

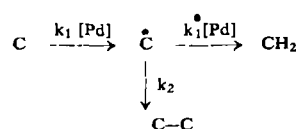
Die Hauptjahrestagung 1962 fand vom 19. bis 21. November in Leipzig statt.

Aus den Vorträgen:

Polarographische Aufklärung kurzlebiger Zwischenprodukte bei Redox-Reaktionen

H. Berg, Jena

Elektroreduktion, katalytische Reduktion und Photoreduktion führen bei aromatischen Mono- und Diketonen (C) zu den gleichen Produkten: Ketylen, Endiolen, Pinakonen und Alkoholen, deren Oxydationsstufen getrennt (bei verschiedenen pH-Werten) an der Quecksilber- oder Platin-Elektrode meßbar sind. Dabei vermag die klassische Polarographie auszusagen über ihre Stabilität, Reversibilität, Substituenteneffekte und Dissoziation. Die Darstellung der Ketylen \dot{C} in Lösung geschieht am günstigsten durch Elektrolyse (stationäre Konzentrationen) oder durch Blitzeinstrahlung (höhere Konzentrationen). Ihre zumeist bimolekulare Kombination oder Disproportionierung k_2 läßt sich danach über einen weiten Bereich potentiostatisch verfolgen. Die katalytische Reduktion mittels Palladiumsol-Wasserstoff jedoch liefert beträchtlich kleinere Radikal-Halbwertszeiten. Als Ursache wurde das Reaktionsschema 1 erkannt.



Reaktionsschema 1 (k_1 , k_1° pseudomonomolekulare Reaktionen)

\dot{C} geht auf zwei Wegen in Alkohol (CH_2) und z. B. Pinakon ($C-C$) über. Um k_2 zu ermitteln, wurde die Halbwertszeit $\tau_{1/2}$ von \dot{C} , nachdem C aufgebraucht war, in Abhängigkeit von der Palladiumsolkonzentration $[Pd]$ gemessen und in einem Diagramm nach $[Pd] \rightarrow 0$ extrapoliert. Dieser extrapolierte Wert $\tau_{1/2}$ gilt nur für die Kombination k_2 und ermöglicht die Berechnung von $k_2 = \frac{1}{\tau_{1/2} [\dot{C}]}$, einem Ergebnis, welches in Übereinstimmung mit den Blitzversuchen steht.

Strukturaufschlüsse aus magnetischen Bahnmomenten von Metallkomplexen

R. Friebe, W. Haberditzl und R. Havemann, Berlin

Zur Untersuchung der Zusammenhänge zwischen Komplexstrukturen und magnetischen Bahnanteilen wurden mit der magnetischen Waage nach Havemann an Dimethylsulfoxyd- und Dimethylformamid-Solvaten von $CoCl_2$, $NiCl_2$, $CuCl_2$ und $MnCl_2$ Suszeptibilitätsmessungen ausgeführt.

Die magnetischen Momente weisen alle betrachteten Verbindungen als sogenannte „spin-free“-Komplexe aus. Beim $CoCl_2$ und $NiCl_2$ sind die magnetischen Bahnanteile der Kationen im Dimethylformamid-Komplex stärker als im Dimethylsulfoxyd-Komplex unterdrückt. Beim $CuCl_2$ dagegen ist im Dimethylsulfoxyd-Komplex der Bahnbeitrag stärker erniedrigt. Auch beim $MnCl_2$, das wegen des S-Grundzustandes keinen Bahnbeitrag erwarten läßt, konnte eine unterschiedliche Beeinflussung des magnetischen Gesamtmomentes durch beide Liganden beobachtet werden. Die unterschiedliche Unterdrückung der magnetischen Bahnanteile durch die Dimethylsulfoxyd- und Dimethylformamid-Liganden wurde diskutiert und mit den Bahnbeiträgen der Hydrate verglichen. Für die $NiCl_2$ - und $CoCl_2$ -Solvate kann auf Grund der magnetischen Messungen oktaederähnliche, für die $CuCl_2$ -Solvate tetraederähnliche Struktur angenom-

men werden. Die Ergebnisse befinden sich in Übereinstimmung mit der Ligandenfeldtheorie der magnetischen Bahnanteile. Die Ligandenfeldstärke nimmt bei den untersuchten Metallkomplexen in der Reihenfolge Dimethylsulfoxyd-Wasser-Dimethylformamid zu.

Die in der Literatur bisher nicht beschriebenen Dimethylformamid-Solvate wurden erstmals dargestellt.

Änderung des Diamagnetismus bei der Bildung organischer Salze und Additionsverbindungen

B. Stemming, W. Haberditzl und R. Havemann, Berlin

Es wurden die diamagnetischen Suszeptibilitäten einiger Salze der Pikrinsäure mit organischen Stickstoffbasen und mit Ammoniak bestimmt. Dabei konnten erhebliche Abweichungen der Suszeptibilität der Salze gegenüber der Summe der Suszeptibilitäten der Säure und der Base gefunden werden. Bereits beim Ammoniumpikrat, das in einer gelben und einer roten Form aus der wäßrigen Lösung erhalten werden kann, tritt eine beträchtliche Exaltation auf. Die beiden Formen unterscheiden sich magnetisch nicht merklich. Auch bei den Ammoniumsalzen der Halogenwasserstoffsäuren, der Schwefelsäure und der Carbonsäuren konnten durch einen Vergleich der Literaturwerte charakteristische Exaltationen festgestellt werden. Außer beim Ammoniumjodid wurden bisher nur positive Exaltationen gefunden. Aus den vorliegenden Daten konnte abgeleitet werden, daß der vierbindige Stickstoff in den Salzen gegenüber dem dreibindigen der freien Basen erniedrigten Diamagnetismus zeigt.

Die Suszeptibilität von Charge-Transfer-Komplexen kann gegenüber der Summe der Suszeptibilitäten ebenfalls Abweichungen zeigen. Die Einführung von Substituenten mit Donatoreigenschaften in die Donatorkomponente verschiebt im allgemeinen die Exaltationen in positiver Richtung. Mit steigender Komplexbildungskonstante steigt die diamagnetische Exaltation.

Zur Assoziation einiger Alkohole in Lösung

H. Fritzsche und H. Dunken, Jena

Die üblicherweise verwendeten Assoziationsmodelle gebrauchen zur Ermittlung der einzelnen Assoziationskonstanten aus der Konzentrationsabhängigkeit des Assoziationsgrades Ansätze, bei denen einschränkende Annahmen über Existenz oder Konzentration bestimmter Assoziate getroffen werden. Am Beispiel der CCl_4 -Lösungen von Isopropanol, tert.-Butanol (2-Methyl-2-propanol) und tert.-Pentanol (2-Methyl-2-butanol) läßt sich durch IR-spektroskopische Messung des Assoziationsgrades bei 20, 35 und 50 °C zeigen, daß in der Literatur beschriebene Assoziationsmodelle in einzelnen Fällen zwar zufällige Übereinstimmung mit dem Experiment zeigen, aber keine widerspruchsfreie Beschreibung des Assoziationsverlaufs über den gesamten untersuchten Temperaturbereich erlauben. So muß bei den untersuchten Alkoholen auf die Anwesenheit von Dimeren aus dem Auftreten einer Absorptionsbande bei 3500 cm^{-1} geschlossen werden. Weiter liefert die mittlere Zähligkeit bei hohen Konzentrationen einen Anhaltspunkt dafür, welche Assoziatgrößen auf jeden Fall noch gebildet werden können. Bei nicht zu hohen Konzentrationen kommt man dabei mit einem Modell aus, bei dem Monomere, Dimere, Trimere, Tetramere und Pentamere im gekoppelten Gleichgewicht stehen. Die einzelnen Assoziationskonstanten lassen sich mit Hilfe einer Approximationsmethode gewinnen, die in ähnlichem Zusammenhang von Briegleb beschrieben wurde. Die prozentualen Anteile der einzelnen Assoziate können damit in Abhängigkeit von Konzentration und Temperatur angegeben werden.