

chinitformal oder Polyäthylenlykoformal 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 Anfärbarkeit 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 Kristalfeldes 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 komplizierteren 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 Perowskittyp 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.

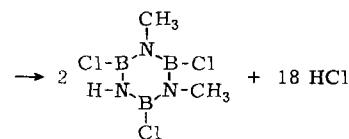
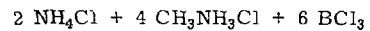
[VB 926]

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-Polyfluororganob-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 Fluororganostenen 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).