

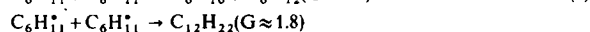
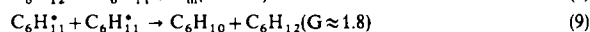
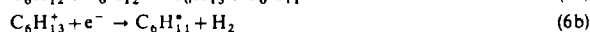
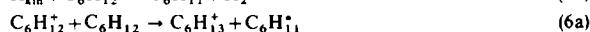
Zum Mechanismus der Cyclohexan-Radiolyse

Von Horst Herler^[*]

Cyclohexan ist gut geeignet zur Untersuchung von Reaktionen, die durch ionisierende Strahlung ausgelöst werden, da es nur eine Art von C—C- sowie C—H-Bindungen hat. Die drei Hauptprodukte – Wasserstoff, Cyclohexen (C_6H_{10}) und Bicyclohexyl ($C_{12}H_{22}$) – entstehen durch Bruch von C—H-Bindungen. Die Absorption ionisierender Strahlung führt zu angeregten und ionisierten Cyclohexanmolekülen und zu Elektronen. Sowohl experimentelle Ergebnisse als auch theoretische Überlegungen zeigen, daß die meisten dieser Elektronen noch im Coulombfeld ihres Mutterions thermalisiert werden. Einige Elektronen besitzen jedoch genug Energie, um dem Mutterion zu entkommen. Ihre Zahl beträgt ca. 0.10 Elektronen/100 eV. Für die Möglichkeit von Ionen-Molekül-Reaktionen in Flüssigkeiten ist die Lebensdauer der Ionen und Elektronen bis zu ihrer Rekombination von Bedeutung. Nach Freeman und Fayadh^[1] findet die Rekombination in $10^{-10} \pm 1s$ statt.

Die Hauptprodukte der Cyclohexan-Radiolyse werden bei Zugabe kleiner Mengen organischer Additive wie Benzol, Anthracen und Pyren vermehrt gebildet. Für alle drei Produkte wird ein Maximum bei ca. 10^{-4} mol Aromat/l beobachtet.

Folgende Reaktionen sind zu diskutieren:



Aromatische Verbindungen können Elektronen und Spezies mit positiver Ladung abfangen. Dabei wird die Elektronenanlagerung wegen der besseren Beweglichkeit der Elektronen im Vergleich zur Ladungsübertragung effektiver sein. Dies bewirkt eine Zunahme der Lebensdauer der Cyclohexan-Radikalkationen. Als Folge davon sollte die Produktbildung über Ionen-Molekül-Reaktionen an Bedeutung zunehmen, da die Effektivität der Produktbildung bei der Ionen-Molekül-Reaktion größer ist. Hinweise dafür ergeben sich beim Cyclohexan aus Untersuchungen mit Elektronenfängern, von denen sich abschätzen läßt, daß die Wahrscheinlichkeit für die Produktbildung der Ion-Elektron-Rekombination ≈ 0.7 beträgt, wenn man die der Ionen-Molekül-Reaktion = 1 setzt.

[Radiochemisches Kolloquium der Technischen Universität München, am 25. Januar 1971 in Garching] [VB 281]

[*] Dipl.-Chem. H. Herler
Institut für Radiochemie der Technischen Universität München
8046 Garching

[1] G. R. Freeman u. J. M. Fayadh, J. Chem. Phys. 43, 86 (1965).

Probleme der Flüssigchromatographie mit hohen Eingangsdrücken

Von Heinz Engelhardt^[*]

Für die Flüssigchromatographie gelten die gleichen Gesetzmäßigkeiten, wie sie für die Gaschromatographie abgeleitet wurden. Jedoch bewirken die Unterschiede in den Größenordnungen der physikalischen Größen (Viskosität, Diffusionskoeffizient u. a.), die z. B. in die Gleichung für die Bandenverbreiterung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit eingehen, eine Verlagerung des Einflusses der verschiedenen Terme dieser Gleichung.

So ist der Einfluß des Longitudinaldiffusionsterms (B-Term) in der Flüssigchromatographie sehr gering, da die Diffusion in der flüssigen mobilen Phase um den Faktor 10^4 langsamer verläuft als in Gasen. Andererseits führt gerade diese langsame Diffusion zu einem Überwiegen des Terms für verzögerten Massenübergang in der mobilen Phase (C_m -Term), und zwar zwischen der bewegten mobilen Phase zwischen den Teilchen und der in den Poren des Trägers ruhenden mobilen Phase (stagnant mobile phase). Diese Bandenverbreiterung kann durch Verringerung der Porentiefe teilweise aufgehoben werden. Dies kann durch Verkleinerung des Teilchendurchmessers geschehen ($d_p < 10 \mu m$), da dadurch auch die Porentiefe kleiner wird, oder durch Verwendung von Dünnschichtteilchen (porous layer beads), bei denen auf einem undurchlässigen Kern eine dünne poröse Oberflächenschicht ($\approx 1 \mu m$) aufgebracht ist. Diese Oberflächenschicht kann entweder durch Anätzen der Oberfläche der Teilchen erzeugt werden, wie beim Trägermaterial Corning GLC 100 (Corning Glass Works, Corning, N. Y.), oder durch Bildung einer dünnen porösen Kieselgelschicht, wie bei den Trägermaterialien Corasil (Waters Assoc., Framingham, Mass.) und Zipax (Dupont, Wilmington, Del.). Verringert man den Teilchendurchmesser, so muß man zur Erzielung der gleichen Strömungsgeschwindigkeit einen höheren Druck anlegen, dessen Grenze durch die Apparatur bedingt ist. Zum Vergleich dieser Teilchen wurde u. a. die Bandenverbreiterung in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und die Zahl der effektiven Böden/Sekunde (Maß für die Geschwindigkeit der Analyse) herangezogen.

Die Träger unterscheiden sich in ihrer Kapazität für die Aufnahme der stationären Phase. Die oberflächengeätzten Teilchen ergeben bereits bei geringen Belegungen klebrige Füllungen (0.4% 3,3'-Oxydipropionitril auf Corning GLC 100), während die anderen weit stärker belegt werden können (bis zu 2.6% 3,3'-Oxydipropionitril), ohne klebrig zu erscheinen. Mit Zipax ist die Zahl der effektiven Böden/Sekunde am größten. Berücksichtigt man jedoch die Unterschiede in der Teilchengröße, so erweisen sich Corasil und Zipax, in bezug auf mögliche Geschwindigkeit der Analyse bei gleichem Druckabfall, als nahezu gleichwertig. Für die Corning-Glaskugeln werden vergleichbare Werte nur mit an den anderen Trägern sehr stark zurückgehaltenen Substanzen erzielt.

Corasil und Zipax sind aktive Adsorbentien, da für die poröse Oberflächenschicht ein Kieselgel mit großer spezifischer Oberfläche verwendet wird. Diese Aktivität macht sich auf verschiedene Weise bemerkbar: Die relative Retention zeigt eine Abhängigkeit von der Menge der aufge-

[*] Dr. H. Engelhardt
Institut für Organische Chemie der Universität
Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Henkestraße 42

brachten stationären Phase. Die unbelegten Träger adsorbieren aus dem mit stationärer Phase gesättigten Lösungsmittel solange stationäre Phase, bis ein stationärer Zustand erreicht worden ist. Bei niedrigeren Belegungen als diesem stationären Zustand entspricht kann nicht reproduzierbar gearbeitet werden. Nur bei den Corning-Glas-kugeln sind die Werte der relativen Retention unabhängig von der Belegung.

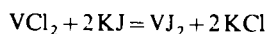
Füllt man bei einem porösen Träger alle Poren fast vollständig mit stationärer Phase (z. B. Porasil A mit 100% (w/w) 3,3'-Oxydipropionitril), so überwiegt die Bandenverbreiterung in der stationären Phase, und man findet für die stark zurückgehaltenen Substanzen geringere Bodenhöhen als für die am Anfang eluierten. Der Verlust der stationären Phase, auch bei Verwendung von vollständig gesättigten Fließmitteln, durch mechanische Erosion, der die Lebensdauer der Trennsäulen mit Dünnschichtteilchen begrenzt, macht sich bei diesen hochbelasteten Trennsäulen kaum bemerkbar. Die Belastbarkeit dieser Trennsäulen ist sehr groß.

[GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 22. Januar 1971 in Erlangen]
[VB 285]

Elektrolytische Reduktion höherer Metallhalogenide in Methanol

Von H.-J. Seifert^[*]

In methanolischer Lösung kann VCl_3 genau wie im wäßrigen Medium elektrolytisch reduziert werden. Aus der violetten Lösung des V^{2+} läßt sich beim Einengen grünes $VCl_2 \cdot 2CH_3OH$ isolieren. Durch Behandlung mit organischen Komplexbildnern wie Pyridin, Acetonitril, Tetrahydrofuran (THF), Dimethylformamid (DMF) u. a. lassen sich in einer Verdrängungsreaktion Komplexe mit diesen Liganden darstellen. Entsprechendes gilt für VBr_2 . Methanolische Lösungen von VJ_2 sind durch die Fällungsreaktion



erhältlich. Auf diesem Wege wurden auch Jodverbindungen des vierwertigen Vanadins erhalten, und zwar des Typs $[VOL_5]J_2$ (mit $L = DMF, DMSO$) sowie $VOJ(OCH_3) \cdot 3$ Pyridin.

Die Komplexe des VCl_2 lassen sich in zwei Gruppen einteilen. 1. Verbindungen des Typs $VCl_2 \cdot 4L$ sind blau oder violett; sie besitzen temperaturunabhängige magnetische Momente von ≈ 3.8 BM. 2. Verbindungen des Typs $VCl_2 \cdot 2L$ sind grün; ihre magnetischen Momente sind gegenüber den spin-only-Werten erniedrigt und stark temperaturabhängig. Durch Röntgen-Untersuchungen und Reflexionsspektren der Hydrate ließ sich zeigen, daß in Gruppe 1 isolierte Oktaeder, in Gruppe 2 vierfach eckenverknüpfte Oktaeder $[VCl_{4/2}L_2]$ vorliegen. Lösungsspektren ergaben, daß VCl_2 in allen Lösungsmitteln vollständig dissoziiert ist.

$TiCl_4$ läßt sich in Methanol zur dreiwertigen Stufe reduzieren. Aus derartigen Lösungen ist $TiCl_3 \cdot 4CH_3OH$ isolierbar, das ebenfalls Verdrängungsreaktionen eingeht. So konnte blaues $TiCl_3 \cdot 3DMF$ und grünes $TiCl_3 \cdot 2DMF$

erhalten werden. In Lösung liegt $TiCl_3$ als 1:1-Elektrolyt vor: $[TiCl_2(DMF)_4]^+ Cl^-$.

WCl_6 wird in verdünnter, HCl-haltiger Lösung zur vier- und weiter zur dreiwertigen Stufe reduziert. Aus den reduzierten Lösungen ließen sich die Chlorokomplexe $[N(CH_3)_4]_2WCl_6$ bzw. $[N(CH_3)_4]_3W_2Cl_9$ isolieren. Bei der Reduktion konzentrierter Lösungen fiel ein grüner, säureunlöslicher Niederschlag aus: $W_2Cl_4(OCH_3)_4(CH_2OH)_2$. Einkristallaufnahmen ergaben einen W-W-Abstand von 2.47 Å und deuten nach dem derzeitigen Stand der Untersuchung auf eine Verknüpfung über O-Brücken hin. Aus der Mutterlauge konnte die Verbindung $[N(CH_3)_4]_2W(OCH_3)Cl_5$ isoliert werden. Die monomeren Verbindungen des W^{IV} besitzen magnetische Momente von ≈ 1.6 BM, während das Dimere mit 0.26 BM praktisch diamagnetisch ist.

[GDCh-Ortsverband Harz, am 29. Januar 1971 in Clausthal-Zellerfeld]
[VB 282]

Die Verbrennung des elementaren Bors in Luft, eine thermodynamische Studie^[1]

Von Eberhard Büchner (Vortr.) und Ingo Husmann^[*]

Das Element Bor wird als leistungssteigernder Zusatz in Raketen verwendet. Dabei genügt es nicht, ein Triebwerk mit einer einzigen Brennkammer zu betreiben, sondern erst eine Versuchsanordnung mit zwei Brennkammern bringt befriedigende Ergebnisse^[2]. In der ersten Brennkammer wird das Bor aufgeheizt und erst in der zweiten Brennkammer unter Zugabe von Luft verbrannt.

Bei der Verbrennung des Bors in Luft entsteht ein homogenes oder heterogenes, überwiegend gasförmiges Gemisch, dessen Zusammensetzung mit einem neu abgeleiteten Rechenverfahren ermittelt werden kann. Bei den heterogenen Gemischen wird die Ausscheidung des Borsäureanhydrids als kondensierte Phase bei niedrigen Temperaturen berücksichtigt. Bei Gemischen mit geringem Sauerstoffgehalt tritt elementares (unverbranntes) Bor als kondensierte Phase in Erscheinung. Weiterhin wurden Berechnungen durchgeführt, ob und wann Borstickstoff (als kondensierte Phase) auftritt.

Das oben erwähnte Rechenverfahren berücksichtigt, daß bei der Verbrennung von Bor mit Luft folgende Spezies entstehen können: B, B_2O_3 , B_2O_2 , BO_2 , BO, BN, N_2 , N, NO, O_2 und O. Bei genügender Luftzufuhr werden neben dem Hauptverbrennungsprodukt B_2O_3 auch beträchtliche Mengen BO_2 gebildet.

Beim heterogenen System mit flüssigem B_2O_3 befindet sich entsprechend der Voraussetzung des Rechenverfahrens (gleitendes Gleichgewicht) die zugehörige gasförmige Phase im Gleichgewicht mit den gasförmigen Boroxiden, so daß man den Anteil des flüssigen B_2O_3 als Differenz berechnen kann.

Mit der Gaszusammensetzung kennt man auch die Enthalpiewerte der Verbrennungsprodukte für vorgegebene Temperaturen und Drücke. Nach der Berechnung der zugehörigen Entropiewerte stellt man ein Enthalpie-Entropie-Diagramm auf. Die Brennkammer-Isobaren schneiden die

[*] Prof. Dr. H.-J. Seifert
Institut für Anorganische und Analytische Chemie der Universität
63 Gießen, Ludwigstraße 21

[*] Doz. Dr. E. E. Büchner und Dipl.-Ing. I. Husmann
Institut für Flugantriebe der Technischen Universität
8 München 2, Arcisstraße 21