

nen Literaturwerte. Beispielsweise ist bei 60 °C  $k_{ab} = 5 \cdot 10^8$ . Das läßt vermuten, daß auch ohne den Einfluß des Trommsdorff-Effektes Diffusionsvorgänge den Polymerisationsvorgang (mindestens teilweise) kontrollieren.

### Entropie- und Energie-Veränderungen bei der elastischen Dehnung gequollener Polyvinylalkohol-Modellfäden

H. Abe und W. Prins, Delft/Niederlande

Es wurden aus einem wäßrigen Polyvinylalkohol-Gel, welches 20 % Polyvinylalkohol (völlig hydrolysiertes Polyvinylalkohol, < 1 % Acetyl-Reste) enthielt, isotrope, zylindrische Modellfäden in einem Methylalkohol-Koagulationsbad hergestellt. Die gequollenen Fäden wurden mit Diacetaldehyd-monosulfid bei unterschiedlichen Temperaturen in einem angesäuerten  $\text{Na}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  Bad vernetzt. Derart konnten verschiedene Vernetzungsgrade (1 bis 11 % umgesetzte OH-Gruppen) und Quellungsgrade (2 bis 9) der Fäden (Durchmesser 0,5 bis 0,8 mm) erhalten werden. Eine zweite Art von Fäden wurde aus einer 40-proz. Lösung partiell hydrolysierten Polyvinylalkohole (13 % Acetyl-Reste) gesponnen und mit Formaldehyd behandelt. Dann entstehen nur intramolekulare Ringe (36 % der Hydroxyl-Gruppen reagieren). Beide Arten von Fäden sind in kochendem Wasser nicht mehr löslich.

Spannung-Dehnung- und Spannung-Temperatur-Diagramme der Fäden im Quellungsgleichgewicht in Wasser (20 bis 90 °C) wurden ermittelt. Eine vollständige thermodynamische Analyse der Elastizität erfordert auch Messungen des Fadenvolumens (mikroskopisch) in Abhängigkeit von der Dehnung und Temperatur [1, 2].

Die Analyse zeigt, daß die Elastizität des Formaldehyd-Fadens der verallgemeinerten Kautschuk-Theorie gehorcht [3] (u. a. ist die Dehnungsenergie negativ und angenähert ebenso groß wie die negative Dehnungsentropie). Die Dialdehyd-Fäden verhalten sich oberhalb 70 °C fast wie ein idealer Kautschuk (keine Dehnungsenergie), weisen aber große positive Dehnungsenergien und -Entropien unterhalb 70 °C auf. Dieses Verhalten bei niedrigen Temperaturen ist wahrscheinlich eine Folge der Tendenz völlig hydrolysierten Polyvinylalkohole zur partiellen Kristallisation, oder der Tendenz zur partiellen Spiralbildung ihrer Ketten.

### Assoziation von Hochpolymeren in Lösung

J. Hengstenberg und E. Schuch, Ludwigshafen

In Lösungen von Hochpolymeren ist mehrfach die Bildung von Assoziaten festgestellt worden. Die Bildung der Assoziate ist oft reversibel und beeinflusst das Verhalten der Lösungen besonders bei der Fraktionierung und bei Molekulargewichtsbestimmungen.

Am Polyvinylchlorid wurden von den Vortr. die Voraussetzungen für die Bildung von Assoziaten und ihr Verhalten eingehend untersucht. Untersuchungen mit der Ultrazentrifuge ergaben, daß die Assoziate aus einer bestimmten Anzahl von Einzelmolekülen bestehen; sie bilden diskrete Teilchen, deren Mengen bis zu 50 % des gelösten Stoffes betragen können. Assoziate von Polyvinylchlorid treten in Dioxan, Methyläthylketon, Dimethylformamid, Tetrahydrofuran sowie in solchen Lösungsmittelgemischen auf, die Alkohole enthalten. In Cyclohexanon wurden Assoziate im allgem. nicht beobachtet. In Mischungen von Lösungsmitteln hängt ihre Entstehung von dem Löseverfahren ab.

Starken Einfluß auf die Assoziation hat das Molekulargewicht. Mit dessen Zunahme wächst auch der Anteil der

Assoziate stark. In Lösungen hochpolymerer Fraktionen kann er 50 % betragen (bei unfractionierten Produkten erheblich niedriger). Die Konzentrationsabhängigkeit des assoziierten Anteils ist gering; auch bei  $c = 0,1$  g/100 ml ist er noch nachweisbar.

In den meisten Systemen zerfallen die Assoziate bei höheren Temperaturen, bilden sich jedoch nach der Abkühlung, z. T. allerdings sehr langsam, erneut.

Das Teilchengewicht der Assoziate läßt sich aus ihrem Sedimentations-Koeffizienten abschätzen. Für die Assoziate ist (auf die Konzentration  $c = 0$  extrapoliert) die Sedimentationskonstante etwa 4- bis 6-mal so groß wie für die Einzelmoleküle. Elektronenmikroskopisch ergab sich ein Teilchendurchmesser von 158 Å. [VB 564]

### Mechanismen der Chromsäure-Oxydation

K. B. Wiberg, Seattle, Washington (USA)

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 16. Januar 1962

Die Geschwindigkeiten der Oxydation aliphatischer sowie der Seitenketten aromatischer Kohlenwasserstoffe laufen den Geschwindigkeiten der radikalischen Wasserstoff-Abspaltung parallel. Hingegen sind sie von den relativen Solvolysengeschwindigkeiten der entspr. Chloride recht verschieden. Hieraus und aus anderen Beobachtungen ist zu schließen, daß während des Primärschrittes ein Wasserstoff-Atom aus dem Kohlenwasserstoff-Molekül abgespalten wird. Das entstehende Alkyl- oder (substituierte) Benzyl-Radikal reagiert zum Endprodukt weiter.

Die Oxydation eines Kohlenwasserstoffs mit optisch aktivem tertiärem Reaktionszentrum ergab einen tertiären Alkohol, in welchem die Konfiguration zu 80 % erhalten geblieben war. Dies läßt darauf schließen, daß der zweite Schritt der Reaktion in der Rekombination des Alkyl-Radikals mit Chrom(V) innerhalb des Lösungsmittelkäfigs besteht. Dadurch bildet sich Chrom(IV)-ester, der unter Chrom-Sauerstoff-Spaltung hydrolysiert wird. Diese Ansicht ist auch mit dem Verlauf der Hydrolyse von Tetra-tert.-butoxy-chrom(IV) in Einklang.

Etwas anders verläuft die Etard-Reaktion der Kohlenwasserstoffe. Die Oxydation von n-Propylbenzol liefert Propiophenon und Benzyl-methyl-keton im Verhältnis 1 : 3. Das letztere Produkt entsteht durch primären  $\alpha$ -Angriff, auf den eine Umlagerung folgt, wie man durch Deuterium-Markierung in  $\alpha$ - und  $\beta$ -Stellung zeigen kann. Das Produktverhältnis hängt von der Chromylchlorid-Konzentration ab, hohe Konzentrationen begünstigen die Bildung von Propiophenon. Dies zeigt, daß das Propiophenon durch zwei aufeinanderfolgende normale Oxydationen gebildet wird, während das Benzyl-methyl-keton durch eine auf die Primäroxidation folgende Eliminierung und anschließende Reaktion des Olefins mit Chromylchlorid entsteht. [VB 570]

### Untersuchungen an Isopoly-Wolframat- und Isopoly-Molybdat-Anionen in wäßriger Lösung

O. Glemser und W. Holznagel, Göttingen

Kolloquium im Anorganisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen, am 29. Januar 1962

Je nach pH liegen die Isopolywolframat- und Isopolymolybdat-Anionen in verschiedenen Kondensationsstufen vor, und zwar wurde gefunden

1. für Isopolymolybdat-Lösungen: Als höchste Kondensationsstufe tritt in sog. Metamolybdat-Lösungen ( $\text{pH} \approx 3$ ;  $\text{H}^+/\text{MoO}_4^{2-} = 1,5$ ) das Oktamolybdat-Anion,  $\text{Mo}_8\text{O}_{26}^{4-} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , auf. Der Hydrolysegrad des Oktamolybdates wurde in Ab-

[1] A. Ciferri, C. A. J. Hoeve u. P. J. Flory, J. Amer. chem. Soc. 83, 1015 (1961).

[2] S. Gabriel u. W. Prins, J. Polymer Sci. 51, 279 (1961).

[3] A. Ciferri, J. F. Polymer Sci. 54, 149 (1961).

hängigkeit von der Konzentration berechnet und eine komplexe Beständigkeitskonstante für das Okta-Ion ermittelt. — In sog. Paramolybdat-Lösungen ( $pH \approx 8$ ;  $H^+/MoO_4^{2-} = 1,143$ ) ist das Vorliegen eines Heptamolybdat-Anions,  $Mo_7O_{24}^{6-} \cdot xH_2O$ , sehr wahrscheinlich. Die Existenz von Hydrogen-Para-Molybdatanionen läßt sich indirekt nachweisen. Aggregationsstufen mit einem Kondensationsgrad unter 6 sind mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen. Die Gleichgewichtseinstellung in Polymolybdat-Lösungen erfolgt momentan.

2. für Isopolywolfram-Lösungen: Im Gegensatz zu früheren Angaben anderer Autoren haben Isopolywolframatanionen nicht den Kondensationsgrad 6, sondern 12. Lösungen, in denen Gleichgewicht herrscht, enthalten bei einem Protonierungsgrad  $< 1,5 H^+/WO_4^{2-}$  und  $pH > 5$  nebeneinander das sog. Parawolframatanion,  $W_{12}O_{41}^{10-} \cdot xH_2O$  und das sog. Metawolframatanion,  $W_{12}O_{39}^{6-} \cdot xH_2O$ . Lösungen mit  $pH < 5$  enthalten als Poly-Anion nur noch das Metawolfram. Für beide Polyanionen wurden näherungsweise Beständigkeitskonstanten ermittelt.

Der langwierige Alterungsprozeß in frisch bereiteten Lösungen besteht in der nur langsam erfolgenden Bildung von Metawolfram und der damit verbundenen Konzentrationsabnahme bereits vorhandener Protonierungsprodukte. Auch in Lösungen mit  $pH > 5$  entsteht auf Kosten des primär gebildeten Para-Ions — und entgegen Literaturangaben — das Metawolfram. [VB 571]

## Neuere Untersuchungen über Oxometallate und Doppeloxyde

R. Scholder, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Hannover, am 1. Februar 1962

Den Verbindungen vom Typus der sog.  $\beta$ -Tonerde wurde bisher die Formel  $Me_2O \cdot 11 Me_2^{III}O_3$  ( $Me(I) = \text{Alkali}$ ,  $Me(III) = \text{Al, Ga, Fe}$ ) zugeschrieben. Röntgenographisch und chemisch (Einwirkung von Säuren auf  $Me_2O \cdot n Me_2O_3$ , Verdampfung von  $K_2O$  aus  $K_2O \cdot 2,5 Fe_2O_3$  bei  $1000-1100^\circ C$ ) konnte für die  $\beta$ -Tonerde-Phase die Zusammensetzung  $Me_2O \cdot 6 Me_2O_3$  nachgewiesen werden.  $K_2O \cdot 6 Fe_2O_3$  läßt sich aus einer KF-Schmelze und  $Fe_2O_3$  grobkristallin rein darstellen. Eine Phase  $Me_2O \cdot 11 Me_2O_3$  wurde bei keinem der untersuchten Oxydsysteme beobachtet [1].

[1] Vgl. R. Scholder u. M. Mansmann, Z. Naturforsch. 15b, 681 (1960).

Erdalkalirhenate (VI) der Typen  $Me_3ReO_6$ ,  $Me_2ReO_5$  und  $Me_3Re_2O_9$  können durch Synproportionierung aus Rhenaten- (VII) [2], Rhenium-Metall und Erdalkalioxyd erhalten werden, ebenso die Li-Verbindungen  $Li_6ReO_6$  und  $Li_4ReO_5$ . Das Pulverdiagramm von  $Me_3Re_2O_9$  ist den Diagrammen der tertiären Erdalkaliphosphate sehr ähnlich; dies legt eine Formulierung als  $Me_3(ReO_4)_2$  mit Sauerstoff-Überschuß gegenüber  $Me_3(PO_4)_2$  nahe.  $Re(V)$  als Oxorhenat wurde erstmalig in den im Perowskit-Typ mit Überstruktur kristallisierenden Verbindungen  $BaRe_{0,5}^{IV}La_{0,5}^{III}O_3$  und  $BaRe_{0,5}^{IV}In_{0,5}^{III}O_3$  beobachtet. Entsprechende Verbindungen mit  $Re(VI)$  und  $Me(II)$  wurden von Ward [3] und nach anderer Methode von uns etwa gleichzeitig erhalten. Das durch Synproportionierung leicht erhältliche Rhenat(V)  $Li_3ReO_4$  hat nicht wie das entsprechende Osmat(V)  $Li_3OsO_4$  Steinsalz-Struktur, sondern die von Lang beschriebene Struktur des Verbindungstyps  $A_2^{IV}B^{IV}O_3$ .  $Li_3ReO_4$  kann daher strukturell als  $Li_2(Re_{0,75}^{IV}Li_{0,25})O_3$  aufgefaßt werden.

Bei Versuchen zur thermischen Darstellung von Rhenaten- (IV) trat stets Disproportionierung des  $ReO_2$  ein; lediglich in einem Gleichgewicht liegt  $Na_2ReO_3$  bei erhöhter Temperatur neben Na-Rhenat(VII) und metallischem Re vor.  $LiReO_2$  mit 3-wertigem Re besitzt wie die entsprechenden Verbindungen von Mo(III) und W(III) NaCl-Struktur.

Das von W. Klemm [4] dargestellte Kaliumferrat(V) entsteht auch neben  $KFeO_2$  bei der thermischen Zersetzung von  $K_2FeO_4$ . Bei längerer Reaktionszeit und erhöhter Temperatur entsteht infolge Verdampfung von  $K_2O$  schließlich reines  $KFeO_2$ . Für die Reindarstellung von  $K_3FeO_4$  aus  $Fe_2O_3$  und  $KO_x$  in  $O_2$  sind  $750-780^\circ C$  am günstigsten, wenn gleichzeitig die Reaktionszeit möglichst kurz gewählt wird; so dargestelltes  $K_3FeO_4$  liefert bei der Disproportionierung in Lauge  $65,6-66,1\%$  des gesamten Fe als  $Fe(VI)$  (ber.  $66,67\%$ ).  $K_3FeO_4$  zerfällt bei  $400-500^\circ C$  allmählich in  $KFeO_2$  und Kaliumperoxyd. Nach ersten Versuchen löst sich  $K_3FeO_4$  in kalter konz. Natronlauge offenbar ohne Disproportionierung als Ferrat(V); die Lösung ergab innerhalb der Fehlergrenze  $Fe:O_{akt.} = 1:1,50$ ; ein Rückstand von  $Fe_2O_3 \cdot aq$  wurde bei der Filtration nicht beobachtet. [VB 568]

[2] R. Scholder, Angew. Chem. 70, 583 (1958).

[3] R. Ward et al., J. Amer. chem. Soc. 83, 1088, 2816 (1961).

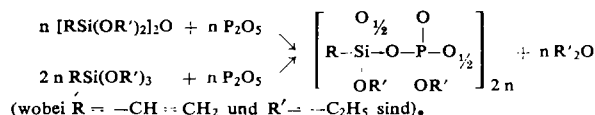
[4] K. Wahl, W. Klemm u. G. Wehrmeyer, Z. anorg. allg. Chem. 285, 322 (1956).

## RUNDSCHAU

**Wasserstoffperoxyd/Bortrifluorid-ätherat, ein neues oxydierendes Agens**, eignet sich nach J. D. McClure und P. H. Williams gut zur Überführung von einfachen aliphatischen Ketonen in Ester. Eine Lösung von 90 % Wasserstoffperoxyd in Bortrifluorid-ätherat bildet bei Zimmertemperatur in schneller Reaktion aus Ketonen Ester (neben Alkoholen, die in geringen Mengen durch Hydrolyse der Ester entstehen). Bei 2-Octanon, Methyl-isobutylketon, Diäthylketon und 2-Heptanon wurden 73 bis 77 % Ausbeuten erreicht. Oxydation von m-Xylol mit  $H_2O_2$ /Trifluoressigsäure in Methylenchlorid führt zur 2,6-Dimethyl-3-hydroxy-benzochinon, orangefarbene Kristalle, Fp  $102-103^\circ C$ , das auch durch Oxydation von m-Xylol mit dem Reagens erhalten wird. Als Nebenprodukte entstehen 2,4-Dimethylphenol und 2,6-Dimethylphenol. Oxydation von Toluol gibt Kresol und polymere Produkte. / J. org. Chemistry 27, 24 (1952) / De. [Rd 87]

**Einige silicium-bororganische und silicium-phosphororganische Verbindungen**, bei denen Vinylgruppen direkt an ein Siliciumatom gebunden sind, beschreiben A. P. Kreschkow, D. A. Karatejew und W. Fjurst. Sie ließen Vinyl-triäthoxy-

silan, Divinyl-tetraäthoxy-disiloxan und Methyl-vinyl-di-acetoxysilan mit Borsäure und Phosphorsäure bzw.  $P_2O_5$  reagieren.



Es wurde mit besonderen Reaktionskatalysatoren und bei relativ hohen Drucken gearbeitet. Die Struktur der Reaktionsprodukte wurden durch IR-Spektren gesichert. Die Verbindungen sollen als Zusätze bei plastischen Massen die Wärme- und Ölbeständigkeit verbessern sowie Eigenschaften von Zementmörtel (Preßfestigkeit, Frost- und Wasserbeständigkeit) günstig beeinflussen. / J. priklad. Chim. (russ.) (J. angew. Chem.) 34, 2711 (1961) / -Bk. [Rd 75]

**Polymere des  $\alpha$ -Vinyl-naphthalins und Mischpolymere mit Styrol** lassen sich bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Tetrahydrofuran mit Alkali  $^1$ len metallisieren,