugegebenem Trimethylchlorsilan bei $\sim 10^\circ\text{C}$ in ganz schwach exothermer Reaktion unter Bildung von Silberchlorid. Eine Aufarbeitung der überstehenden Lösung nach Filtration unter Feuchtigkeitsauschluß liefert gleichzeitig geringe Mengen eines farblosen Destillats vom $\text{Kp} \sim 40^\circ\text{C}$. Das nach Gl. 1 entstandene Trimethyl-



silylnitrat (I) entwickelt auch ohne Zutritt von Luftfeuchtigkeit bei Zimmertemperatur langsam immer mehr braune Stickoxyde, um schließlich ganz zu zerfallen:



Da dieser Zerfall auch bei der Destillation bereits abläuft, liegen die Ausbeuten sehr tief; nur bei raschem Arbeiten gelingt es, I zu isolieren.

Noch instabiler ist ein Dimethyl-silyldinitrat $(\text{CH}_3)_2\text{Si}(\text{NO}_2)_2$ (II) das wir durch analoge Reaktion aus Dimethyl-dichlorsilan als kurzlebige farblose Flüssigkeit darstellten. II zerfällt bereits bei 0°C exotherm zu Stickoxyden und Silicon, was ein Zerspringen geschlossener Gefäße verursachen kann. II war nicht unzersetzt destillierbar.

Eingegangen am 18. Februar 1959 [Z 745]

Orthovanadinsäureester des Trimethylsilanols

Von Priv.-Doz. Dr. MAX SCHMIDT
und Dipl.-Chem. H. SCHMIDBAUR

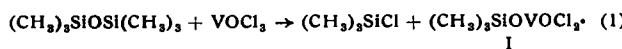
Institut für Anorganische Chemie der Universität München

Wir haben drei Trimethylsilyl-vanadate hergestellt (vgl. Tab. 1).

	Mol.-Gew.	Fp	Kp	mm	Farbe	Brech.-Index
VOCl_3	173,32	-77°C	124°C	760	gelb	—
$(\text{CH}_3)_3\text{SiOVOCl}_2$ (I)	227,03	-39°C	$35-36^\circ\text{C}$	1,0	gelb	$n_{20}^D = 1,5186$
$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_2\text{VOCl}$ (II)	280,73	—	53°C	1,1	hellgelb	—
$((\text{CH}_3)_3\text{SiO})_3\text{VO}$ (III)	334,44	-18°C	100°C	9,5	farblos	$n_{18}^D = 1,4578$

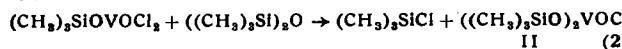
Tabelle 1

Vanadinoxylchlorid reagiert mit wasserfreiem, siedendem Hexamethyldisiloxan unter Bildung von Trimethylchlorsilan und I.



I

Wird die Reaktion nach erneutem Zusatz von Siloxan bei 100°C weitergeführt, so ist im Laufe eines Tages auch die Zweisubstitution nach:



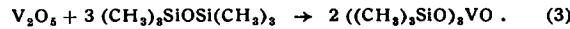
II

zu ca. 50 % abgelaufen. Das nun nach dem Abziehen von Chlor-silan und Siloxan hinterbleibende Gemisch von I und II ist durch

Destillation nur schwer trennbar, da sich II bereits bei $> 60^\circ\text{C}$ unter Disproportionierung und Abspaltung von Trimethylchlorsilan, Siloxan und VOCl_3 zersetzt und nur schwer rein zu erhalten ist. Es hinterbleibt ein rotbraunes Polymeres. I und II sind gelbe bzw. hellgelbe Flüssigkeiten, die sich schon mit Spuren Luftfeuchtigkeit intensiv rot färben und unter Bildung von Chlorwasserstoff, Siloxan und Polyvanadinsäuren zerfallen.

III bildet sich beim Eintropfen von Trimethylchlorsilan in eine Suspension von Silberorthovanadat in Methylenchlorid oder Benzol bei $8-10^\circ\text{C}$. Der Bodenkörper von Silbervanadat wandelt sich zu fast 90 % in Silberchlorid um.

In langsamer heterogener Reaktion entsteht III aus V_2O_5 und siedendem Hexamethyl-disiloxan nach:



Die Ausbeuten liegen (60 h bei 100°C) unter 10 %.

III ist farblos, färbt sich aber mit Spuren Feuchtigkeit sofort tief rot.

I, II und III lösen sich gut in organischen Lösungsmitteln. Von Alkoholen werden sie augenblicklich zu Alkoxy-silanen und intensivroten Polyvanadinsäuren zersetzt.

Eingegangen am 18. Februar 1959 [Z 748]

Chlor und Graphit

Von Prof. Dr. G.-M. SCHWAB
und Dr. K. KIRMREUTHER*

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

Während Fluor mit Graphit leicht¹⁾ und Brom langsam²⁾ reagiert, was sich auch in der katalytischen Wirkung der Kohle auf Bromierungen äußert³⁾, ist die Darstellung eines Chlorgraphits schwieriger und seine Beständigkeit auf tiefe Temperaturen beschränkt⁴⁾. Dies gilt auch für unsere Versuche, die an eine Bemerkung von Juza⁴⁾ anschließen, wonach die „Bromrestverbindung“ Chlor leichter aufnehme. Wir ließen Chlor auf einen schon durch vorherige Bildung von Bromgraphit⁵⁾ oder von FeCl_3 -Graphit⁵⁾ aufgelockerten Naturgraphit (Kropfmühl) einwirken. Hierzu behandelten wir ihn in Pulverform bei Zimmertemperatur mit Brom-Dampf bzw. erhitzen ihn im Einschlüßrohr mit FeCl_3 , beides 12–48 h, und überzeugten uns, daß Bromgraphit bzw. FeCl_3 -Graphit entstanden war. Diese Präparate wurden 4 h bei 450°C im Chlor-Strom erhitzt (Bromgraphit) bzw. im Chlor-Strom auf Temperaturen zwischen 100 und 600°C gebracht (FeCl_3 -Graphit). In beiden Fällen wurde, wie nach⁴⁾ zu erwarten, nur das Graphit-Diagramm erhalten, sowohl in direkten Debye-Scherrer- wie in Röntgenaufnahmen ($\text{FeK}\alpha$, zuweilen $\text{CrK}\alpha$, Kamera-Durchmesser 57,3 mm, 14 mA, 90 min). Es bildet sich also kein beständiger Chlor-Graphit. Analytisch konnten allenfalls 4 Gewichtsprozent Chlor (1,4 Atom-%) im Graphit gefunden werden.

Hingegen trat reproduzierbar eine andere interessante Erscheinung auf: Während der ursprüngliche Graphit und auch ein zur Verschärfung der Linien mit Benzol carburierter Graphit ein Gemisch der hexagonalen und der rhomboedrischen Modifikation darstellt, nämlich⁶⁾ (101)rhomb. zwischen (200)hex. und (111)hex. sowie (102)rhomb. zwischen (111)hex. und (202)hex. aufweist, sind nach der geschilderten Behandlung die rhomboedri-