

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 Methyларомaten 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 Halbbezetzung – 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 Mangananen 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

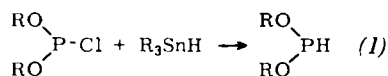
polyeder zweidimensional über Kanten zu Schichten verknüpft^[3, 4]. In den Palladaten^[5] und dem Platinat^[6] – die Struktur der Niccolate ist noch unbekannt – haben die Übergangsmetallatome eine planare Ligandenumgebung. Seitenverknüpfungen der Schwefelrechtecke ergeben wieder Schichten- bzw. Kettenstrukturen. Allgemein läßt der Aufbau dieser Verbindungen eine Einordnung zwischen

den stärker legierungsartigen Sulfiden und den stärker salzartigen Komplexverbindungen der Übergangsmetalle zu. Durch die Ausbildung von Schichten oder Ketten werden die stärker metallischen Struktureinheiten von den ionischen deutlich getrennt.

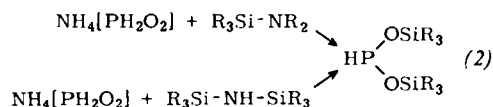
[Vortrag beim Tag der Chemie, am 22. Januar 1971 in Aachen]
[VB 286]

RUNDSCHAU

Ester der unterphosphorigen Säure, die bisher unbekannt waren, konnten von zwei russischen Arbeitsgruppen dargestellt werden. *I. F. Lucenko, M. V. Proskurina* und *A. A. Borisenko* erhielten Alkylester (1) aus den Dialkoxychlorphosphanen mit Trialkylstannan in Äther oder Tetrahydrofuran bei 30°C.



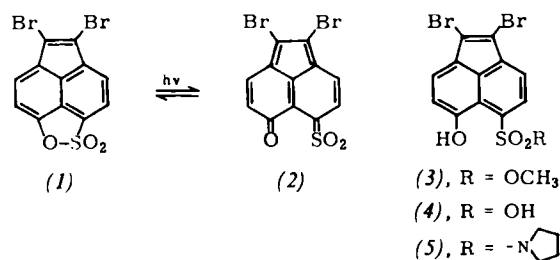
Ester mit kleinem R (Methyl, Äthyl) waren nicht faßbar; sie zersetzten sich zu gelben, polymeren Feststoffen. Ester mit großem R dagegen konnten durch Vakuumdestillation gewonnen werden. Sie sind farblose Flüssigkeiten, die an der Luft rauchen und dabei unter großer Wärmetönung oxidiert werden. — *M. G. Voronkov* und *L. Z. Martur* konnten Trialkylsilyl ester (2) der unterphosphorigen Säure durch Umsetzung von Ammoniumhypophosphit mit Dialkylamino-trialkylsilan oder Hexaalkyldisilazan bei Temperaturen um 100°C gewinnen. / Doklady



Akad. Nauk SSSR 193, 828 (1970); Zh. Obshch. Khim. 40, 2135 (1970) / -Fa.

[Rd 348]

5,6-Dibromacenaphthyleno[5,5a,6-cd]-1,2-oxathiol-2,2-dioxid (1), eine Vorstufe des potentiellen Sulfens (2), synthetisierten und untersuchten *S. T. Weintraub* und *B. F. Plummer*. Beim Bestrahlen von (1) in wasserfreiem Methanol (Hanovia-450-W-Lampe, Pyrex-Filter) bei Raumtemperatur wurde der Sulfonsäureester (3) erhalten. Aus (1) und



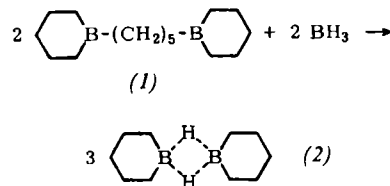
CH₃O⁻/CH₃OH konnte ebenfalls (3) dargestellt werden. Aus einer Lösung von (1) in Methanol, die zwei Wochen im Dunkeln aufbewahrt wurde, konnte nach Auflösen des braunen Niederschlages in Wasser die Säure (4) erhalten werden. Mit Pyrrolidin reagiert (1) sofort unter Purpurfärbung zu (5). Die Autoren deuten diese und weitere Ergebnisse durch die Annahme des Sulfens (2) als Zwischenstufe. / J. Org. Chem. 36, 361 (1971) / -Ee.

[Rd 347]

Tetrakis(pentacarbonylmangan)uran, den ersten Komplex mit Uran-Übergangsmetall-Bindung, stellten *R. L. Bennett, M. I. Bruce* und *F. G. A. Stone* dar. Aus Lösungen von Natriumpentacarbonylmanganat und Urantetrachlorid in THF, die nach 3 Std. Stehen bei Raumtemperatur tiefgefroren waren, konnte in 50% Ausbeute ein orangefarbenes Pulver isoliert werden, das sich als reines U[Mn(CO)₅]₄ erwies. Es ist extrem luftempfindlich und zersetzt sich bei 180°C. / J. Organometal. Chem. 26, 355 (1971) / -Ee.

[Rd 341]

Bis(perhydroborin) (2) und B-Alkyl-perhydroborine erhielten *H. C. Brown* und *E.-I. Negishi* auf einem einfachen neuen Wege. 1,5-Bis(perhydroborin-1-yl)pentan (1) setzt sich mit Boran bei 25°C schnell zum Bis(perhydroborin) (2) um. Das Ausgangsmaterial (1) ist durch Hydroborierung von 1,4-Pentadien mit Boran und anschließende



thermische Isomerisierung zu erhalten. (2) reagiert mit Olefinen bei 25°C in ausgezeichneten Ausbeuten zu B-Alkyl-perhydroborinen. Wenn diese Verbindungen nur als Zwischenprodukte benötigt werden, braucht man weder das Bis(perhydroborin) noch die B-Alkyl-perhydroborine zu isolieren. / J. Organometal. Chem. 26, C67 (1971) / -Kr.

[Rd 340]