

Strukturen und Reaktionen in Salzschnmelzen

W. Bues, Tübingen

GDCh-Ortsverband Gießen, am 14. Juni 1965

Ramanspektroskopisch lassen sich in Schnmelzen von Li_3BO_3 BO_3^{3-} -Ionen der Symmetrie D_{3h} nachweisen. Schnmelzen der Zusammensetzung $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$ enthalten neben $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen (C_{2v}) auch BO_3^{3-} - und $\text{B}_3\text{O}_5^{2-}$ -Ionen. Dies zeigt, daß $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ nach einem Donator-Acceptor-Mechanismus in BO_3^{3-} und BO_2^- aufspaltet. Das kurzlebige BO_2^- -Ion in der Schnmelze reagiert sofort weiter, entweder mit BO_3^{3-} zu $\text{B}_2\text{O}_5^{2-}$, oder mit $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ zu $\text{B}_3\text{O}_5^{2-}$; wegen der gleichen Basizität der Sauerstoffe im BO_3^{3-} und $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ reagiert das BO_2^- ohne Selektivität. Auch in Schnmelzen von $\text{Li}_5\text{B}_3\text{O}_7$ und $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$ ist das BO_3^{3-} -Ion noch nachzuweisen. Die Spektren von Metaboraten, Borax und Dibortrioxyd lassen sich von den kurzkettigen Anionen ausgehend leicht deuten: Das Bor hat in der Schnmelze immer die Koordinationszahl 3. Damit erklärt sich der große Dichteunterschied des B_2O_3 in Schnmelze und Kristall; im Kristall hat B_2O_3 die Koordinationszahl 4.

Schnmelzen von ZnCl_2 haben wie kristallisiertes ZnCl_2 Raumnetzstrukturen mit der Koordinationszahl 4 für Zink. K_2ZnCl_4 -Schnmelzen bestehen aus isolierten ZnCl_4 -Tetraedern, während KZnCl_3 -Schnmelzen Ketten von ZnCl_4 -Tetraedern enthalten. In Schnmelzgemischen von $\text{KNO}_3/\text{ZnCl}_2$ liegen ZnCl_2^{2-} und Zn^{2+} -Ionen vor.

In Schnmelzgemischen $\text{TiCl}_4/\text{CuCl}_2$ läßt sich TiCl_4 mit HCl/O_2 zu TiCl_3 oxydieren. Das Schnmelzgemisch $\text{TiCl}_4/\text{TiCl}_3/\text{CuCl}_2$ katalysiert die Chlorierung von Äthylen zu 1,2-Dichloräthan. Bei 280 °C und $\text{O}_2:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4$ - Verhältnissen 1:4:2, 1,5:4:2 und 2:4:2 beträgt die Reinheit des 1,2-Dichloräthans 99,0, 99,0 und 98,0%, der Umsatz, bezogen auf Äthylen, 26,5, 55,8 und 98,6%. In einem Glasrohr von 80 cm Länge und 2 cm Durchmesser mit eingeschmolzener G4 Fritte können für 150 g der stark schäumenden Schnmelze Gas-Verweilzeiten von ca. 30 sec erzielt werden.

[VB 939]

Kristallisation und Mikrostruktur in Hochpolymeren

H. A. Stuart, Mainz

GDCh-Ortsverband Mainz, am 1. Juli 1965

Neuere Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden haben ergeben, daß die bekannten aus Lösung oder aus der Schnmelze gewonnenen Einkristalle mit Kettenfaltung nicht ideal gebaut sind, sondern eine relativ dicke ungeordnete Deckfläche besitzen.

Die weiteren Beobachtungen an verstrecktem Polyäthylen kann man im wesentlichen durch ein erweitertes Hess-Kiessig-Modell darstellen, das sowohl durchlaufende als auch gefaltete Ketten enthält. Beim Verstrecken wird also nur ein Teil der ursprünglichen Lamelleneinkristalle ausgezogen. Besonders die durchlaufenden Ketten stehen nach dem Verstrecken unter erheblichen Spannungen, die beim Tempern relaxieren, was man vor allem am kernmagnetischen Resonanzsignal erkennen kann. Da die Ketten in den nichtkristallinen Bereichen beim Tempern teilweise eine flüssigkeitsartige Beweglichkeit erhalten, steigen die Diffusionskonstante und das Quellvermögen (Anfärbbarkeit) ganz erheblich, obwohl gleichzeitig der kristalline Anteil zunimmt. Die Feinanalyse des Röntgenkleinwinkeldiagramms nach Bonart-Hosemann zeigt, daß beim Tempern von kaltverstrecktem Polyäthylen die Fibrillen zu großen Blöcken zusammenwachsen. Dabei bilden die kristallinen Bereiche benachbarter Fibrillen ein Makrogitter in Form eines parakristallinen Schichtgitters, das im Elektronenmikroskop direkt sichtbar gemacht werden konnte. Die Kettenbeweglichkeit in den nichtkristallinen Bereichen sowie das

Verhältnis von durchlaufenden und gefalteten Ketten sind wichtige Strukturparameter, die künftig bei jeder Deutung von physikalischen und technologischen Eigenschaften beachtet werden sollten.

[VB 940]

Fortschritte in der Komplexometrie

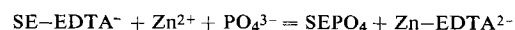
R. Pribil, Prag (Tschechoslowakei)

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 14. Mai 1965 in Erlangen

Komplexometrische Titrationsmittel können durch Maskierung störender Ionen selektiv gestaltet werden. So lassen sich einige farbige Kationen zu stabilen farblosen oder nahezu farblosen Komplexen umsetzen: Fe^{3+} mit Triäthanolamin, Cu^{2+} mit Thioglykolsäure, Mn^{3+} mit Cyanid, Co^{3+} mit Triäthanolamin oder Cyanid. Zn^{2+} und Cd^{2+} können mit β -Mercaptopropionsäure nebeneinander bestimmt werden.

Ein neues komplexometrisches Titrationsmittel ist die Triäthylentetramin-hexaessigsäure. Mit zweiwertigen Metallen wie Ga, Pb, Cd, Zn usw. bildet sie Komplexe im Verhältnis 2:1 (M_2Y), während drei- und vierwertige Metalle Komplexe nur im Verhältnis 1:1 bilden. Das Verfahren wird u. a. bei der Analyse von Gallium/Indium-Gemischen angewendet. Außerdem ermöglicht Triäthylentetramin-hexaessigsäure die Bestimmung von Thorium neben seltenen Erden sowie von Thorium neben Scandium.

Die Analyse von Gemischen seltener Erden (SE) kann mit folgender Verdrängungsreaktion vorgenommen werden:



Dabei fallen nur La, Ce, Nd und Pr als Phosphate aus. Holmium und die im Periodensystem folgenden seltenen Erden bleiben in Lösung und werden komplexometrisch bestimmt.

[VB 931]

Neue Entwicklung in der ionischen Polymerisation von cyclischen Acetalen

K. Weissermel, Frankfurt/Main-Höchst

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 12. Juli 1965

Die Polymerisation von Trioxan in der Schnmelze mit kationisch wirkenden Katalysatoren liefert hochmolekulare Polymerisate mit wiederkehrenden Oxymethyleneinheiten. Das Polymerisat enthält Halbacetal-Endgruppen und ist thermisch instabil. Durch Copolymerisation von Trioxan mit Oxacycloalkanen ist eine Stabilisierung möglich. Die instabilen Anteile lassen sich durch eine Nachbehandlung mit Alkali entfernen.

Die Copolymerisierbarkeit von Trioxan mit cyclischen Äthern nimmt mit steigender Ringgröße der Äther ab. Verwendet man statt der cyclischen Äther cyclische Acetale, so ist die Ringgröße nur von geringem Einfluß, da hier die intermediär gebildeten Oxoniumsalze leicht gespalten werden. Cyclische Acetale höherer Aldehyde und cyclische Ketale reagieren mit polymerisierendem Trioxan unter Abspaltung der Aldehyd- bzw. Ketonkomponente. Bei der Copolymerisation von Trioxan mit kleinen Mengen Äthylenoxyd ist letzteres schon nach geringen Umsätzen nahezu quantitativ in die Polymerkette eingebaut. Dennoch findet man am Ende der Polymerisation das Äthylenoxyd gleichmäßig über alle Polymermoleküle verteilt. Dies wird durch eine Transacetalisierung zwischen Polymermolekül und aktiven Kettenenden erklärt, d. h. im Verlauf der Polymerisation findet ständig Spaltung und Neuverknüpfung von Kettensegmenten statt. In Ausnutzung dieses Prinzips gelingt es, nahezu beliebige Formale, beispielsweise Polydioxolan, Poly-trans-

chinitformal oder Polyäthylenglykolformal mit Trioxan zu einheitlichen Produkten zu polymerisieren.

Als weitere Besonderheit der Trioxan-Polymerisation konnte eine Hydridwanderung am aktiven Kettenende nachgewiesen werden, die dafür verantwortlich ist, daß Formiat- und Methoxy-Endgruppen im Polymeren entstehen, und die zur Erniedrigung des theoretisch zu erwartenden Molekulargewichtes führt.

Copolymerisation von Trioxan mit Monomeren, die Halogen und/oder eine Carbonylgruppe enthalten, führt zu Produkten, die sich vernetzen lassen und sich durch eine erhöhte Haftfestigkeit gegenüber Metallen sowie eine erhöhte Anfärbbarkeit auszeichnen. [VB 948]

Farbe und Konstitution bei anorganischen Feststoffen

O. Schmitz-DuMont, Bonn

GDCh-Ortsverband Düsseldorf, am 12. April 1965

Der Aufklärung der Beziehungen zwischen Lichtabsorption und Konstitution anorganischer Feststoffe wurde die Kristallfeldtheorie zugrundegelegt. Nach ihr ist die Lichtabsorption eines farbgebenden Kations (Co^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+}) nach isomorphem Einbau in ein Wirtsgitter bedingt durch Stärke und Symmetrieeigenschaften des Kristallfeldes am Ort des farbgebenden Kations. Diese Parameter hängen ab von der Koordinationszahl, der Symmetrie des Koordinationspolyeders, sowie den Abständen zwischen dem farbgebenden Kation und den koordinierten Liganden.

Zur experimentellen Bearbeitung des Problems wurden oxydische Wirtsgitter verwendet (MgO , ZnO , Spinelle, MgTiO_3 , Silicate). Es zeigte sich, daß eine Herabsetzung der Koordinationszahl von 6 auf 4 immer eine Rotverschiebung der Hauptabsorptionsbande bewirkt. Der gleiche Effekt wird erzielt, wenn sich das farbgebende Kation in einem einfachen Wirtsgitter mit nur einer Art von kationischen Gitterplätzen befindet, und das Gitter durch größere Kationen (isomorpher Austausch) aufgeweitet wird [z. B.: $\text{Ni}_{0,01}\text{Mg}_{0,99}\text{TiO}_3$ (Ilmenitgitter, gelb) \rightarrow $\text{Ni}_{0,01}\text{Cd}_{0,99}\text{TiO}_3$ (Ilmenitgitter, rot)]. Bei komplizierten Gittern wird nur dann eine Rotverschiebung beobachtet, wenn durch den isomorphen Einbau größerer Kationen die Koordinationspolyeder geweitet werden, die das farbgebende Kation beherbergen. Das ist nicht immer der Fall. Eine Erniedrigung der Punktsymmetrie am Ort des farbgebenden Kations hat keine nennenswerte Rotverschiebung zur Folge. Aus der Beobachtung, daß beim Übergang $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{O}$ (regulär oktaedrische Koordination) \rightarrow $\text{Ni}_{0,1}\text{Mg}_{0,9}\text{TiO}_3$ (hexagonal verzerrtes Koordinationsoktaeder) eine starke Rotverschiebung aller drei Hauptabsorptionsbanden erfolgt, wurde zunächst geschlossen, daß dieser Effekt durch die Verzerrung des Koordinationspolyeders bedingt sei. Weitere Untersuchungen an Phasen vom Perowskityp zeigten aber, daß die Rotverschiebung der Banden die Anwesenheit niedrig geladener neben höher geladenen Kationen auf koordinationschemisch gleichwertigen Gitterplätzen zur Voraussetzung hat. Dadurch wird eine Schwächung des Feldes am Ort des niedrig geladenen farbgebenden Kations bewirkt.

Diese Erkenntnisse geben die Möglichkeit, aus der Lichtabsorption auf die Art der Koordination zu schließen und lokale Effekte im Kristallgitter festzustellen, was mit anderen Methoden (z. B. röntgenographisch) nicht möglich ist. Ne-

ben anderen kristallchemischen Problemen (z. B. Mischkristallbildung), kann aus Änderungen der Lichtabsorption auch auf Änderungen der Bindungsart (farbgebendes Kation – koordinierte Ionen bzw. Atome) geschlossen werden.

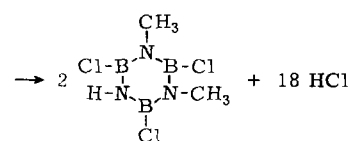
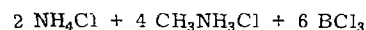
[VB 926]

Substitutions- und Kondensationsreaktionen an Borazinen

V. Gutmann, Wien (Österreich)

GDCh-Ortsverband Köln, am 18. Juni 1965

Obwohl sich Reaktionen und Eigenschaften von Borazinen an unsymmetrisch substituierten Derivaten besser verfolgen lassen, sind bisher hauptsächlich die leichter darstellbaren symmetrisch substituierten Borazine untersucht worden. Bekannte Syntheseverfahren, z. B. die Chlorborazinsynthese nach Laubengayer [1], ermöglichen auch die Darstellung unsymmetrisch substituierter Borazine [2].



Als Nebenprodukte treten dabei 1-Methyl-2.4.6-trichlorborazin, 1.3.5-Trimethyl-2.4.6-trichlorborazin und 2.4.6-Trichlorborazin auf. Um eine Kondensation dieser Produkte zu vermeiden, müssen die Borazine vor der Trennung an den B-Atomen alkyliert werden. Bei der Alkylierung mit Grignard-Verbindungen entstehen als Nebenprodukte B-N-Polyborazine [2,3].

Cyclopentadienylborazine wurden durch Umsetzung von Cyclopentadienylmetallverbindungen mit B-Halogenborazinen erhalten [4]. Diese Derivate, in welchen die Cyclopentadienylgruppen durch lokalisierte σ -Bindungen an das Bor gebunden sind, zeigen eine starke Polymerisationstendenz, reagieren mit dienophilen Partnern nach Diels-Alder und verbinden sich mit Organozinnhydriden.

Polyfluor- und Perfluororganoverbindungen von B-N-Verbindungen sind bisher kaum untersucht worden. Während β -Fluoralkyl-Grignard-Verbindungen mit B-Chlorborazinen zu B-Fluorborazinen reagieren [5], führt der Umsatz von Polyfluoralkylaminen mit BCl_3 zu N-Polyfluororgano-B-trichlorborazinen, doch ist die HCl-Abspaltung in der letzten Stufe nur schwer zu erreichen. N-Trifluoräthyl-B-trichlorborazin (frühere Angaben [6] über diese Verbindung konnten nicht bestätigt werden) kann z. B. mit Perfluoraryl-Grignard-Verbindungen zu Derivaten umgesetzt werden, in denen alle Ringatome mit Fluororganoresten substituiert sind.

[VB 937]

[1] C. A. Brown u. A. W. Laubengayer, J. Amer. chem. Soc. 77, 3699 (1955).

[2] A. Meller u. R. Schlegel, Mh. Chem., im Druck.

[3] J. J. Harris, J. org. Chemistry 26, 2155 (1961).

[4] V. Gutmann, A. Meller u. E. Schaschel, J. organometallic Chem. 2, 287 (1964).

[5] A. Meller, M. Wechsberg u. V. Gutmann, Mh. Chem., im Druck.

[6] V. F. Gridina, A. L. Klebansky u. V. A. Bartashev, J. allg. Chem. (russ.) 34 (5) 140 (1964).