im Rh-Komplex die Grenzstruktur a ein größeres Gewicht hat als im entsprechenden Ir-Komplex, was rein phänomenologisch so gedeutet werden könnte, daß in den Rh-Komplexen die Elektronendichte am Zentralatom etwas kleiner ist als in den Ir-Komplexen.

Versuchsteil

Die Messung der $\tilde{\nu}_{\text{CO}}$ -Wellenzahl wurde bereits mitgeteilt¹. Nach der Literatur wurden die Verbindungen $\text{RhX}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_5)_3]_2$ mit $\text{X} = \text{Cl}$ ⁴, Br ⁵, J ⁶ und $\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{p-tolyl})_3]_2$ ⁶ sowie $\text{RhCl}(\text{CO})\text{L}_2$ mit

$\text{L} = \text{P}(\text{C}_6\text{H}_{11})_3$ ⁷ und $\text{P}(\text{OC}_6\text{H}_5)_3$ ⁸ hergestellt. Analog zu l. c.⁹ wurden hergestellt

$\text{RhCl}(\text{CO})[\text{P}(\text{C}_4\text{H}_9)(\text{C}_6\text{H}_5)_2]_2$
Ber. C 60,88 H 5,88 P 9,51,
Gef. C 60,85 H 5,56 P 9,61.

$\text{RhCl}(\text{CO})[\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5]_2$
Ber. C 66,53 H 5,46 P 7,99,
Gef. C 67,35 H 5,38 P 7,68.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir für die finanzielle Unterstützung der vorliegenden Arbeit.

⁴ J. CHATT u. B. L. SHAW, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1966**, 1437.

⁵ J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG u. G. WILKINSON, J. chem. Soc. [London], Ser. A **1966**, 1730.

⁶ L. VALLARINO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2287.

⁷ W. HIEBER, H. HEUSINGER u. O. VOHLER, Chem. Ber. **90**, 2425 [1957].

⁸ L. VALLARINO, J. chem. Soc. [London] **1957**, 2473.

⁹ J. H. MCCLEVERTY u. G. WILKINSON, Inorg. Syntheses **VIII**, 214.

Höchstmolekulares Polyäthylenoxid, hergestellt durch Lösungsmittel-Polymerisation

W. STROHMEIER und P. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg
(Z. Naturforsch. **25 b**, 550—551 [1970]; eingegangen am 5. März 1970)

Höchstmolekulares Polyäthylenoxid kann durch Blockpolymerisation nach der Methode der Anpolymerisation bei 60° und der Durchpolymerisation bei 20° erhalten werden, wenn die Lösung von Mangandecarboxyl im Äthylenoxid vorher mit UV-Licht bestrahlt und das dabei abgespaltene CO aus der Reaktionslösung mit Stickstoff ausgetragen wird¹. Es wurden dabei Rohpolymere erhalten, deren Grenzviskosität $[\eta]$ zwischen 10 und 15 lag, was einem Mol.-Gew. von 2,7 bis $5,0 \cdot 10^6$ entsprach. Durch fraktionierte Kristallisation der Rohprodukte bei 37° aus einer Benzol/*iso*-

Octan-Mischung wurden ungefähr 50 Prozent eines höchstmolekularen Polyäthylenoxides mit $[\eta]$ zwischen 20 und 25 erhalten, während bei 20° ungefähr 30 Prozent einer niedermolekularen Fraktion mit $\eta_r \sim 0,6$ isoliert werden konnten. Da hochmolekulares Polyäthylenoxid bei Raumtemperatur eine kristalline Substanz ist, wird die Geschwindigkeit des Kettenwachstums bei der Blockpolymerisation in der Phase der Nachpolymerisation durch die Diffusion des Monomeren bedingt. Wir versuchten daher, ob es durch Lösungsmittel-Polymerisation möglich ist, höchstmolekulares Polyäthylenoxid bereits als Rohprodukt zu erhalten und Reaktionsbedingungen zu finden, unter denen das Polymere als feines Pulver anfällt. Die Ergebnisse dieser Versuche sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

Die Lösungsmittel-Polymerisation in Benzol (Nr. 1) ergibt Polymere mit $[\eta]$ ungefähr 10,5. Die Rohprodukte fallen jedoch in Form von Klumpen aus.

Nr.	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ [mMol]	Lösungs- mittel	Anpolym.		Durchpolym.		Aus- beute [%]	η_r		$[\eta]$	Mol.- Gew. [$\cdot 10^{-6}$]
			Temp. [°C]	Zeit [Tage]	Temp. [°C]	Zeit [Tage]		$c=0,1$	$c=0,025$		
1	0,5	Benzol *	60	0,7	20	14	90	17	12	10,5	2,8
2	0,5	Heptan	80	2	—	—	28	0,7	0,5	0,4	0,024
3	0,5	Heptan	80	4	—	—	30	1,34	1,1	0,9	0,075
4	0,5	Heptan	60	6	—	—	50	2,5	2,0	1,8	0,214
5	0,5	Heptan	60	1	20	35	25	9,14	6,1	5,6	1,10
6	0,5	Heptan	60	1	30	25	79	21,6	16,0	14,6	4,52
7	0,5	Heptan	60	2	30	35	60	17,0	14,9	14,2	4,34
8	0,5	Heptan	60	1,5	30	35	90	23,6	20,6	19,5	6,90
9	0,5	Heptan	60	1	30	35	97	26,0	22,8	22	8,22
10	0,25	Heptan	60	3	30	60	80	26,4	21,3	20	7,16
11	0,25	Heptan	60	1	30	50	76	27,2	25	24,2	9,45

Tab. 1. Lösungsmittel-Polymerisation von 35 ccm Äthylenoxid in 140 ccm Lösungsmittel mit $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$ nach UV-Bestrahlung. * 35 ccm Lösungsmittel.

¹ W. STROHMEIER u. P. HARTMANN, Z. Naturforsch. **24 b**, 939 [1969].

In Heptan kann Äthylenoxid bei 80° in einigen Tagen ebenfalls mit guten Ausbeuten polymerisiert werden. Die Polymeren besitzen jedoch nur Grenzviskositäten von 0,4 bis 1,8 (Nr. 2 bis 4). Analog zu den Erfahrungen bei der Blockpolymerisation¹ gibt auch bei der Lösungsmittel-Polymerisation in Heptan die Methode der An- und Durchpolymerisation bei hohen Ausbeuten höchstmolekulare Polyäthylenoxide (Nr. 8–11) mit $[\eta]$ zwischen 19 und 24, während bei den entsprechenden Versuchen der Blockpolymerisation Rohprodukte mit $[\eta]$ zwischen 10 und 15 erhalten wurden, welche erst durch Fraktionierung die höchstmolekularen Polyäthylenoxide ergaben.

Bei den Versuchen Nr. 5–11 wurde das Polymer in Form kleiner Körner abgeschieden.

Um einen Einblick in die Mol.-Gew.-Verteilung dieser nach der Lösungsmittel-Polymerisation erhaltenen Rohprodukte zu erhalten, wurden Rohprodukte, hergestellt nach den Bedingungen des Versuches 10, fraktioniert. Ein Vergleich (Tab. 2) der Fraktionierung von Polyäthylenoxid, hergestellt durch Lösungsmittel-Polymerisation, mit Polyäthylenoxid, erhalten nach der Methode der Blockpolymerisation, zeigt eindeutig, daß bei der Lösungsmittel-Polymerisation ein einheitliches höchstmolekulares Produkt erhalten wird, welchem nur ~20 Prozent eines sehr niedrigmolekularen, nicht kristallisierbaren Polyäthylenoxides beigemischt sind.

Kristallisations- Temperatur [°C]	Fraktionierung der Rohprodukte, hergestellt nach der Methode der					
	Blockpolymerisation [η] = 11,2			Lösungsmittel- Polymerisation [η] = 20		
	Aus- beute [%]	[η]	Mol.- Gew. [$\cdot 10^{-6}$]	Aus- beute [%]	[η]	Mol.- Gew. [$\cdot 10^{-6}$]
37	50	17	5,65	80	22,4	8,44
30	5	3,5	0,56	—	—	—
26	5	1,5	0,16	—	—	—
20	30	0,6	0,04	—	—	—
Nach Ver- dampfung des Lösungsmittels	10	~0,3	0,016	20	~0,3	0,016

Tab. 2. Fraktionierung von Polyäthylenoxid, hergestellt nach der Methode der Block- und Lösungsmittel-Polymerisation.

Die Herstellung der Katalysatorlösung, die Methode der An- und Durchpolymerisation sowie die Fraktionierung der Polymeren kann einer vorhergehenden Arbeit entnommen werden¹.

Der Firma Stockhausen, Krefeld, danken wir für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Darstellung und Eigenschaften des Bis(dimethylglyoximato)-rhodium(II)

H. J. KELLER und K. SEIBOLD

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **25 b**, 551–552 [1970]; eingeg. am 23. Dezember 1969)

Seit einiger Zeit beschäftigen wir uns mit der Darstellung von eindimensionalen Halbleitern bzw. metallischen Leitern^{1,2}. Diese typischen physikalischen Eigenschaften sind von quadratisch koordinierten Metallkomplexen, die in einer sogenannten Kolumnarstruktur kristallisieren und deren Zentralmetallion ein nur partiell besetztes d_{z^2} -Niveau aufweist, zu erwarten^{3–6}. Sie wurden schon beobachtet an Einkristallen von teilweise oxydiertem $K_2[Pt(CN)_4]$ und $K_2[Pt(C_2O_4)_2]$ ^{6,7}. Zu dieser Klasse von Verbindungen zählen auch die planaren Bis(dialkylglyoximato)-Komplexe der d^7 -Ionen Kobalt(II), Rhodium(II) und Iridium(II). Wir konnten nun den Dimethylglyoxim-Komplex des Rhodiums(II) isolieren, dessen Darstellung und Eigenschaften im folgenden kurz beschrieben werden.

Bis(dimethylglyoximato)-rhodium(II) entsteht bei der Umsetzung einer Lösung des grünen dimeren Rhodium(II)-acetats⁸ mit einer Lösung von Dimethylglyoxim (Molverhältnis 1 : 2) in Aceton als schwarzer Niederschlag, der mit kaltem Aceton gewaschen und am Hochvakuum bei 80 °C getrocknet wurde.

Die Elementaranalyse ergab die folgenden Werte:

C = 28,39% (28,84) H = 4,10% (4,23);
N = 16,15% (16,82)

(in Klammern die für $Rh(CH_3CNOCHOCH_3)_2$ theoretisch berechneten Werte).

Die nicht völlig befriedigende Übereinstimmung der theoretischen und tatsächlichen Werte ergibt sich aus der Beimischung von Spuren von Rhodium(III)-oxid, das als Ausgangsprodukt zur Darstellung von Rhodium(II)-acetat verwendet wurde⁸.

Die schwarze Substanz ist bei Raumtemperatur und bis zu 77 °K diamagnetisch. Ihre IR-Spektren gleichen weitgehend den Spektren der in Kolumnarstruktur kristallisierenden Verbindungen der d^8 -Ionen Nickel(II), Palladium(II) und Platin(II). Vergleicht man ihre $\nu(C-N)$ - (1543 cm^{-1}), $\nu(N-O)$ - (1230 cm^{-1}) und $\nu'(N-O)$ - (1067 cm^{-1}) Frequenzen mit denen

¹ H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20 b**, 1146 [1965].

² H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, Spectrochim. Acta [London], eingesandt.

³ J. R. MILLER, J. chem. Soc. [London] **1961**, 4452.

⁴ J. R. MILLER, Advances inorg. Radiochem. **4**, 133 [1962].

⁵ K. SEIBOLD, Diplomarbeit, T.H. München 1968.

⁶ K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

⁷ D. NÖTKE, Dissertation, TH München 1969.

⁸ S. A. JOHNSON, H. R. HUNT u. H. M. NEUMANN, Inorg. Chem. **2**, 960 [1963].