

Ermittlung der Radienverteilung von Polymerdispersionen an makroporösen Kieselgelen

Von Winfried Wunderlich, K.-F. Krebs und
Friedhelm Eisenbeiß (Vortr.)^[*]

Die zur gelchromatographischen Trennung von Teilchen, z. B. dispergierten Polymeren, Zellbestandteilen, Viren und dgl. notwendigen Träger müssen entsprechend der Größe der zu trennenden Partikeln extrem weitporig und mechanisch stabil sein. Auf der Basis von Kieselgelen haben wir solche Materialien mit Porendurchmessern bis zu 25000 Å und enger Porenverteilung hergestellt^[1].

Auf diese Kieselgele wurden mehrere Polymerdispersionen, deren mittlere Teilchenradien (zwischen 150 und 2500 Å) elektronenmikroskopisch oder durch Lichtstreuungsmessungen bestimmt waren, aufgegeben und die Elutionsvolumina der Bandenmaxima gemessen.

Beim Auftragen der Logarithmen der mittleren Teilchenradien gegen die entsprechenden Elutionsvolumina erhielten wir Zusammenhänge, wie sie auch bei der GPC von Polymeren (log M gegen V_e) zu finden sind. Damit lassen sich die mittleren Radien und Teilchengrößenverteilungen unbekannter Dispersionen aus ihren gelchromatographischen Daten am gleichen System ermitteln. – Die Experimente wurden mit den für die Gelchromatographie üblichen Geräten durchgeführt.

[*] Dr. W. Wunderlich
Forschung der RÖHM GmbH
61 Darmstadt
Dr. K.-F. Krebs und Dr. F. Eisenbeiß
Chemische Forschung der E. MERCK
61 Darmstadt 2, Postfach 4119

[1] Von der E. MERCK zum Patent im In- und Ausland angemeldet.

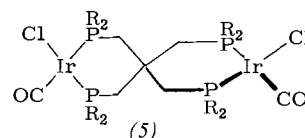
Hydrido-halogeno-carbonyl-, Halogeno-carbonyl- und Halogeno-iridium-Komplexe eines vierzähligen Phosphans

Von Jochen Ellermann (Vortr.), Rainer Gerbeth und
Kurt Geibel^[*]

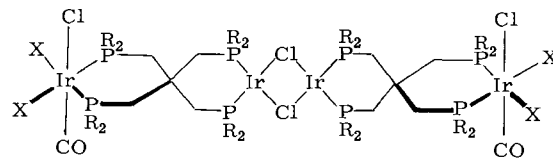
Der quadratische *trans*-Iridium(I)-Komplex $[\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}] \langle (\text{PR}_3)_2 \rangle$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (1) entsteht im System $\text{PR}_3/\text{IrCl}_3(\text{H}_2\text{O})_3$ (2) mit $\text{CH}_3\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{O}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$ (3) als Lösungs-, Carbonylierungs- und Reduktionsmittel^[1]. Er interessiert als Modellschubstanz für die biologische O_2 -Fixierung. Diese ist irreversibel, wenn man in (1) Cl gegen J austauscht. Ungeklärt ist, ob zu (1) analoge Iridium(I)-Komplexe mit *cis*-ständigen Organophosphangruppen existieren und ob sie ebenfalls O_2 fixieren.

Setzt man (2) und $\text{C}[\text{CH}_2\text{PR}_2]_4$ ($\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5$) (4), das aufgrund seines geminalen Systems zweizählig nur *cis*-koordinierend wirken kann^[2], im Molverhältnis 2:1 in (3) um, so erhält man nicht den erwarteten spirocyclischen Komplex (5), sondern den Hydrido-Komplex (6) [$^1\text{H-NMR}$: $\tau = 20.1$ ppm, $^2J_{\text{trans H,P}} = 100$ Hz (Dublett), Beweis durch Spinentkopplung von ^{31}P ; IR: $\nu(\text{CO})$ und $\nu(\text{IrH}) = 2055$, 1973 cm^{-1} , 1965, $\delta(\text{IrH}) = 795$, 781 cm^{-1}]. Mit CH_3J bildet (6) unter Eliminierung von CH_4 den Jodo-Komplex (7) [IR: $\nu(\text{CO}) = 2055$ cm^{-1}].

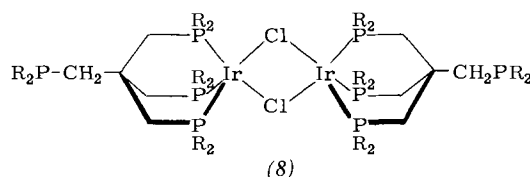
[*] Priv.-Doz. Dr. J. Ellermann und Dipl.-Chem. R. Gerbeth
Institut für Anorganische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg
852 Erlangen, Fahrstraße 17
Doz. Dr. K. Geibel
Institut für Organische Chemie der
Universität Erlangen-Nürnberg



(5)



(6), X = H; (7), X = J



(8)

Bei Anwendung eines Molverhältnisses von 1:1 setzen sich (2) und (4) unter gleichen Reaktionsbedingungen zu (8) um, das von CH_3J an den beiden terminalen PR_2 -Gruppen methyliert wird.

Diese Untersuchungen zeigen, daß das Reaktionsverhalten des Iridiums durch zwei *cis*-ständig koordinierte Phosphangruppen gänzlich verändert wird. O_2 -fixierende Iridium-Komplexe sind bei derartigen Koordinationsverhältnissen nicht ohne weiteres zugänglich.

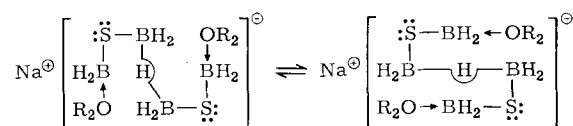
[1] L. Vaska u. J. W. DiLuzio, J. Amer. Chem. Soc. 83, 2784 (1961).

[2] J. Ellermann u. K. Dorn, Chem. Ber. 101, 643 (1968).

Über die Spaltung von Diboran(6) durch Alkalimetallsulfide und -polysulfide

Von H. H. Friese und Udo Engelhardt (Vortr.)^[*]

Diboran(6) reagiert in Tetrahydrofuran bei Raumtemperatur mit wasserfreiem Natriumsulfid unter unsymmetrischer Spaltung zu Natriumtetrahydridoborat und einer Verbindung der Zusammensetzung $\text{Na}[\text{B}_4\text{H}_9\text{S}_2 \cdot 2\text{OR}_2]$, für die aufgrund von Bildungsweise, Molgewicht, ^{11}B -NMR-Spektrum und IR-Daten in Lösung eine tautomere Struktur angenommen wird:



Bei Einsatz von wasserfreien Sulfiden mit höherem Schwefelgehalt, z. B. Kaliumtetrasulfid, entstehen neben den besprochenen Produkten unter Wasserstoffentwicklung glasige Polymere oder Oligomere der Zusammensetzung $[\text{S}(\text{BH}_2)_2 \cdot x\text{OR}_2]_n$. Während elementarer Schwefel mit Diboran(6) auch unter drastischeren Bedingungen nicht

[*] Dr. H. H. Friese
Anorganisch-Chemisches Institut der Universität
69 Heidelberg
Dr. U. Engelhardt
Anorganisch-Chemisches Institut der Freien Universität
1 Berlin 33, Fabeckstraße 34–36