

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.

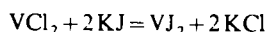
Füllt man bei einem porösen Träger alle Poren fast vollständig mit stationärer Phase (z. B. Porasil A mit 100% (w/w) 3,3'-Oxydipropionitril), so überwiegt die Bandenverbreiterung in der stationären Phase, und man findet für die stark zurückgehaltenen Substanzen geringere Bodenhöhen als für die am Anfang 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

Isenthalpe des Gemischheizwertes in je einem Punkte, von dem aus die isentrop angenommene Entspannung vor sich geht. Der Schnittpunkt dieser Isentrope mit der Entspannungs-isobare (z. B. 1 bar) liefert die in kinetische Energie überführbare Enthalpiedifferenz, woraus die Ausströmgeschwindigkeit der Verbrennungsgase aus der Düse der zweiten Brennkammer berechnet werden kann. Für ein Gemisch Bor + Luft, $\lambda = 1.1^{[1]}$, beträgt die Ausströmgeschwindigkeit für das Spannungsverhältnis 20:1 1893 m/s, die Brennkammertemperatur ($P = 20$ bar) 2717°K und die Entspannungstemperatur (20:1) 2070°K.

[Seminar für Raumfahrttechnik, am 14. Januar 1971 in der Techn. Universität München] [VB 283]

[1] I. Husmann, Diplomarbeit, Technische Universität München 1969.

[2] K. Schadow, AJAAJ 7, 1870 (1969).

[3] λ = Oxidatorverhältnis.

Organische Reaktionen im Plasma von Glimmentladungen

Von Harald Suhr^[*]

Wenn Elektronen mit einer Energie von einigen eV auf organische Moleküle treffen, so werden diese teilweise verändert, und es können Umlagerungen, Fragmentierungen oder bei höheren Drucken auch bimolekulare Prozesse auftreten. Diese Vorgänge sind zum Teil lange bekannt, waren aber präparativ ungeeignet, weil bei den bisherigen Untersuchungen die Substanzen weitgehend zerstört wurden unter Bildung von niedrigmolekularen Gasen und von Teer. Es wurde jetzt ein Verfahren ausgearbeitet, das Elektronenstoßprozesse präparativ ausnutzt. Die Versuchsanordnung ähnelt einer Vakuumdestillation, bei der im Dampfraum durch Hochspannung oder Hochfrequenz eine Glimmentladung erzeugt wird. Einfache Laboratoriumsanordnungen (mit etwa 100 Watt) liefern pro kWh 0.1–1 mol Reaktionsprodukt.

Eine Reihe von Reaktionen verlaufen im Plasma besonders gut. Sie wurden zunächst an den Grundkörpern ausgearbeitet, lassen sich aber auch auf substituierte Verbindungen übertragen. Hohe Ausbeuten liefert die dehydrierende Dimerisierung, etwa vom Benzol zum Biphenyl oder von Methyлароматен zu 1,2-Diaryläthanen. Ebenso zählen Umlagerungsreaktionen von Alkyl-aryl-äthern und *N,N*-Dialkylanilinen zu Alkylphenolen bzw. *N*-Alkylalkylanilinen und *cis-trans*-Isomerisierungen zu den bevorzugten Plasmareaktionen. Bei den Eliminierungen verlaufen in besonders guten Ausbeuten Decarbonylierungen, z. B. vom Benzophenon zum Biphenyl, vom Campher zum Trimethylbicyclohexan oder von Naphtholen zu Indenen, sowie Decarboxylierungen von Carbonsäuren und Carbonsäureanhydriden zu Kohlenwasserstoffen. Dehydrierungen unter Ringschluß, z. B. die Reaktion vom Diphenylamin zum Carbazol oder vom Hydroxybiphenyl zum Dibenzofuran bieten andere interessante Anwendungsmöglichkeiten der Plasmachemie.

Plasmareaktionen verlaufen vorwiegend radikalisch. Die Elektronen übertragen die Energie des äußeren Feldes auf die Moleküle. So entstehen angeregte Moleküle, ionisierte

Moleküle oder negative Ionen, die dann entweder direkt oder nach Zerfall in Radikale die Reaktionsprodukte bilden. In den einzelnen Verbindungsklassen findet man unterschiedliche Mechanismen. Manche ähneln denen der Pyrolyse, andere der Photolyse oder den Vorgängen im Massenspektrometer, wieder andere haben keinerlei Ähnlichkeit mit bekannten Mechanismen.

Die Umsetzungen organischer Moleküle im Plasma bieten interessante präparative Möglichkeiten. Mehrere Verfahren wurden im Laboratoriumsmaßstab ausgearbeitet; eine Übertragung in den technischen Maßstab ist durchaus möglich.

[GDCh-Ortsverband Süd-Württemberg, am 22. Januar 1971 in Tübingen] [VB 284]

Neue Sulfide der Metalle

Von Welf Bronger^[*]

Wenn man die binären Metallsulfide in ihrer Anordnung nach dem Periodensystem betrachtet, so fällt auf, daß an den Nahtstellen bezüglich des Einschubs der Übergangsmetalle stark ausgeprägte Eigenschaftsänderungen auftreten. Der strukturelle Aufbau läßt dies besonders deutlich erkennen: So kristallisieren Sulfide von Metallen, die leere oder vollständig aufgefüllte d-Niveaus haben – abgeschwächt gilt das auch noch für Metalle mit einer Halbbesetzung – in salzartigen Strukturtypen, Sulfide von Metallen mit teilweise aufgefüllten d-Schalen dagegen in Strukturanordnungen, die Metall-Metall-Wechselwirkungen erkennen lassen. In diesem Zusammenhang schienen Synthesen und Untersuchungen zur Struktur von solchen Sulfiden interessant, die als ternäre Verbindungen sowohl ein Hauptgruppen- als auch ein Übergangsmetall enthalten.

Die Darstellung von Sulfiden mit schweren Alkalimetallen einerseits und d-Elementen andererseits gelang über Schmelzreaktionen in einer Inertgasatmosphäre. Als Ausgang dienten Gemenge aus Alkalimetallcarbonaten oder -sulfiden, Übergangsmetall und Schwefel. Folgende Phasen konnten synthetisiert werden:

$K_2Mn_3S_4$	$KFeS_2$		$K_2Ni_3S_4$
$Rb_2Mn_3S_4$	$RbFeS_2$	$Rb_2Co_3S_4$	$Rb_2Ni_3S_4$
$Cs_2Mn_3S_4$	$CsFeS_2$	$Cs_2Co_3S_4$	$Cs_2Ni_3S_4$
			$K_2Pd_3S_4$
			$Rb_2Pd_3S_4$
			$Cs_2Pd_3S_4$
			K_2PtS_2

Röntgenstrukturuntersuchungen an Einkristallen ergaben für die Ferrate einen Aufbau, der durch Kantenverknüpfungen der die Eisenatome umgebenden Schwefeltetraeder^[1, 2] zu Ketten charakterisiert ist. Bei den Mangantaten und Cobaltaten sind die entsprechenden Schwefel-

[*] Prof. Dr. W. Bronger
Institut für Anorganische Chemie der Technischen Hochschule
51 Aachen, Templergraben 55

[1] J. W. Boon u. C. H. Mac Gillary, Recl. Trav. Chim. Pays-Bas 61, 910 (1942).

[2] W. Bronger, Z. Anorg. Allg. Chem. 359, 225 (1968).

[3] W. Bronger, Angew. Chem. 78, 113 (1966); Angew. Chem. internat. Edit. 5, 134 (1966).

[4] W. Bronger u. P. Böttcher, unveröffentlicht.

[5] W. Bronger u. J. Huster, J. Less Common Metals 23, 67 (1971).

[6] W. Bronger u. O. Günther, unveröffentlicht.

[*] Prof. Dr. H. Suhr
Chemisches Institut der Universität
74 Tübingen, Wilhelmstraße 33