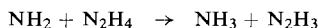
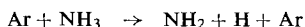


bestimmt wurde. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion ist druckabhängig: bei einer molaren Gesamtdichte (vornehmlich Ar) von  $\rho_T = 7,5 \cdot 10^{-5}$  Mol/cm<sup>3</sup> fand man  $k_1 = 10^{12,8} \exp \left( \frac{-52 \text{ kcal/Mol}}{RT} \right) \text{ sec}^{-1}$ , bei  $\rho_T = 2,5 \cdot 10^{-5}$  Mol/cm<sup>3</sup>  $k_1 = 10^{12,0} \exp \left( \frac{-48 \text{ kcal/Mol}}{RT} \right) \text{ sec}^{-1}$ . Damit ließ sich für die geschwindigkeitsbestimmende Radikalreaktion



ermitteln:  $k_2 = 10^{13,5} \exp \left( \frac{-17 \text{ kcal/Mol}}{RT} \right) \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$ .

Auch die quantitative Untersuchung der Zerfallsprodukte konnte auf den Bereich von 1100 bis 2000 °K ausgedehnt werden. NH<sub>3</sub> wurde auf Grund seiner UV-Absorption hinter reflektierten Wellen bestimmt. Bei 1100 °K entsteht etwa 1 Mol NH<sub>3</sub> pro Mol N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Die Geschwindigkeit der unimolekularen Reaktion

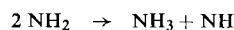


ist der Gesamtdichte  $\rho_T = 1 \cdot 10^{-5}$  bis  $8 \cdot 10^{-5}$  Mol/cm<sup>3</sup> Ar zwischen 2000 und 3000 °K proportional:

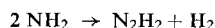
$$-d[\text{NH}_3]/dt = k[\text{NH}_3] \cdot [\text{Ar}]$$

mit  $k = 10^{15,6} \exp \left( \frac{-79,5 \text{ kcal/Mol}}{RT} \right) \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$ . Daraus folgt, daß NH<sub>3</sub> unter den Bedingungen des N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Zerfalls als stabil zu betrachten ist. Trotzdem entsteht bei 1600 °K nur noch 1/2 Mol NH<sub>3</sub> pro Mol N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, bei 2000 °K weniger als 1/10 Mol NH<sub>3</sub>.

Aus diesen Molverhältnissen, aus der Beobachtung nur geringer Mengen des NH-Radikals [2] (im Gegensatz zum NH<sub>3</sub>-Zerfall; Absorption bei 3360 Å) und aus dem Nachweis großer Mengen N<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in Hydrazin-Zerfallsflammen [3] ist zu schließen, daß der Reaktion



geringere Bedeutung zukommt als der Reaktion



[VB 897]

[2] K. W. Michel u. H. G. Wagner, Vortrag X. International Symposium on Combustion, Cambridge 1964.

[3] D. McLean u. H. G. Wagner, Naturwissenschaften 52 (1965), im Druck.

## Die Hydrolyse von Metallalkoxyden, eine neue Methode zur Untersuchung von Polysäure-Systemen

K. F. Jahr, Berlin

GDCh-Ortsverband Darmstadt, am 15. Dezember 1964

Wenn ein Metallsäureester, z. B. Nb(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>5</sub> oder WO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub>, in einem organischen Lösungsmittel durch einen Wasser-Unterschuß in Gegenwart einer Anhydrobase hydrolysiert wird, so bildet sich ein Polyanion, das mit der zugesetzten Base ausfällt. Den Kondensations- und Protonierungsgrad des Polyanions bestimmt im wesentlichen der pK-Wert der salzbildenden Base.

Vorteile der neuen Methode sind: 1. Man erhält reine kristallwasserfreie Salze von Polysäuren [1]; im organischen Lösungsmittel wirkt das Wasser nur hydrolysierend, aber nicht mehr hydratbildend. In den so erhaltenen Salzen noch vorhandenes Wasser ist ausschließlich Strukturwasser. 2. Die Möglichkeit einer quantitativen Bestimmung der Molmengen von Metallsäureester und Anhydrobase, die mit einer vor-

[1] K. F. Jahr u. J. Fuchs, Chem. Ber. 96, 2457, 2460 (1963).

gegebenen Menge Wasser das Polysäuresalz bilden. Dadurch können die Reaktionen, die zu den verschiedenen Anionenarten eines Polysäuresystems führen, exakt formuliert werden; insbesondere läßt sich so das Atomverhältnis Sauerstoff: Metall (z. B. Nb, W) im Polyanion eindeutig ermitteln, was für dessen Strukturbestimmung unerlässlich ist. 3. Man gewinnt Salze von Polysäuren, die in wäßriger Lösung völlig hydrolysieren würden. 4. Es lassen sich Salze solcher Polysäuren darstellen, die bei der Hydrolyse als Zwischenstufen durchlaufen werden, aus wäßr. Lösung aber nicht zu isolieren sind. Bei der Hydrolyse von WO(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>4</sub> in Äthanol wurde das Ammoniumsalz der hexameren „Parawolframsäure A“ erstmals in Substanz erhalten [2]. Es ist im Gegensatz zum Ammoniumsalz der dodekameren „Parawolframsäure Z“, dem bekannten Ammoniumparawolframat, das aus wäßriger Lösung mit viel Wasser kristallisiert, sehr leicht wasserlöslich und zeigt alle für das bisher nur in Lösung bekannte Parawolframat-A-Ion charakteristischen Reaktionen, durch die es sich vom Parawolframat-Z-Ion unterscheidet.

Mit Sauerstoffsäuren, die mit der Metallsäure zu Heteropolysäuren zusammenzutreten können, vermag auch der Metallsäureester Heteropolysäuren zu bilden [3]. So entstehen durch Acidolyse von Orthovanadinsäure-tert.-butylester, VO(OC<sub>4</sub>H<sub>9</sub>)<sub>3</sub>, mit H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in wasserfreien Lösungsmitteln kettenförmige Alkoxyvanadatophosphorsäuren, H-(HPO<sub>3</sub>-VO<sub>2</sub>OR)<sub>n</sub>-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, in denen die Vanadat- und die Phosphatgruppen alternieren. Durch wenig Wasser werden die Alkoxygruppen verseift. Die Löslichkeit der so entstandenen kurzkettigen Vanadatophosphorsäuren, H-(HPO<sub>3</sub>-HVO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-PO<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (1), in einem organischen Lösungsmittel nimmt mit zunehmender Kettenlänge ab. Daher hört der Kettenaufbau auf, sobald die Löslichkeitsgrenze erreicht ist. Je wasserähnlicher ein Lösungsmittel ist, um so besser löslich sind die Vanadatophosphorsäuren, und um so größer wird auch n, die Zahl ihrer Identitätsperioden, im abgeschiedenen Reaktionsprodukt. In Äthanol und Wasser wird n > 100, so daß Formel (1) praktisch in (-HPO<sub>3</sub>-HVO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (2) übergeht. Die aus Wasser darstellbaren langkettigen Poly-vanadatophosphorsäuren (2) sind mit den seit Berzelius bekannten „Luteo-phosphorvanadinsäuren“ P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·x H<sub>2</sub>O identisch; wie diese können sie n-basige Salze M<sub>n</sub><sup>+</sup> [(-PO<sub>3</sub>-HVO<sub>3</sub>)<sub>n</sub>]<sup>-</sup> bilden. Die Struktur dieser Salze entspricht der der Poly-arsenatophosphate, die Thilo und Kolditz [4] aus Arsenat-Phosphat-Schmelzgemischen dargestellt und eingehend untersucht haben.

[VB 888]

[2] P. Witte, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964.

[3] U. Skurnia, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1964.

[4] E. Thilo u. L. Kolditz, Z. anorg. allg. Chem. 278, 122 (1955).

## Tert.-Alkylierungen aliphatischer Verbindungen

P. Boldt (Vortr.) und Lothar Schulz, Göttingen

GDCh-Ortsverband Göttingen, am 17. Dezember 1964

Tert.-Alkylgruppen ließen sich bisher nicht direkt und in guten Ausbeuten in Verbindungen mit aktiven Methylengruppen einführen. Aus tert.-Butylbromid und dem Bromderivat einer CH-aciden Verbindung, z. B. Brommalonitril, bildeten sich bei Zusatz von Cyclohexen außer 1,2-Dibromcyclohexan nur Isobuten und Malonitril. Auch die Anlagerung von Brommalonitril an Isobuten ergab nicht die erwartete Verbindung (1), aus der sich tert.-Butylmalonitril gewinnen lassen sollte, sondern in guter Ausbeute das bisher unbekannte (2).



Der zuerst geschilderte Versuch zeigte, daß man Reaktionsbedingungen schaffen mußte, unter denen die tert.-Alkylcarboniumionen wenigstens solange stabil bleiben, bis die Alky-