

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-Glaskugeln sind die Werte der relativen Retention unabhängig von der Belegung.

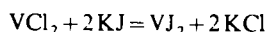
Füllt man bei einem porösen Träger alle Poren fast vollständig mit stationärer Phase (z. B. Porasil A mit 100% (w/w) 3,3'-Oxydipropionitril), so überwiegt die Bandenverbreiterung in der stationären Phase, und man findet für die stark zurückgehaltenen Substanzen geringere Bodenhöhen als für die am Anfang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

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  $\approx 3.8$  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  $\approx 1.6$  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<sup>(1)</sup>

Von Eberhard Büchner (Vortr.) und Ingo Husmann<sup>(\*)</sup>

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<sup>(2)</sup>. 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