

Neue Strukturuntersuchungen an Edelmetall-Verbindungen

K. Brodersen, Erlangen

GDCh-Ortsverband Marl, am 13. Oktober 1965

Quecksilber(II)-chlorid und -bromid bilden in ätherischen oder benzolischen Lösungen bei Zusatz von Monomethylamin die Verbindungen $HgX_2 \cdot 2NH_2CH_3$ und $HgX_2 \cdot NH_2CH_3$ ($X = Cl, Br$). Die bei Zusatz des Amins anfallenden unlöslichen Produkte lassen sich durch Behandlung mit dem Lösungsmittel oder mit einer Lösung des Quecksilber(II)-Salzes in die stabilen reinen Verbindungen $HgX_2 \cdot NH_2CH_3$ umwandeln. Auch beim thermischen Abbau geben die Verbindungen des Typs $HgX_2 \cdot 2NH_2CH_3$ Amin ab, während die 1:1-Verbindungen unzersetzt sublimieren. An Einkristallen der Verbindung $HgCl_2 \cdot NH_2CH_3$ wurden die Gitterkonstanten der monoklinen, vier Formeleinheiten enthaltenden Elementarzelle bestimmt zu: $a = 15,05 \text{ \AA}$; $b = 5,81 \text{ \AA}$; $c = 5,72 \text{ \AA}$; $\beta = 97^\circ$; Dimethylamin bildet in benzolischen Lösungen die 1:2-Verbindungen, in Äther nur die 1:1-Verbindungen.

Trimethylamin bildet unter gleichen Bedingungen die Addukte $3HgX_2 \cdot 2N(CH_3)_3$, die HgX_2 einlagern können. Tageslicht oder UV-Strahlung zersetzt diese Addukte unter Bildung von Quecksilber(I)-Verbindungen.

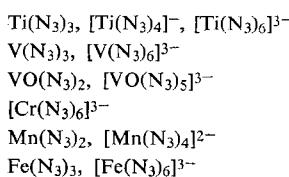
Die primären aliphatischen Amine (Äthyl-, n-Propyl-, n-Butyl- und n-Amylamin) bilden je nach verwendetem Lösungsmittel neben 1:1- und 1:2-Addukten die Substitutionsprodukte $Hg_3(RN)_2X_2$. [VB 959]

Koordinationschemische Umsetzungen in wasserfreiem Acetonitril

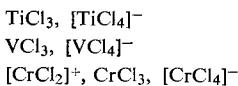
V. Gutmann, Wien (Österreich)

GDCh-Ortsverband Bonn, am 20. Juli 1965

Wasserfreie Perchlorate, Tetrafluoroborate, Hexafluoroantimonate und Hexachloroantimonate von Ti^{3+} , V^{3+} , VO^{2+} , Cr^{3+} , Mn^{2+} und Fe^{3+} wurden in wasserfreiem Acetonitril allmählich mit Chlorid- oder Azid-Ionen versetzt. Die Bildung der Koordinationsformen wurde spektrophotometrisch, potentiometrisch (Silber/Silberazid-Elektrode) und konduktometrisch verfolgt. Bei den Aziden ließen sich folgende Koordinationsformen nachweisen:



Dagegen entstanden mit Chlorid-Ionen maximal Tetrachlorokomplexe:



Die Komplexbildung von $SbCl_5$, $SnCl_4$, $TiCl_4$, BCl_3 , $AlCl_3$, $GaCl_3$, $InCl_3$, BBr_3 , $AlBr_3$, $GaBr_3$ und BF_3 mit trans-Azobenzol, p-Dimethylaminoazobenzol und p-Methoxyazobenzol in Acetonitril wurde spektrophotometrisch untersucht. Die Gleichgewichtskonstanten wurden ermittelt und die Gültigkeit der Hammett-Beziehung gezeigt. Einige Komplexe konnten isoliert werden. Die Ergebnisse der IR-spektrographischen Untersuchung erlaubten die Festlegung der $-N=N-$ Valenzschwingung in Azobenzolderivaten. [VB 954]

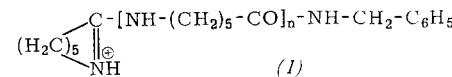
Oligoamide und ihre Rolle bei der Lactam-Polymerisation

M. Rothe, Mainz [1]

GDCh-Ortsverband Marl, am 16. Juni 1965

Höhere lineare Oligomere (bis zu 14 Monomereinheiten in der Kette) der ϵ -Aminocapronsäure sowie Derivate dieser Verbindungen mit geschützter Amino- oder Carboxylgruppe wurden über die Carbobenzoxy-oligoamid-benzylester mit Hilfe der konventionellen Phosphitmethode [2] und zum Teil am polymeren Träger [3] synthetisiert. Cyclische Oligomere (bis zu acht Monomereinheiten im Ring) erhielten wir durch Cyclisierung nach der Phosphitmethode [2]. Die Trennung linearer Oligomere mit bis zu sieben Monomereinheiten gelang durch Dünnschichtelektrophorese und die Trennung cyclischer Oligomere mit bis zu acht Monomereinheiten durch Dünnschichtchromatographie mit n-Butanol/Eisessig/Ammoniak (1:4)/Wasser (6:1:1:2) oder mit Essigester/Aceton/Wasser (10:10:2).

Oligomere mit N-terminalen Amidiniumgruppen (I) lösen bei Abwesenheit von Wasser die kationische Lactampolymerisation auch dann nicht aus, wenn man sie mit dem Monomeren einige Stunden auf $250^\circ C$ erhitzt. Demnach trägt die von Schlack [4] gefundene Bildung endständiger Amidiniumgruppen bei der Lactampolymerisation nicht zum normalen Kettenwachstum [5], sondern zum Kettenabbruch bei. Bei höheren Lactamen, z.B. Capryl- oder Laurin-lactam ist die Bildung solcher Amidinringe unterdrückt, da diese 9 oder 13 Ringglieder haben müßten.



[VB 945]

Einfluß von Neutralsalzen auf die Wasserstoffionen-Aktivität

K. Schwabe, Dresden

GDCh-Ortsverband Saar, am 16. Juli 1965 in Saarbrücken

Durch vergleichende potentiometrische, polarographische und spektralphotometrische Messungen des pH-Wertes in verdünnten starken Säuren und Basen konnte nachgewiesen werden, daß der Zusatz von Neutralsalzen in hoher Konzentration eine echte, z.T. sehr beträchtliche Aciditätsänderung herbeiführt. Die potentiometrische Bestimmung des konventionellen pH-Wertes erfolgte mit der Wasserstoff- und Glaselektrode. Durch gleichzeitige Messung der p_{H}^+ - und p_{H}^- -Werte [6] konnte gezeigt werden, daß die z.T. mehr als 2 pH-Einheiten betragende Verschiebung durch eine Veränderung des Aktivitätskoeffizienten des Wasserstoffions hervorgerufen wird, daß dagegen die Konzentration der Wasserstoffionen konstant bleibt. Bei gleichem Anion wächst die pH-Verschiebung nach niedrigeren Werten mit abnehmendem Radius des Kations und kann bei sehr großen Kationen, z.B. bei quaternären Ammoniumionen, in eine Zunahme des pH-Wertes übergehen. Bei gleichem Kation findet eine um so stärkere Verschiebung zu großen pH-Werten statt, je kleiner der Radius des Anions ist. Salze mit großen, nicht hydratisierten Kat-

[1] Mitbearbeitet von D. Essig, I. Rothe u. H. Schneider.

[2] M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 75, 122 (1964).

[3] R. B. Merrifield, J. Amer. chem. Soc. 85, 2149 (1963).

[4] P. Schlack, Z. ges. Textilind. 1963, 1052; Vortrag, Chemiefasersymposium, Berlin, 30. März 1965.

[5] M. Rothe et al., Makromolekulare Chem. 54, 183 (1962).

[6] $p_{\text{H}}^+ = -\log m_w \cdot f_{\text{H}}^+ \cdot f_{\text{Cl}}^-$; $p_{\text{H}}^- = -\log m_h \cdot f_{\pm} \cdot f_{\text{H}}^- \cdot f_{\text{Cl}}^+$ = Aktivitätskoeffizient der H^+ - bzw. Cl^- -Ionen; f_{\pm} = mittlerer Aktivitätskoeffizient.