

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.

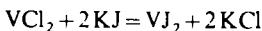
Füllt man bei einem porösen Träger alle Poren fast vollständig mit stationärer Phase (z. B. Porasil A mit 100% (w/w) 3,3'-Oxydipropionitril), so überwiegt die Bandenverbreiterung in der stationären Phase, und man findet für die stark zurückgehaltenen Substanzen geringere Bodenhöhen als für die am Anfang eluierten. Der Verlust der stationären Phase, auch bei Verwendung von vollständig gesättigten Fließmitteln, durch mechanische Erosion, der die Lebensdauer der Trennsäulen mit Dünnenschichtteilchen begrenzt, macht sich bei diesen hochbeladenen 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 $\text{VCl}_2 \cdot 2\text{CH}_3\text{OH}$ 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 $[\text{VOL}_5]\text{J}_2$ (mit L = DMF, DMSO) sowie $\text{VOJ}(\text{OCH}_3)_3$ Pyridin.

Die Komplexe des VCl_2 lassen sich in zwei Gruppen einteilen. 1. Verbindungen des Typs $\text{VCl}_2 \cdot 4\text{L}$ sind blau oder violett; sie besitzen temperaturunabhängige magnetische Momente von ≈ 3.8 BM. 2. Verbindungen des Typs $\text{VCl}_2 \cdot 2\text{L}$ sind grün; ihre magnetischen Momente sind gegenüber den spin-only-Werten erniedrigt und stark temperaturabhängig. Durch Röntgen-Untersuchungen und Reflexionspektren der Hydrate ließ sich zeigen, daß in Gruppe 1 isolierte Oktaeder, in Gruppe 2 vierfach eckenverknüpfte Oktaeder $[\text{VCl}_{4/2}\text{L}_2]$ 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 $\text{TiCl}_3 \cdot 4\text{CH}_3\text{OH}$ isolierbar, das ebenfalls Verdrängungsreaktionen eingeht. So konnte blaues $\text{TiCl}_3 \cdot 3\text{DMF}$ und grünes $\text{TiCl}_3 \cdot 2\text{DMF}$

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

erhalten werden. In Lösung liegt TiCl_3 als 1:1-Elektrolyt vor: $[\text{TiCl}_2(\text{DMF})_4]^+ \text{Cl}^-$.

WCl_6 wird in verdünnter, HCl-haltiger Lösung zur vier- und weiter zur dreiwertigen Stufe reduziert. Aus den reduzierten Lösungen ließen sich die Chlorokomplexe $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{WCl}_6$ bzw. $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_3\text{W}_2\text{Cl}_9$ isolieren. Bei der Reduktion konzentrierterer Lösungen fiel ein grüner, säureunlöslicher Niederschlag aus: $\text{W}_2\text{Cl}_4(\text{OCH}_3)_4(\text{CH}_2\text{OH})_2$. 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 $[\text{N}(\text{CH}_3)_4]_2\text{W}(\text{OCH}_3)\text{Cl}_5$ 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 Borststickstoff (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

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