

## Strukturen und Reaktionen in Salzschnmelzen

W. Bues, Tübingen

GDCh-Ortsverband Gießen, am 14. Juni 1965

Ramanspektroskopisch lassen sich in Schnmelzen von  $\text{Li}_3\text{BO}_3$   $\text{BO}_3^{3-}$ -Ionen der Symmetrie  $D_{3h}$  nachweisen. Schnmelzen der Zusammensetzung  $\text{Li}_4\text{B}_2\text{O}_5$  enthalten neben  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$ -Ionen ( $\text{C}_{2v}$ ) auch  $\text{BO}_3^{3-}$ - und  $\text{B}_3\text{O}_5^{2-}$ -Ionen. Dies zeigt, daß  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$  nach einem Donator-Acceptor-Mechanismus in  $\text{BO}_3^{3-}$  und  $\text{BO}_2^-$  aufspaltet. Das kurzlebige  $\text{BO}_2^-$ -Ion in der Schnmelze reagiert sofort weiter, entweder mit  $\text{BO}_3^{3-}$  zu  $\text{B}_2\text{O}_5^{2-}$ , oder mit  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$  zu  $\text{B}_3\text{O}_5^{2-}$ ; wegen der gleichen Basizität der Sauerstoffe im  $\text{BO}_3^{3-}$  und  $\text{B}_2\text{O}_4^{2-}$  reagiert das  $\text{BO}_2^-$  ohne Selektivität. Auch in Schnmelzen von  $\text{Li}_5\text{B}_3\text{O}_7$  und  $\text{Li}_6\text{B}_4\text{O}_9$  ist das  $\text{BO}_3^{3-}$ -Ion noch nachzuweisen. Die Spektren von Metaboraten, Borax und Dibortrioxyd lassen sich von den kurzkettigen Anionen ausgehend leicht deuten: Das Bor hat in der Schnmelze immer die Koordinationszahl 3. Damit erklärt sich der große Dichteunterschied des  $\text{B}_2\text{O}_3$  in Schnmelze und Kristall; im Kristall hat  $\text{B}_2\text{O}_3$  die Koordinationszahl 4.

Schnmelzen von  $\text{ZnCl}_2$  haben wie kristallisiertes  $\text{ZnCl}_2$  Raumnetzstrukturen mit der Koordinationszahl 4 für Zink.  $\text{K}_2\text{ZnCl}_4$ -Schnmelzen bestehen aus isolierten  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraedern, während  $\text{KZnCl}_3$ -Schnmelzen Ketten von  $\text{ZnCl}_4$ -Tetraedern enthalten. In Schnmelzgemischen von  $\text{KNO}_3/\text{ZnCl}_2$  liegen  $\text{ZnCl}_2^{2-}$  und  $\text{Zn}^{2+}$ -Ionen vor.

In Schnmelzgemischen  $\text{TiCl}_4/\text{CuCl}_2$  läßt sich  $\text{TiCl}_4$  mit  $\text{HCl}/\text{O}_2$  zu  $\text{TiCl}_3$  oxydieren. Das Schnmelzgemisch  $\text{TiCl}_4/\text{TiCl}_3/\text{CuCl}_2$  katalysiert die Chlorierung von Äthylen zu 1,2-Dichloräthan. Bei 280 °C und  $\text{O}_2:\text{HCl}:\text{C}_2\text{H}_4$  ~ Verhältnissen 1:4:2, 1,5:4:2 und 2:4:2 beträgt die Reinheit des 1,2-Dichloräthans 99,0, 99,0 und 98,0%, der Umsatz, bezogen auf Äthylen, 26,5, 55,8 und 98,6%. In einem Glasrohr von 80 cm Länge und 2 cm Durchmesser mit eingeschmolzener G4 Fritte können für 150 g der stark schäumenden Schnmelze Gas-Verweilzeiten von ca. 30 sec erzielt werden.

[VB 939]

## Kristallisation und Mikrostruktur in Hochpolymeren

H. A. Stuart, Mainz

GDCh-Ortsverband Mainz, am 1. Juli 1965

Neuere Untersuchungen mit den verschiedensten Methoden haben ergeben, daß die bekannten aus Lösung oder aus der Schnmelze gewonnenen Einkristalle mit Kettenfaltung nicht ideal gebaut sind, sondern eine relativ dicke ungeordnete Deckfläche besitzen.

Die weiteren Beobachtungen an verstrecktem Polyäthylen kann man im wesentlichen durch ein erweitertes Hess-Kiessig-Modell darstellen, das sowohl durchlaufende als auch gefaltete Ketten enthält. Beim Verstrecken wird also nur ein Teil der ursprünglichen Lamelleneinkristalle ausgezogen. Besonders die durchlaufenden Ketten stehen nach dem Verstrecken unter erheblichen Spannungen, die beim Tempern relaxieren, was man vor allem am kernmagnetischen Resonanzsignal erkennen kann. Da die Ketten in den nichtkristallinen Bereichen beim Tempern teilweise eine flüssigkeitsartige Beweglichkeit erhalten, steigen die Diffusionskonstante und das Quellvermögen (Anfärbbarkeit) ganz erheblich, obwohl gleichzeitig der kristalline Anteil zunimmt. Die Feinanalyse des Röntgenkleinwinkeldiagramms nach Bonart-Hosemann zeigt, daß beim Tempern von kaltverstrecktem Polyäthylen die Fibrillen zu großen Blöcken zusammenwachsen. Dabei bilden die kristallinen Bereiche benachbarter Fibrillen ein Makrogitter in Form eines parakristallinen Schichtgitters, das im Elektronenmikroskop direkt sichtbar gemacht werden konnte. Die Kettenbeweglichkeit in den nichtkristallinen Bereichen sowie das

Verhältnis von durchlaufenden und gefalteten Ketten sind wichtige Strukturparameter, die künftig bei jeder Deutung von physikalischen und technologischen Eigenschaften beachtet werden sollten.

[VB 940]

## Fortschritte in der Komplexometrie

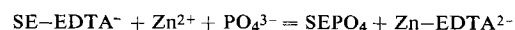
R. Pribil, Prag (Tschechoslowakei)

GDCh-Ortsverband Nordbayern, am 14. Mai 1965 in Erlangen

Komplexometrische Titrationsmittel können durch Maskierung störender Ionen selektiv gestaltet werden. So lassen sich einige farbige Kationen zu stabilen farblosen oder nahezu farblosen Komplexen umsetzen:  $\text{Fe}^{3+}$  mit Triäthanolamin,  $\text{Cu}^{2+}$  mit Thioglykolsäure,  $\text{Mn}^{3+}$  mit Cyanid,  $\text{Co}^{3+}$  mit Triäthanolamin oder Cyanid.  $\text{Zn}^{2+}$  und  $\text{Cd}^{2+}$  können mit  $\beta$ -Mercaptopropionsäure nebeneinander bestimmt werden.

Ein neues komplexometrisches Titrationsmittel ist die Triäthylentetramin-hexaessigsäure. Mit zweiwertigen Metallen wie Ga, Pb, Cd, Zn usw. bildet sie Komplexe im Verhältnis 2:1 ( $\text{M}_2\text{Y}$ ), während drei- und vierwertige Metalle Komplexe nur im Verhältnis 1:1 bilden. Das Verfahren wird u. a. bei der Analyse von Gallium/Indium-Gemischen angewendet. Außerdem ermöglicht Triäthylentetramin-hexaessigsäure die Bestimmung von Thorium neben seltenen Erden sowie von Thorium neben Scandium.

Die Analyse von Gemischen seltener Erden (SE) kann mit folgender Verdrängungsreaktion vorgenommen werden:



Dabei fallen nur La, Ce, Nd und Pr als Phosphate aus. Holmium und die im Periodensystem folgenden seltenen Erden bleiben in Lösung und werden komplexometrisch bestimmt.

[VB 931]

## Neue Entwicklung in der ionischen Polymerisation von cyclischen Acetalen

K. Weissermel, Frankfurt/Main-Höchst

GDCh-Ortsverband Braunschweig, am 12. Juli 1965

Die Polymerisation von Trioxan in der Schnmelze mit kationisch wirkenden Katalysatoren liefert hochmolekulare Polymerisate mit wiederkehrenden Oxymethyleneinheiten. Das Polymerisat enthält Halbacetal-Endgruppen und ist thermisch instabil. Durch Copolymerisation von Trioxan mit Oxacycloalkanen ist eine Stabilisierung möglich. Die instabilen Anteile lassen sich durch eine Nachbehandlung mit Alkali entfernen.

Die Copolymerisierbarkeit von Trioxan mit cyclischen Äthern nimmt mit steigender Ringgröße der Äther ab. Verwendet man statt der cyclischen Äther cyclische Acetale, so ist die Ringgröße nur von geringem Einfluß, da hier die intermediär gebildeten Oxoniumsalze leicht gespalten werden. Cyclische Acetale höherer Aldehyde und cyclische Ketale reagieren mit polymerisierendem Trioxan unter Abspaltung der Aldehyd- bzw. Ketonkomponente. Bei der Copolymerisation von Trioxan mit kleinen Mengen Äthylenoxyd ist letzteres schon nach geringen Umsätzen nahezu quantitativ in die Polymerkette eingebaut. Dennoch findet man am Ende der Polymerisation das Äthylenoxyd gleichmäßig über alle Polymermoleküle verteilt. Dies wird durch eine Transacetalisierung zwischen Polymermolekül und aktiven Kettenenden erklärt, d. h. im Verlauf der Polymerisation findet ständig Spaltung und Neuverknüpfung von Kettensegmenten statt. In Ausnutzung dieses Prinzips gelingt es, nahezu beliebige Formale, beispielsweise Polydioxolan, Poly-trans-