

Die Aktivierungsenergie der Diffusion nahm in allen Systemen mit steigender Polystyrolkonzentration zu. Im System Polystyrol/Cyclohexan wies sie zusätzlich bei der kritischen Konzentration ein ausgeprägtes Maximum auf.

Der Diffusionskoeffizient setzt sich aus einem thermodynamischen Faktor und einem hydrodynamischen Faktor, der Beweglichkeit, zusammen. Da der thermodynamische Faktor aus osmotischen Messungen bekannt war, konnte der Konzentrationsverlauf der Beweglichkeit berechnet werden. Mit steigender Polymerisatorkonzentration nahm die Beweglichkeit stark ab. Weiterhin wurde der Konzentrationsverlauf des molaren Reibungskoeffizienten und des Sedimentationskoeffizienten berechnet. Die berechneten und gemessenen Sedimentationskoeffizienten stimmten gut überein.

Über die Systeme NiO–VO und MgO–VO

B. Reuter und K. Jaeger, Berlin

Die beiden im Steinsalzgitter kristallisierenden Oxyde NiO und VO bilden im Vakuum trotz sehr ähnlicher Gitterkonstanten keine Mischkristalle. Vielmehr wird das NiO oberhalb 700 °C analog FeO und CoO bis zum Metall reduziert, während das VO in Gegenwart genügender NiO-Mengen bis zur oberen Phasengrenze des V_2O_3 (etwa $VO_{1,55}$) oxidiert wird.

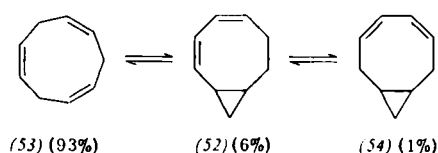
Im System MgO–VO bilden sich ebenfalls keine Mischkristalle. Zwischen etwa 800 und 1050 °C disproportioniert VO unter dem Einfluß des MgO in V und V_2O_3 , das sofort mit dem MgO zu Magnesium–Vanadin(III)–Spinell MgV_2O_4 weiterreagiert. Es resultiert mithin ein äquimolares Gemisch von V und MgV_2O_4 neben etwa überschüssigem MgO oder VO.

Während Mg höhere Vanadinoxide nur unterhalb 1050 °C zum metallischen Vanadin reduziert, bleibt die Reduktion bei höheren Temperaturen bei der oberen Phasengrenze des VO ($VO_{1,2}$) stehen. Umgekehrt reduziert aber oberhalb 1050 °C V das MgO zum Metall, das dabei verdampft, und bildet ebenfalls $VO_{1,2}$. Dabei wird zunächst freies MgO und erst in zweiter Linie MgV_2O_4 angegriffen, wodurch der Spinell ein starkes MgO-Defizit erhält. VO vermag MgO jedoch nicht mehr zu reduzieren, wohl aber einen Teil des V^{3+} im Spinell zu V^{2+} , wobei es seinerseits wieder zum $VO_{1,2}$ oxidiert wird. So entstehen im System MgO–VO oberhalb 1050 °C je nach dem Mischungsverhältnis ein mehr oder weniger fehlgeordneter Mg–V–Spinell, $VO_{1,2}$ und metallisches Magnesium neben etwa überschüssigem MgO. Bemerkenswert sind dabei die Unempfindlichkeit der Spinellphase gegen MgO-Defizit und Reduktion sowie die besondere Stabilität der oberen Grenze der VO-Phase.

Thermische Umlagerung von Bicyclo[6.1.0]nonadien-2.4

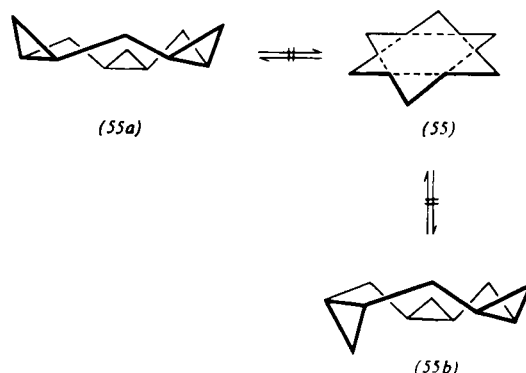
W. Roth, Köln

Bicyclo[6.1.0]nonadien-2.4 (52), durch CuCl-katalysierte Umsetzung von Diazomethan mit Cyclooctatrien-1.3.5 dargestellt, steht bei 160 °C mit Cyclononatrien-1.4.7 (53) und mit Bicyclo[6.1.0]nonadien-3.5 (54) in einem dynamischen Gleichgewicht.



Aus den geringen Differenzen in der freien Energie der Komponenten folgt, daß in (53) keine nennenswerte homoaromatische Stabilisierung vorliegt.

Die Umsetzung von (53) mit Diazomethan unter der Einwirkung von CuCl führt neben anderen Produkten zu zwei isomeren Hexahomobenzolen, mit cis,cis,cis- (55a) und cis,cis,trans- (55b) ständigen Cyclopropanringen. Die Existenz von zwei stabilen geometrischen Isomeren, die sich



auch bei 400 °C nicht ineinander überführen lassen, schließt eine nichtklassische Struktur (55) des Hexahomobenzols [23], auch unter extremen Bedingungen aus.

Eine neue Titrationsmethode

B. Sansoni, Marburg/Lahn

Gleiche Volumina eines geeigneten homogenen Ionenaustauschers enthalten unter konstanten Bedingungen gleich viele ionenaustauschende Gruppen und Gegen-Ionen. Daher ist an genau gleich große Ionenaustauscherkugeln die gleiche Anzahl Ionen gebunden. Diese können durch konzentrierte Neutralsalzlösung quantitativ in die umgebende Lösung überführt werden. Infolgedessen lassen sich Ionen dadurch einer Lösung in abgemessenen Portionen zusetzen, daß man sie an geeignete Ionenaustauscher bindet, die gleich großen Kugeln abzählt und diese anschließend eluiert.

Bei Anwendung auf Titrations wird der Reagensverbrauch durch Zählen der bis zum Endpunkt verbrauchten Titrator-kugeln ermittelt. Die Volumenmessung der Volumetrie, Wägung der Wägetitration und Ladungsmessung der Coulometrie werden also durch Zählen ersetzt. Die Methode kann daher als „Numerometrie“, von lateinisch numerare (zählen) bezeichnet werden [24]. Sie ist nicht auf Ionenaustauscher beschränkt. Es können beliebige andere Reagentien in Form fester und genügend einheitlicher Kugeln (Na_2O_2) oder anderer standardisierter Teilchen verwendet werden.

Mit einem Zählstab werden 1000 Kugeln in 7 min mit einem mittleren Fehler von $-0,3\%$ abgezählt. 100 Kugeln mit zusammen $3\ \mu\text{Val}$ bis $0,22\ \text{Val}$ gestatten die Anwendung vom Ultramikrobereich über fast 5 Zehnerpotenzen bis zum Makrobereich.

Die Titration von 10 mg H_2SO_4 mit OH^- -Permutit ES (0,75–1,0 mm) ergab eine Varianz von $\pm 0,9\%$; 490 mg H_2SO_4 mit Na_2O_2 -Kugeln 0,5–0,6 mm $\pm 0,75\%$; 50 g (!) H_2SO_4 mit NaOH-Plättchen $\pm 0,8\%$; 1,2 mg NaOH mit H^+ -Dowex 50 WX2 (0,20–0,25 mm) $\pm 1,6\%$; 16 mg NaOH mit H^+ -Lewatit S 100 (0,9–1,1 mm) $\pm 0,9\%$; 15,5 mg Fe^{3+} mit H^+ -Lewatit S 100 (0,6–0,75 mm) $\pm 2,4\%$ und 25 μg Cu^{2+} mit H^+ -Dowex 50WX2 (0,20–0,25 mm) $\pm 16\%$.

Die Genauigkeit und Geschwindigkeit der Volumetrie werden noch nicht erreicht. Wesentliche Vorteile sind aber unter anderen der Verzicht auf Bürette und Maßlösung, völlige Unabhängigkeit von der Raumtemperatur, welche einfache Ti-

[23] S. Winstein u. J. Sonnenberg, J. Amer. chem. Soc. 83, 3235, 3244 (1961); R. S. Boikess u. S. Winstein, ibid. 85, 343 (1963).

[24] Prof. Dr. Rancke-Madsen, Kopenhagen, dankt der Vortragende für Diskussion.

trationen in Schmelzen sowie bei extremen Temperaturänderungen erlaubt, kleines Volumen und bessere Titerkonstanz fester Titratorkugeln sowie Vermeidung einer Verdünnung während der Titration.

Über eine Wolfram-Wasserstoff-Verbindung

Brigitte Sarry und M. Dettke, Berlin [25]

Benzolische Lösungen von $W(C_6H_5)_4(LiC_6H_5)_2 \cdot 3(C_2H_5)_2O$ (56) nehmen bereits unter Normalbedingungen 2 H_2 (pro W) auf. Durch Zusatz von Cyclohexan kann das Reaktionsprodukt ausgefällt und in reiner Form als schwarzes, pyrophores, äußerst hydrolyseempfindliches Pulver der Zusammensetzung $WH(LiC_6H_5)_2$ (57) isoliert werden. LiH entsteht bei der Hydrierung nicht.

Die Formel von (57) konnte wie folgt sichergestellt werden: Hydridwasserstoff: Durch Protolyse und bei thermischer Zersetzung bis 200 °C wird 1 H abgegeben. Oberhalb 245 °C setzt eine zweite H_2 -Abgabe ein, hervorgerufen durch Crackung der organischen Substanz.

Phenyl: Bei sehr vorsichtiger Protolyse wird der Phenylrest quantitativ als Benzol abgespalten. Gaschromatographisch werden 2 C_6H_6 gefunden.

Li: Die stark alkalische Hydrolyselösung zeigt bei acidimetrischer Titration pH-Sprünge bei 2 und 3 Äquivalenten Säure. Sie entsprechen der Neutralisation von LiOH bzw. WOH. Auch die flammenphotometrische Bestimmung ergibt 2 Li.

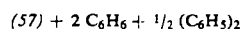
(57) ist diamagnetisch, was auf Spinabsättigung durch Dimerisierung hinweist, während die Unlöslichkeit der einmal in fester Form isolierten Verbindung auf eine noch weitere Polymerisierung schließen läßt.

Ätherische Lösungen von (56) nehmen gleichfalls H_2 auf, jedoch stufenweise, zuerst reproduzierbar 1 H_2 , dann nach längerer Zeit in zweiter Reaktion unreproduzierbar noch bis zu 1,5 H_2 . Daraus ist auf folgenden Verlauf der Hydrierung zu schließen:

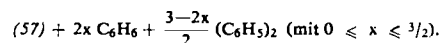
1. Stufe (in C_6H_6 und Äther): $(56) + H_2 \rightarrow$



2. Stufe a) (in C_6H_6): $WH(C_6H_5)_3(LiC_6H_5)_2 + H_2 \rightarrow$



b) (in Äther): $WH(C_6H_5)_3(LiC_6H_5)_2 + x H_2 \rightarrow$



Konduktometrische Titrationsen in flüssigem Ammoniak

Peter W. Schenk, K. Huste und E. Tulhoff, Berlin

Eine Titrationsapparatur für das Arbeiten in verflüssigten Gasen wurde beschrieben und über Leitfähigkeitstitrationsen mit Kaliumamid in flüssigem Ammoniak berichtet. Einige Solvolysereaktionen wurden untersucht, so die des Tetraschwefeltetraimids, des Tetraschwefeltetranitrids sowie einiger Schwefelhalogenide. Aus den Titrationskurven, die beim $S_4N_4H_4$ scharfe Knickpunkte bei 1, 2, 3, 4, 5 und 8 Molen $KNH_2/S_4N_4H_4$ zeigte, konnten Schlüsse auf den Verlauf der Solvolyse gezogen werden, die zu dem schon von Meuwesen beschriebenen $S(NHK)_2$ führt. Beim S_4N_4 wurden Knickpunkte bei 2, 4 und 6 Molen KNH_2/S_4N_4 gefunden. Sie lassen sich entsprechend dem erstmalig von Ruff und Geisel diskutiert und später durch Becke-Goehring und Mitarbeiter bestätigten Solvolyseeschema deuten.

Ammonolyseuntersuchungen an Halogeniden von Zn, Cd, Hg, V, Ti, Mn und Ce ergaben, daß sich bei Zn und Cd Amide

[25] Unter experimenteller Mitarbeit von H. Großmann.

und Amidometallate bilden. Analog verläuft die Titrationskurve beim $HgCl_2$. Bei VBr_3 entspricht der erste Knick dem bereits bekannten VBr_2NH_2 . Weitere Knicke entsprechen dem Imid $VNHNH_2$ (oder $V_2(NH)_3$) und dem Kaliumvanadium(III)-imid. Bei $TiCl_4$ entspricht der erste Knick dem $TiCl(NH_2)_3$ oder $TiClNHNH_2$. Aus VCl_4 entsteht VCl_2NH . Weitere Knickpunkte entsprechen den Amidon oder Imiden und den Imido- oder Amidometallaten. Im Falle von Mn^{4+} und Ce^{4+} werden mehrere Solvolyseprodukte mit verschiedenem Halogengehalt beobachtet.

Einwirkung von Chlortrifluorid auf organische Verbindungen

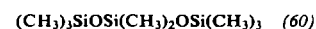
G. Schiemann, K. Bromme, B. Cornils und M. Kühnhold, Hannover

In einer kontinuierlich arbeitenden Apparatur konnten aromatische Kohlenwasserstoffe mit ClF_3 in der Gasphase fluoriert werden. Englische Autoren hatten mit ClF_3 im wesentlichen nur Addition zu Fluor- und Chloreyclohexan-Derivaten erreichen können, und zwar bei Verdünnung mit CCl_4 . Durch Einwirkung der Komponenten, die zusammen mit Stickstoff als inertem Verdünnungsgas in einer Düsenanordnung mit Geschwindigkeiten von 50 bis 100 m/sec am Kopf des senkrecht angeordneten Reaktors nach unten eingeblasen wurden, wurden Ausbeuten bis 50 % an halogenierten aromatischen Kohlenwasserstoffen erzielt. Nichtaromatische Verbindungen wurden nur in untergeordneter Menge festgestellt, wobei die gaschromatographische Analyse schnellen Aufschluß über die entstandenen Reaktionsprodukte gab. Temperaturprofile im Reaktor wurden sorgfältig ausgemessen. Bei Aromaten wurden Temperaturen zwischen 60 und 300 °C untersucht. Auch eine Addition an Äthylen ergab einwandfrei fluorhaltige Endprodukte, von denen sym. Fluorchlor-äthan als Hauptprodukt (in etwa 50 % Ausbeute bez. auf Äthylen) entstand.

Das Oktamethylsiloxalanat-anion, ein Isosteres des Octamethyltrisiloxans

H. Schmidbaur, Marburg

Natrium- oder Kaliumtrimethylsilanolat spalten das viergliedrige Ringsystem des bis-Pentamethyl-siloxalans [26] bereits bei Raumtemperatur in exothermer Reaktion, und aus den inerten organischen Lösungsmitteln scheiden sich in guten Ausbeuten schön ausgebildete Kristalle eines Natrium-(58) bzw. Kalium-oktamethyl-disiloxalanats (59) ab. Dem Anion müssen auf Grund seiner Isosterie mit dem ungeladenen Octamethyltrisiloxan (60) besondere Bindungsverhältnisse zukommen, die denen in Organosiloxanen weitgehend entsprechen. Die Bildung eines durchgehend $d_{\pi}p_{\pi}$ -stabilisierten $Si-O-Al-O-Si$ -Gerüsts verleiht den neuen Verbindungen ungewöhnliche Eigenschaften.



(58), (Fp = 215 °C), und (59), (Fp = 125 °C), lösen sich rasch und unzersetzt in Wasser und werden nur langsam unter Bildung von CH_4 , NaOH, $Al(OH)_3$ und $(CH_3)_3SiOH$ hydrolysiert. Die NMR-Spektren ihrer wäßrigen Lösungen zeigen erwartungsgemäß 2 Protonensignale mit Flächenverhältnis 3:1 und $\Delta\nu = 1,30$ ppm. Nach Molekulargewichtsbestimmungen in siedendem Benzol ist (58) monomer, (59) dagegen dimer. Auch die stark verschiedene Löslichkeit der Salze in organischen Lösungsmitteln und charakteristische Unterschiede in den IR-Spektren weisen auf eine prinzipiell

[26] H. Schmidbaur u. M. Schmidt, J. Amer. chem. Soc. 84, 1069 (1962).