

hängigkeit von der Konzentration berechnet und eine komplexe Beständigkeit konstante 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 Isopolywolframat-Lösungen: Im Gegensatz zu früheren Angaben anderer Autoren haben Isopolywolframat anionen nicht den Kondensationsgrad 6, sondern 12. Lösungen, in denen Gleichgewicht herrscht, enthalten bei einem Protonierungsgrad $\approx 1,5$ H^+/WO_4^{2-} und $pH > 5$ nebeneinander das sog. Parawolframat anion, $W_{12}O_{41}^{10-} \cdot xH_2O$ und das sog. Metawolframat anion, $W_{12}O_{39}^{6-} \cdot xH_2O$. Lösungen mit $pH < 5$ enthalten als Poly-Anion nur noch das Metawolframat. Für beide Polyanionen wurden näherungsweise Beständigkeit konstanten ermittelt.

Der langwierige Alterungsprozeß in frisch bereiteten Lösungen besteht in der nur langsam erfolgenden Bildung von Metawolframat 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 Metawolframat.

[VB 571]

Neuere Untersuchungen über Oxometallate und Doppeloxide

R. Scholder, Karlsruhe

GDCh-Ortsverband Hannover, am 1. Februar 1962

Den Verbindungen vom Typus der sog. β -Tonerde wurde bisher die Formel $Me_2O \cdot 11 Me_2^{III}O_3$ ($Me(I) =$ Alkali, $Me(III) =$ 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 grobkrystallin 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).

RUNDSCHEAUF

Wasserstoffperoxyd/Bor trifluorid-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 Bor trifluorid-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 Methylchlorid führt zur 2,6-Dimethyl-3-hydroxy-benzochinon, orangefarbene Kristalle, $F_p 102-103^\circ C$, 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. Karatjew und W. Fjurst. Sie ließen Vinyl-triäthoxy-

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 Erdalkalioxo-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 $Me_3(ReO_4,5)_2$ mit Sauerstoff-Überschuss gegenüber $Me_3(PO_4)_2$ nahe. $Re(V)$ als Oxorhenat wurde erstmalig in den im Perowskit-Typ mit Überstruktur kristallisierten Verbindungen $BaRe_{0,5}^{V} La_{0,5}^{III} O_3$ und $BaRe_{0,5}^{V} In_{0,5}^{III} O_3$ 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 $A_2I^{IV}B^{IV}O_3$. Li_3ReO_4 kann daher strukturell als $Li_2(Re_{0,75}^{V} Li_{0,25})O_3$ 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 Fehlertgrenze $Fe:O_{akt.} = 1:1,50$; ein Rückstand von $Fe_2O_3 \cdot aq$ wurde bei der Filtration nicht beobachtet.

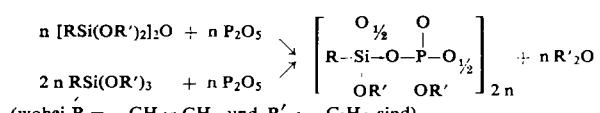
[VB 568]

[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).

silan, Divinyl-tetraäthoxy-disiloxan und Methyl-vinyl-diaceoxysilan 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 -Vinylnaphthalins und Mischpolymere mit Styrol lassen sich bei sorgfältigem Luft- und Feuchtigkeitsauschluß in Tetrahydrofuran mit Alkalii 1 len metallisieren,