

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. β -Tonerde wurde bisher die Formel $Me_1O \cdot 11 Me_2^{III}O_3$ ($Me(I) = \text{Alkali}$, $Me(III) = \text{Al, Ga, Fe}$) 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 β -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 erhaltliche 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).

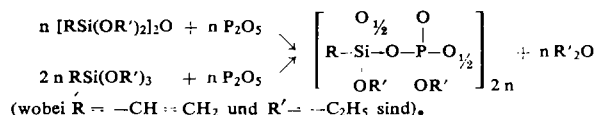
[4] K. Wahl, W. Klemm u. G. Wehrmeyer, Z. anorg. allg. Chem. 285, 322 (1956).

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 α -Vinyl-naphthalins und Mischpolymere mit Styrol lassen sich bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsausschluß in Tetrahydrofuran mit Alkali 1 len metallisieren,