

Journal of Organometallic Chemistry, 153 (1978) 359—368
 © Elsevier Sequoia S.A., Lausanne — Printed in The Netherlands

MOLMASSEN-BESTIMMUNGEN UND LEITFÄHIGKEITS-MESSUNGEN AN OLEFIN- UND BASEN-GOLDCHLORID-KOMPLEXEN. EIN BEITRAG ZUR KONSTITUTION

H. COUELLE * und R. HÜTTEL *

Institut für Organische Chemie der Universität München, Karlstr. 23, D-8000 München 2 (B.R.D.)
 (Eingegangen den 17. Januar 1978)

Summary

According to measurements of molecular weight and electric conductivity of complexes of gold chlorides with olefins and bases in solution, the coordination compounds olefin · AuCl, base · AuCl and base · AuCl₃ are dissolved monomerically and non-dissociatedly, but the "mixed complexes" olefin₂ · Au₂Cl₄, olefin₃ · Au₂Cl₄ and base₂ · Au₂Cl₄ are present essentially as 1/1-electrolytes in polarizing solvents (with AuCl₄⁻ as anion). The compound norbornadiene · Au₂Cl₄, however, seems not to be dissociated, or only to a small extent since only thus can Au(I) attain its coordination number 2.

Zusammenfassung

Nach Molmassenbestimmungen und Messung der elektrischen Leitfähigkeiten von Goldchlorid—Olefin- und —Basen-Komplexen in Lösung sind die Koordinationsverbindungen Olefin · AuCl, Base · AuCl und Base · AuCl₃ monomer und undissoziiert gelöst; die "Mischkomplexe" Olefin₂ · Au₂Cl₄, Olefin₃ · Au₂Cl₄ und Base₂ · Au₂Cl₄ liegen in polarisierenden Lösungsmitteln praktisch vollständig als 1/1-Elektrolyte (mit dem Anion AuCl₄⁻) vor. Norbornadien · Au₂Cl₄ aber scheint nicht oder nur wenig dissoziiert zu sein, weil nur so die Koordinationszahl 2 des Au(I) erreicht werden kann.

Molmassen-Bestimmungen

Molmassenbestimmungen an σ -Komplexen des ein- und dreiwertigen Goldes zeigen, dass sie monomer gelöst sind [2]. Auftretende Abweichungen [3] lassen sich durch Assoziation über H-Brücken zwanglos erklären. Ein π -Komplex der

* Dissertation [1].

ungewöhnlichen Zusammensetzung Cyclooctin₂ · AuBr zerfällt in Lösung reversibel in Cyclooctin · AuBr und Cyclooctin [4].

Da die π -Olefinkomplexe des Goldes sich bei Raumtemperatur fast alle rasch zersetzen und zudem in vielen Fällen schwer löslich sind, liegen bisher nur ganz wenige Angaben für diesen Verbindungstyp vor: die AuCl-Komplexe mit *cis*-Cycloocten, *trans*-Cyclodecen und Dicyclopentadien sind in Chloroform bzw. Bromoform monomer gelöst [5].

Zur Gewinnung weiterer experimenteller Ergebnisse, vor allem an den besonders empfindlichen (aber wegen der gleichzeitigen Anwesenheit von Au(I) und Au(III) besonders interessanten) "Mischkomplexen" der Olefine, bedienen wir uns der kryoskopischen Methode mit Chloroform als Lösungsmittel (Schmp. -63.5°C). Die geringe Löslichkeit und die Schwierigkeiten bei der Einwaage schränken aber die Anwendbarkeit auch dieses Verfahrens auf einige wenige Verbindungen ein und belasten die Ergebnisse mit einer relativ grossen Unsicherheit. Die Messgenauigkeit reicht aber völlig aus zu der Feststellung, dass es 2 Arten von Olefin-Goldchlorid-Komplexen gibt: solche, die monomer gelöst sind und solche, die in Lösung in 2 Teilchen zerfallen.

Das Ergebnis der Tabelle 1 lässt sich wie folgt formulieren: alle Verbindungen, die nur 1 Olefinliganden enthalten (das sind die AuCl-Komplexe, aber auch das Norbornadien · Au₂Cl₄), sind monomer und ohne Dissoziation gelöst, die "Mischkomplexe" mit 2 bzw. 3 Olefinliganden zerfallen beim Lösen in 2 Teilchen.

Da es auch bei Goldchlorid-Basen-Komplexen die Klasse der "Mischkomplexe" gibt [6], haben wir auch an einigen Vertretern dieses Typs das vorliegende Ergebnis nachgeprüft. Zusätzlich ist hier die Palette noch um den Typ Base · AuCl₃ bereichert. Weil die Basen-Komplexe wesentlich beständiger sind als die Olefinderivate, konnten wir uns hier mit der osmometrischen Methode begnügen (Tabelle 2).

Wie zu erwarten war, fielen die gefundenen Werte wegen der bei der Messtem-

TABELLE 1

MOLMASSEN VON GOLD-OLEFIN-KOMPLEXEN, KRYOSKOPISCH IN CHLOROFORM BEI -63.5°C BESTIMMT

Komplex	Molmasse	
	Gef.	Ber.
2,3-Dimethylbuten(2) · AuCl	328	316.6
<i>trans</i> -4,4-Dimethylpenten(2) · AuCl	307	330.6
2,4,4-Trimethylpenten(1) · AuCl	366	344.7
2,4,4-Trimethylpenten(2) · AuCl	412	344.7
Dicyclopentadien · AuCl	357	365.7
[<i>trans</i> -Hexen(2)] ₃ · Au ₂ Cl ₄	393	788.2
[<i>trans</i> -4,4-Dimethylpenten(2)] ₃ · Au ₂ Cl ₄	405	830.3
[2,4,4-Trimethylpenten(1)] ₂ · Au ₂ Cl ₄	396	760.2
[2,4,4-Trimethylpenten(2)] ₂ · Au ₂ Cl ₄	409	760.2
Styrol ₃ · Au ₂ Cl ₄	409	848.2
[2,6-Dimethylstyrol] ₂ · Au ₂ Cl ₄	464	800.2
Norbornadien · Au ₂ Cl ₄	611	627.9
Norbornadien ₂ · Au ₂ Cl ₄	351	720.1
Norbornadien ₃ · Au ₂ Cl ₄	405	812.2

TABELLE 2

MOLMASSEN VON BASEN-GOLDCHLORID-KOMPLEXEN (OSMOMETRISCH IN ACETON BEI +37° C)

Komplex	Molmasse	
	Gef.	Ber.
Chinolin · AuCl	297	361.6
Chinolin · AuCl ₃	373	432.5
3-Picolin · AuCl ₃	358	396.5
Chinolin ₂ · Au ₂ Cl ₄	341	794.1

peratur bereits merklichen reversiblen Spaltung der Komplexe in Base + Goldchlorid etwas zu niedrig aus, bestätigen aber im übrigen, dass hier die gleichen Verhältnisse vorliegen wie bei den Olefinkomplexen der Tabelle 1.

Leitfähigkeitsmessungen

Leitfähigkeitsmessungen werden zur Untersuchung von Koordinationsverbindungen meist nur bei einer einzigen Konzentration durchgeführt. Dieses Verfahren führte zu teilweise widersprüchlichen Angaben [7]. Wir haben daher die Leitfähigkeitsmethode zunächst durch genauere Messungen an Konzentrations-

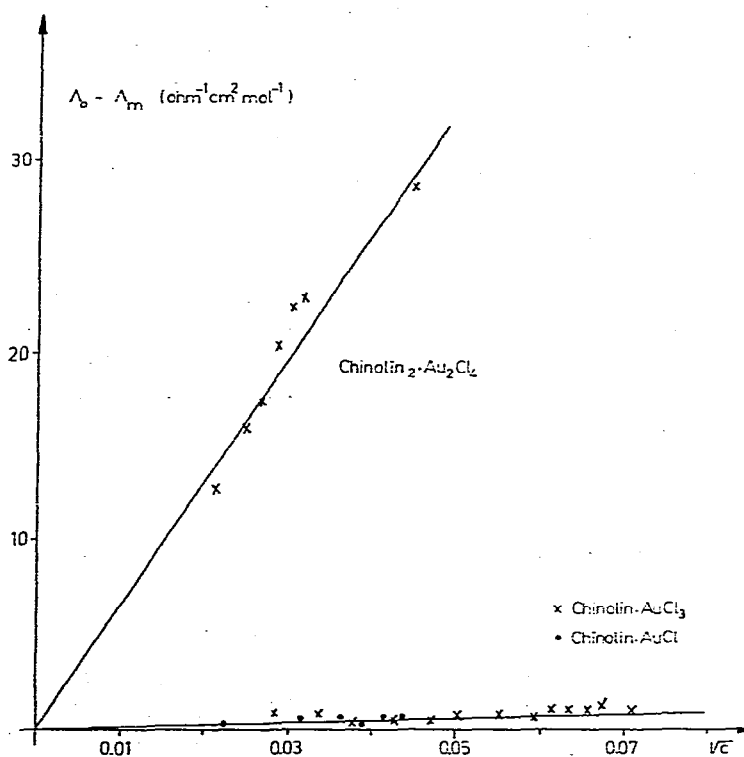


Fig. 1. $\Lambda_0 - \Lambda_M$ gegen \sqrt{c} für Chinolin · AuCl, Chinolin · AuCl₃ und Chinolin₂ · Au₂Cl₄. Lösungsmittel Aceton, 20° C (Einzelwerte siehe Tabelle 7).

TABELLE 3

LEITFÄHIGKEIT VON GOLDCHLORID-BASEN-KOMPLEXEN (25°C)

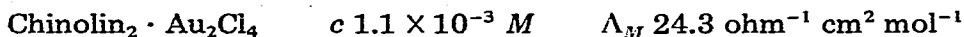
Substanz	In Aceton		In Nitromethan	
	c ($10^{-3} M$)	Λ_M (ohm^{-1} $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	c ($10^{-3} M$)	Λ_M (ohm^{-1} $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
Pyridin · AuCl	1.5	7.2	1.0	20.5
Pyridin · AuCl ₃			1.0	40.6
Pyridin ₂ · Au ₂ Cl ₄	0.4	92.6	1.0	76.2
Chinolin · AuCl	1.0	4.5	1.0	35.3
Chinolin · AuCl ₃	1.1	10.6	1.1	15.4
Chinolin ₂ · Au ₂ Cl ₄	1.0	91.7	1.0	80.0
3-Picolin · AuCl ₃			1.0	29.4
(3-Picolin) ₂ · Au ₂ Cl ₄			1.05	111.0

reihen von Chinolin—Gold-Komplexen auf seine Leistungsfähigkeit getestet.

Die Auswertung dieser Messungen geschieht auf graphischem Wege [7,8]. Die Fig. 1 zeigt den Unterschied der AuCl- und AuCl₃-Komplexe einerseits und den "Mischkomplexen" andererseits sehr deutlich. Der grosse Steigungswinkel der Geraden im Falle des Chinolin₂ · Au₂Cl₄ weist diese Substanz eindeutig als 1/1-Elektrolyten aus, während die beiden anderen Verbindungen Nichtleiter sind.

Mit der einfachen Methode (Messung bei nur 1 Konzentration) sind die in Tabelle 3 aufgeführten Komplexverbindungen untersucht worden. Wieder ergaben sich für die Basen—"Mischkomplexe" die Leitfähigkeiten von 1/1-Elektrolyten.

Ein Kontrollversuch mit Chinolin₂ · Au₂Cl₄ in Methylenchlorid, in dem auch andere ionische Komplexe wenig dissoziiert sind [7,9], führte zu einem ganz entsprechenden Ergebnis:



Von den Gold—Olefin-Komplexen sind nur die des Norbornadiens für Leitfähigkeitsmessungen ausreichend stabil und löslich. Aus den Ergebnissen (Tabelle 4) geht hervor, dass die "Mischkomplexe" mit 2 oder 3 Molekeln dieses Liganden mit Sicherheit 1/1-Elektrolyte sind, dass aber das Norbornadien · Au₂Cl₄ eine weit geringere Leitfähigkeit aufweist.

TABELLE 4

LEITFÄHIGKEIT VERSCHIEDENER NORBORNADIEN—Au₂Cl₄-KOMPLEXE IN ACETON UND NITROMETHAN (25°C)

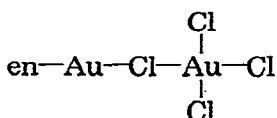
Substanz	In Aceton		In Nitromethan	
	c ($10^{-3} M$)	Λ_M (ohm^{-1} $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)	c ($10^{-3} M$)	Λ_M (ohm^{-1} $\text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$)
C ₇ H ₈ · Au ₂ Cl ₄	0.75	33.2	1.2	31.7
(C ₇ H ₈) ₂ · Au ₂ Cl ₄	0.9	70.4	1.0	53.0
(C ₇ H ₈) ₃ · Au ₂ Cl ₄	0.75	79.7	1.0	78.4

Ergebnisse und Diskussion

(a) Für die Koordinationsverbindungen $n \cdot \text{AuCl}$ kann die übliche lineare Anordnung der Liganden Olefin (en) und Chlor am Au(I) angenommen werden. Sie sind in Lösung praktisch nicht in Ionen dissoziiert.

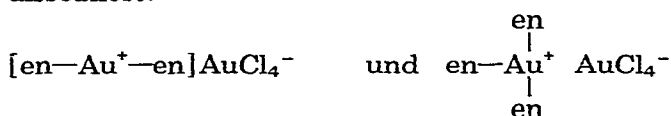
(b) In den "Mischkomplexen" sind die Olefinliganden, auch wenn mehrere von ihnen vorhanden sind (bis zu 3 wurden beobachtet), nur mit dem Au(I) koordiniert. Das beweisen die folgenden Beobachtungen: (1) Die NMR-Spektren der Verbindungen $n \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ ($n = 1-3$) sind nahezu unabhängig von n ; sie sollten sich aber unterscheiden, falls auch an Au(III) gebundenes Olefin enthalten wäre. (2) Das Mössbauerspektrum des Dimethylacetylen-Mischkomplexes $(\text{DMA})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ weist daraufhin, dass Au(III) als quadratischplanares AuCl_4^- vorliegt [10]. Diese Vorstellung wird auch durch das Mössbauerspektrum des Cyclooctatetraen-Komplexes $\text{COT} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$, wenn auch in etwas eingeschränkter Weise, gestützt [11]. (3) Die normale Koordinationszahl des Au(I) ist 2, man kennt jedoch eine Aufweitung (bis $n = 3$) in Gegenwart nicht koordinierender Gegenionen [12].

Demzufolge erklärt sich die geringe ionische Leitfähigkeit und die der Gesamtmolekel entsprechende Teilchengröße des gelösten Komplexes Norbornadien $\cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ dadurch, dass die zweite Koordinationsstelle des Au(I) über eine Cl-Brücke mit AuCl_3 besetzt ist:



Wahrscheinlich erklärt sich die geringe vorhandene Leitfähigkeit dieser Substanz durch eine competitive Beteiligung der zweiten Doppelbindung des Diens am Komplex, die zur Bildung eines AuCl_4^- führen müsste.

Die Verbindungen $\text{en}_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ und $\text{en}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ dagegen sind in Lösung ionisch dissoziiert:



Ein dem ionischen Aufbau unserer Basen-"Mischkomplexe" entsprechende Formulierung wurde für die aus Aminosäuren und AuCl_3 entstehenden Koordinationsverbindungen postuliert [13]. Dem kürzlich untersuchten Komplex $(\text{CO}) \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ muss die nichtionische Struktur unseres $\text{en} \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ zugeordnet werden [14].

Experimentelles

Darstellung der Komplexverbindungen

Die Basenkomplexe werden wie die schon länger bekannten Pyridinkomplexe hergestellt [6,15]. Die AuCl- und AuCl_3 -Derivate erhält man am besten durch direkte Umsetzung der Komponenten in Chloroform oder Methylenchlorid. Zur Darstellung der "Mischkomplexe" geht man von dem bequem zugänglichen und

TABELLE 5
NEU DARGESTELLTE GOLDCHLORID-BASEN-KOMPLEXE

Substanz	Formel (Molmasse (ber.))	Schmp. (°C)	Analysen gef. (ber.) (%)			
			C	H	N	Au
Chinolin · AuCl	C ₉ H ₇ NAuCl 361.6	155–156	29.92 (29.90)	2.01 (1.95)	4.09 (3.87)	54.72 (54.47)
Chinolin · AuCl ₃	C ₉ H ₇ NAuCl ₃ 432.5	235–238	24.92 (24.99)	1.62 (1.63)	3.19 (3.24)	45.15 (45.54)
Chinolin ₂ · Au ₂ Cl ₄	C ₁₈ H ₁₄ N ₂ Au ₂ Cl ₄ 794.1	163–165	27.13 (27.23)	1.88 (1.78)	3.46 (3.53)	48.48 (49.61)
3-Picolin · AuCl ₃	C ₆ H ₇ NAuCl ₃ 396.5	171	18.03 (18.18)	1.76 (1.78)	3.57 (3.53)	49.88 (49.68)
(3-Picolin) ₂ · Au ₂ Cl ₄	C ₁₂ H ₁₄ N ₂ Au ₂ Cl ₄ 722.0	142–146	19.68 (19.96)	2.03 (1.95)	3.60 (3.88)	51.92 (54.56)

leicht handzuhabenden Dicyclopentadien₃ · Au₂Cl₄ [6] aus. Zur Aufschlammung in Chloroform oder Methylenchlorid gibt man die Base, worauf sich die Substanz hellgelb färbt. In allen Fällen wird nach dem Abfiltrieren die neue Verbindung aus Äthanol umkristallisiert (s. Tabelle 5).

Die Verbindungen der Basen mit AuCl sind farblos, die mit AuCl₃ gelb und die Mischkomplexe hellgelb.

Alle Olefinkomplexe werden im Schlenkrohr bei -70°C unter Stickstoff durch Umsetzen der Komponenten in Methylenchlorid oder Chloroform dargestellt. Zur Beschleunigung der Reaktion kann bei Bedarf die Temperatur vorübergehend auf -40°C erhöht werden. Das Olefin wird meist in fünffachem Überschuss zugegeben. Das Ende der Umsetzung ist an Farbänderungen zu erkennen: das gelbe, pulverige AuCl geht in eine farblose, feine Suspension über, nur in einigen wenigen Fällen tritt eine klare, meist leicht grünliche Lösung auf; das schwere, rasch sich absetzende, dunkelviolette (AuCl₃)₂ verwandelt sich in eine kräftig gelbe Suspension. In allen Fällen gibt man zur Lösung bzw. Suspension des Komplexes anschliessend bei -70°C Pentan und überführt in einen Kolben mit Einleitungsrohr für N₂ und angeschmolzener, kühlbarer Fritte. Der Niederschlag wird dann auf dieser Fritte bei -70°C abfiltriert und unter N₂ mit Pentan gewaschen. Anschliessend trocknet man ihn im Wasserstrahlvakuum bei -40°C solange, bis er rieselfähig geworden ist (meist etwa 1 Stunde). Man überführt die Substanz nun in ein Schlenkrohr und trocknet noch einmal bei -40° bis -50°C im Ölpumpenvakuum (je nach Verbindung 15–60 Minuten).

Wegen ihrer Zersetzlichkeit und Schwerlöslichkeit lassen sich die Goldchlorid-Olefin-Komplexe nicht umkristallisieren. Sie sind in der Regel so empfindlich, dass sie sich schon bei der Einwaage zur Analyse sichtbar zu verändern beginnen oder auf der Waage einen anhaltenden Gewichtsverlust zeigen. Die C,H-Analysenwerte sind daher häufig um einen erheblichen Betrag zu niedrig.

2,3-Dimethylbuten(2) · AuCl ist ein farbloses, flüchtiges Pulver, das an Luft bei Raumtemperatur nur etwa 30 Sekunden unzersetzt haltbar ist. Gef.: C, 19.96; H, 3.38; Au, 63.56. C₆H₁₂ · AuCl (316.6) ber.: C, 22.76; H, 3.82; Au, 62.22%.

trans-4,4-Dimethylpenten(2) · AuCl. Die farblose Verbindung ist an Luft

etwa 20 Sekunden haltbar. Löslich in CHCl_3 . Gef.: C, 13.22; H, 2.39; Au, 74.89. $\text{C}_7\text{H}_{14} \cdot \text{AuCl}$ (330.6) ber.: C, 25.43; H, 4.27; Au, 59.58%. Bei dieser Analyse sind die C,H-Verluste besonders gross. Bei der Molmassenbestimmung lassen sie sich vermeiden, weil dort die Einwaage bei tiefer Temperatur im Schlenkrohr vorgenommen werden kann. Dies gilt für alle hier aufgeführten Olefinkomplexe.

2,4,4-Trimethylpenten(1) · AuCl, ein hellgraues, an Luft nur etwa 10 Sekunden haltbares Pulver. Mässig gut löslich in CHCl_3 . Gef.: C, 23.77; H, 4.18; Au, 62.43. $\text{C}_8\text{H}_{16} \cdot \text{AuCl}$ (344.6) ber.: C, 27.88; H, 4.68; Au, 57.15%.

2,4,4-Trimethylpenten(2) · AuCl. Das farblose Pulver ist an Luft bei Raumtemperatur etwa 5 Minuten haltbar. Mässig löslich in CHCl_3 . Gef.: C, 27.14; H, 4.55; Au, 57.87. $\text{C}_8\text{H}_{16} \cdot \text{AuCl}$ (344.6) ber.: C, 27.88; H, 4.68; Au, 57.15%.

$[\text{trans-Hexen}(2)]_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Das gelbe, sehr instabile Pulver zerfliesst an der Luft in Sekunden. Dementsprechend liegt der mittels C,H-Analyse nachweisbare Ligandengehalt nur bei 1–2 Molekeln Olefin. Die Molmassenbestimmung lässt jedoch erkennen, dass ursprünglich 3 Molekeln enthalten waren.

$[\text{trans-4,4-Dimethylpenten}(2)]_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Die gelbe, flüchtige Verbindung bleibt an Luft etwa 30 Sekunden unverändert. Bezüglich der Ergebnisse ihrer Verbrennungsanalyse und ihrer tatsächlichen Zusammensetzung gilt das gleiche wie für $[\text{trans-Hexen}(2)]_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$.

$[2,4,4\text{-Trimethylpenten}(1)]_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Orangefarbenes, instabiles Pulver. Gef.: C, 20.52; H, 3.83; Au, 52.39. $(\text{C}_8\text{H}_{16})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (760.2) ber.: C, 25.28; H, 4.24; Au, 51.82%.

$[2,4,4\text{-Trimethylpenten}(2)]_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Hellgelb, etwa 1 Minute haltbar. Gef.: C, 23.83; H, 4.19; Au, 50.25. $(\text{C}_8\text{H}_{16})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (760.2) ber.: C, 25.28; H, 4.24; Au, 51.82%.

$\text{Styrol}_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Orangefarben, etwa 5 Sekunden haltbar. Gef.: C, 34.51; H, 3.06; Au, 48.68. $(\text{C}_8\text{H}_8)_3 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (848.2) ber.: C, 33.98; H, 2.85; Au, 46.44%.

$[2,6\text{-Dimethylstyrol}]_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$. Orangefarben, an Luft bei 20°C etwa 10 Sekunden haltbar. Gef.: C, 29.38; H, 3.09; Au, 51.99. $(\text{C}_{10}\text{H}_{12})_2 \cdot \text{Au}_2\text{Cl}_4$ (800.2) ber.: C, 30.02; H, 3.02; Au, 49.23%.

Herstellung und Eigenschaften von Dicyclopentadien · AuCl und der Norbornadien-Mischkomplexe siehe [5,6,16].

Molmassenbestimmung

Die osmometrischen Molmassenbestimmungen (Tabelle 2) wurden bei 37°C in Aceton mit Hilfe eines Mechrolab-Gerätes ausgeführt.

Für die kryoskopische Bestimmung in Chloroform (Schmp. -63.5°C) stand ein Temperaturmessgerät der Firma Knauer, Oberursel, zur Verfügung. Die erreichbare Messgenauigkeit betrug $1/10000^\circ\text{C}$.

Die Komplexsubstanzen wurden bei tiefen Temperaturen in einem Schlenkrohr eingewogen. Da die Substanzen nur sehr geringe Löslichkeiten besitzen, die Temperaturänderungen somit sehr klein ausfallen, und da auch die Einwaagen mit unvermeidbaren Fehlern behaftet sind, können die Molmassen nur auf etwa $\pm 10\%$ genau bestimmt werden.

Die angegebenen Zahlen sind immer Mittelwerte aus mehreren Messungen. Die Berechnung erfolgt nach

$$\text{Molmasse} = \frac{1000 \times k \times E}{\Delta T \times L}$$

TABELLE 6

MESSDATEN ZUR MOLMASSEN-BESTIMMUNG DER GOLDCHLORID-OLEFIN-KOMPLEXE

Substanz	$10^4 \times \frac{\text{Einwaage (g)}}{\text{CHCl}_3 \text{ (g)}}$	$\Delta T \text{ (}^\circ\text{C)}$	Molmasse gef.	Mittel
2,3-Dimethylbuten(2) · AuCl	7.88	0.0096	357.7	328.0
	11.58	0.0154	328.8	
	9.09	0.0131	302.5	
	10.00	0.0124	351.5	
	10.48	0.0159	288.1	
<i>trans</i> -4,4-Dimethylpenten(2) · AuCl	11.65	0.0149	341.4	306.5
	15.10	0.0223	294.9	
2,4,4-Trimethylpenten(1) · AuCl	3.57	0.0049	317.7	366.5
	4.81	0.0057	367.4	
2,4,4-Trimethylpenten(2) · AuCl	7.48	0.0089	365.6	412.4
	10.91	0.0122	390.3	
	8.63	0.0089	422.8	
Dicyclopentadien · AuCl	11.19	0.0115	424.1	356.8
	30.64	0.0400	333.2	
[<i>trans</i> -Hexen(2)] ₃ · Au ₂ Cl ₄	41.02	0.0469	380.4	393.1
	11.51	0.0121	414.1	
	10.23	0.0120	372.0	
[<i>trans</i> -4,4-Dimethylpenten(2)] ₃ · Au ₂ Cl ₄	10.18	0.0113	393.1	404.9
	32.20	0.0336	417.3	
	23.93	0.0250	418.0	
[2,4,4-Trimethylpenten(1)] ₂ · Au ₂ Cl ₄	12.29	0.0141	379.4	396.1
	14.14	0.0165	374.4	
	10.80	0.0109	432.2	
	11.52	0.0122	412.8	
[2,4,4-Trimethylpenten(2)] ₂ · Au ₂ Cl ₄	6.11	0.0073	364.8	408.6
	4.94	0.0053	401.6	
	6.75	0.0072	410.7	
	7.41	0.0078	413.3	
Styrol ₃ · Au ₂ Cl ₄	7.82	0.0086	397.4	408.6
	12.99	0.0139	407.6	
	5.72	0.0059	420.9	
[2,6-Dimethylstyrol] ₂ · Au ₂ Cl ₄	30.47	0.0265	500.9	464.1
	8.75	0.0079	482.6	
	10.09	0.0108	408.8	
Norbornadien · Au ₂ Cl ₄	3.92	0.0028	610.1	610.6
	5.40	0.0039	611.1	
Norbornadien ₂ · Au ₂ Cl ₄	4.25	0.0053	350.0	351.1
	4.51	0.0058	338.1	
	5.99	0.0072	365.2	
Norbornadien ₃ · Au ₂ Cl ₄	5.02	0.0052	418.4	404.5
	8.63	0.0096	390.9	

E = Einwaage Substanz (g); L = Einwaage Lösungsmittel (g); k = Konstante; T = Gefrierpunktserniedrigung ($^\circ\text{C}$).

k enthält die molare Gefrierpunktserniedrigung des Lösungsmittels und eine apparative Grösse (k 4.36). Sie wurde durch Eichung mit Azobenzol festgelegt. In Tabelle 6 sind die Daten und Ergebnisse aller Messungen zusammengefasst.

TABELLE 7

ANGABEN ZUR LEITFÄHIGKEIT DER GOLDCHLORID-CHINOLIN-KOMPLEXE IN ACETON (20°C)

Substanz	c (10 ⁻³ M)	Λ_M (ohm ⁻¹ cm ² mol ⁻¹)
Chinolin · AuCl	0.5	4.8
	1.0	4.5
	1.3	4.5
	1.5	4.6
	1.7	4.4
	2.0	4.4
Chinolin · AuCl ₃	0.8	10.5
	1.13	10.6
	1.4	11.2
	1.8	10.9
	2.2	10.9
	2.5	10.6
	3.0	10.6
	3.5	10.8
	3.7	10.2
	4.0	10.3
	4.28	10.3
	4.5	10.2
	5.0	10.4
Chinolin ₂ · Au ₂ Cl ₄	0.44	101.6
	0.6	98.2
	0.7	97.0
	0.8	94.0
	0.9	92.1
	1.0	91.7
	2.0	85.7

Die gefundenen Werte der Molmassen können von denjenigen abweichen, die man auf Grund der C,H-Analysen erwartet, weil dort die Einwaage bei Raumtemperatur und an Luft stattfinden musste, während man für die Molmassenbestimmung bei tiefer Temperatur unter N₂ einwiegen konnte.

Leitfähigkeitsmessung

Zur Durchführung stand ein Leitfähigkeitsmessgerät der Firma Philips, Typ GM 4249/01 in Kombination mit einer Tauchzelle des Typs GM 4221 zur Verfügung.

Die Daten der Messreihe mit verschiedenen Konzentrationen von Chinolin-komplexen in Aceton bei 20°C gibt die Tabelle 7 wieder, ihre graphische Auswertung zeigt die Fig. 1.

Dank

Dem Fonds der Chemischen Industrie schulden wir Dank für finanzielle Unterstützung unserer Arbeit.

Literatur

- 1 H. Coutelle, Dissertation, Universität München, 1977.
- 2 R. Uson, A. Laguna und J. Buil, *J. Organometal. Chem.*, 85 (1975) 403; R. Uson, A. Laguna und J. Vicente, *J. Organometal. Chem.*, 86 (1975) 415; R. Uson, A. Laguna, J. Vicente und J. Garcia, *J. Organometal. Chem.*, 104 (1976) 401.

- 3 G. Minghetti, L. Baratto und F. Bonati, *J. Organometal. Chem.*, 102 (1975) 397.
- 4 G. Wittig und S. Fischer, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 3542.
- 5 R. Hüttel, H. Reinheimer und H. Dietl, *Chem. Ber.*, 99 (1966) 462.
- 6 R. Hüttel, H. Reinheimer und K. Nowak, *Chem. Ber.*, 101 (1968) 3761.
- 7 W.J. Geary, *Coord. Chem. Rev.*, 7 (1971) 81.
- 8 R.D. Feltham und R.G. Hayter, *J. Chem. Soc.*, (1964) 4587; G.B. Deacon und R.O. West, *Austr. J. Chem.*, 16 (1963) 579.
- 9 M.R. Rosenthal und R.S. Drago, *Inorg. Chem.*, 4 (1965) 840.
- 10 R. Hüttel und H. Forkl, *Chem. Ber.*, 105 (1972) 1664, 2913.
- 11 P. Tauchner und R. Hüttel, *Chem. Ber.*, 107 (1974) 3761.
- 12 S. Komiya, J.C. Huffman und J.K. Kochi, *Inorg. Chem.*, 16 (1977) 2138. S. Komiya und J.K. Kochi, *J. Organometal. Chem.*, 135 (1977) 65.
- 13 J. Kollmann, C. Schröter und E. Hoyer, *J. Prakt. Chem.*, 317 (1975) 515.
- 14 D.B. Dell'Amico, F. Calderazzo und F. Marchetti, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, (1976) 1829; F. Calderazzo, *Angew. Chem.*, 89 (1977) 305.
- 15 M.S. Kharash und H. Isbell, *J. Amer. Chem. Soc.*, 52 (1930) 2919.
- 16 R. Hüttel, H. Reinheimer und K. Nowak, *Tetrahedron Lett.*, 11 (1967) 1019.