

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.

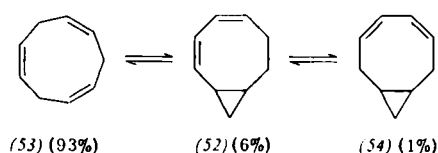
Im System MgO–VO bilden sich ebenfalls keine Mischkristalle. Zwischen etwa 800 und 1050 °C disproportioniert VO unter dem Einfluß des MgO in V und V_2O_3 , das sofort mit dem MgO zu Magnesium–Vanadin(III)–Spinell MgV_2O_4 weiterreagiert. Es resultiert mithin ein äquimolares Gemisch von V und MgV_2O_4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

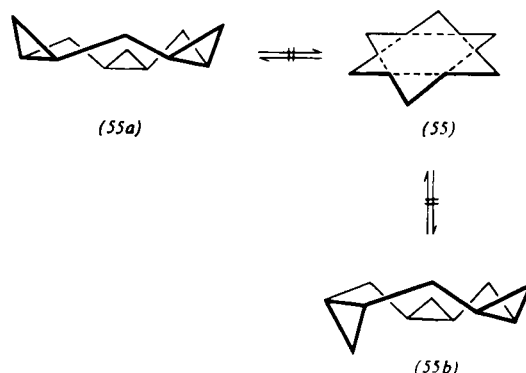
W. Roth, Köln

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 Titrationen 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.