

Aus dem Versuchsstand der Gesellschaft für Lindes Eismaschinen AG., Wiesbaden

Ultrarotspektren von Millons Base und Entwässerungsprodukten

Von Richard Weber

Mit 1 Tabelle

(Eingegangen am 14. April 1958)

Von Millons Base und den aus ihr durch verschiedenen langes Aufbewahren im Dunkeln bei Raumtemperatur über Natronlauge in einer Ammoniakatmosphäre gewonnenen Entwässerungsprodukten wurden die Ultrarotspektren aufgenommen. Sie sind in Tab. 1 zusammen mit dem Ultrarotspektrum des HgO wiedergegeben.

Das HgO, bzw. das KBr für den Preßling, enthielten allerhöchstens Spuren an Wasser.

Die Spektren in Tab. 1 unterscheiden sich sämtlich voneinander. Die Unterschiede wurden zufolge des früher angegebenen wahrscheinlichen Reaktionsablaufes bei der Entwässerung von Millons Base nach (1)

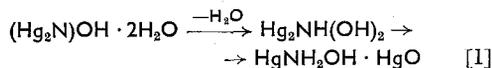
Tabelle 1
Infrarotspektren; KBr-Preßtechnik; $\bar{\nu}$ in cm^{-1}

Quecksilber(II)-oxyd HgO	Millons Base, frisch, lufttrocken	Nach 5 Wochen langer Entwässerung	Nach 6 $\frac{1}{2}$ Monate langer Entwässerung	Nach 2 $\frac{1}{4}$ Jahre langer Entwässerung
	661 (9) ν_s Hg—N	658 (9) ν_s Hg—N	660 (9) ν_s Hg—N	—
		669 (3) ρ NH $_2$?	—	670 (9) ρ NH $_3$
	692 (7) ν_{as} Hg—N	697 (8) ν_{as} Hg—N	—	—
		885 (4) ν N—O	883 (4) ν N—O	860 (2) ν N—O
		1060 (0.5) τ NH $_2$	1060 (0.5) τ NH $_2$	—
	1118 (4) von H $_2$ O	—	1115 (4) von H $_2$ O	—
1380 (1,8) δ [H $_3$ O] $^+$	1378 (10)* δ [H $_3$ O] $^+$	1380 (10)	1365 (10)	1365 (10) δ_s NH $_3$
1440 (1,5) δ HOH	1440 schwach angedeutet δ HOH	1455 (10) δ H...OH	1450 (3) δ H...OH	1450 (1,5)* δ HOH
		1480 (10) δ NH $_2$	—	—
2910 (1) von H $_2$ O	—	—	—	3040 (4) ν_s NH $_3$
		3200 (4) ν_s NH $_2$	—	—
			3300 (4) ν NH $_2$ ν OH	—
3410 (7)** ν OH	3380 (7) ν OH	3400 (4) ν_{as} NH $_2$; ν OH	—	3360 (4) ν_{as} NH $_3$

Alle Spektren liefern bei 1630—1655 cm^{-1} je eine Frequenz, die ursprünglich von der δ_{as} [H $_3$ O] $^+$ -Schwingung und nach 2 $\frac{1}{4}$ Jahren Entwässerungsdauer von der δ_{as} NH $_3$ -Schwingung geliefert werden dürfte.

*) Schon die Form dieser Banden auf den Spektrogrammen läßt darauf schließen, daß Frequenzen derselben Art vorliegen wie in dem HgO-Präparat.

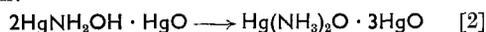
***) OH-Valenzschwingung von H $_2$ O aus KBr.



auf das Vorliegen von Frequenzen der NH- bzw. NH₂-Schwingungen der nach [1] entstehenden Stoffe zurückgeführt. Die Nachprüfung geschah an Hand der von Brodersen und Becher aufgenommenen Ultrarotspektren der bromhaltigen Verbindungen (2), des Hg₂NHBr₂, des HgNH₂Br und des Hg(NH₃)₂Br₂. Sie ergab die in Tab. I zusammengestellten Befunde. In der Tabelle ist für jede Frequenz die zugehörige Schwingung bezeichnet.

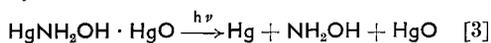
Hiernach bildet sich unter den angegebenen Versuchsbedingungen nach 2¹/₄ Jahren das Kristallgitter des Hg(NH₃)₂O · 3 HgO aus. Im Spektrum liegen nach 2¹/₄ Jahren im wesentlichen die für Diaminverbindungen charakteristischen NH₃-Banden vor.

Demzufolge muß der Reaktionsablauf bei der Entwässerung von Millons Base folgendermaßen ergänzt werden:



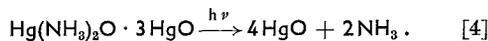
Der Reaktionsablauf nach [1] und [2] ist auf Grund der ultrarotspektroskopischen Untersuchung als weitestgehend gesichert anzusehen, obwohl das Imin Hg₂NH(OH)₂ spektroskopisch nicht gefaßt werden konnte. Seine Existenz ist jedoch auf Grund röntgenographischer Befunde als grundsätzlich gesichert anzusehen.

Die Frequenz bei 885 cm⁻¹ wurde zuerst für eine NH₂-Bande gehalten (1). Naheliegender ist jedoch, daß es sich um die Frequenz der N—O-Schwingung des Hydroxylamins handelt, da am Licht ein Zerfall nach

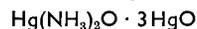


für sehr wahrscheinlich gehalten wird.

Ferner wird folgender Zerfall am Licht für möglich gehalten:



Unter anderem ist in Tab. I charakteristisch, daß die Stärke der Bande bei 1380 cm⁻¹ während der gesamten 2¹/₄ Jahre langen Versuchsdauer konstant bleibt. Die Erklärung ist folgende: Die Bande wird im Falle von Millons Base von einer Deformationsschwingung des [H₃O]⁺ erzeugt, die ganz allmählich, über entsprechende Zwischenstände – die in Tab. I nicht näher bezeichnet sind – von einer Deformationsschwingung der NH₃-Gruppen im Kristallgitter des



abgelöst wird.

Der Reaktionsablauf wird der Wirksamkeit von Wasserstoffbrückenbindungen im Innern des Kristallgefüges, sowie der eisartigen Anordnung der Wassermolekeln im Kristallgitter von Millons Base (3) – der Ausgangssubstanz – zugeschrieben. Ferner dürfte höchstwahrscheinlich die Existenz der isotopen Atomarten dafür verantwortlich zu machen sein.

Die Reaktion läuft im fest-mikrokristallinen Zustand ab. Die Abmessungen der Kriställchen fallen in einen Bereich, dicht an der Grenze des Gebietes kolloider Dimensionen. – Die ausführliche Mitteilung erfolgt an anderer Stelle.

Schrifttum

- 1) Weber, R., Naturwiss. 44, 465/66 (1957).
- 2) Brodersen, K. und H. J. Becher, Chem. Ber. 89, 1487/95 (1956).
- 3) Weber, R., Naturwiss. 44, 231/32 (1957).

Tagungsberichte

Physical Properties of Polymers

Übersicht über eine Tagung der Society of Chemical Industry, Plastics and Polymer Group, in London am 15.—17. April 1958

Von A. Sippel (Freiburg i. B.)

Statt einer ausführlichen Besprechung der insgesamt 19 Vorträge sei auf z. T. in mehreren Vorträgen behandelte dominierende Themen eingegangen:

Das Verhalten der Polymeren bei sehr tiefen Temperaturen (offenbar aktuell durch Polarexpeditionen, Stratosphärenflug und Weltraumfahrt und das Interesse an brauchbarem Tank- und Schlauchmaterial) wurde in 3 Vorträgen behandelt, wobei die tiefsten (durch Aufspritzen von flüssigem Stickstoff erreichten) Meßtemperaturen — 196°C waren; es zeigte sich, daß die Zugfestigkeit von Polyäthylen bei sehr tiefen Temperaturen anscheinend einen Grenzwert erreicht (Ives und Mead: „Die Messung der Eigenschaften von plastischen Massen bei sehr niedrigen Temperaturen“). Es wurde die Lage der verschiedenen Einfriertemperaturen insbesondere von unverzweigtem, verzweigtem und vernetztem Polyäthylen, von Polypropylen und verschiedenen Polyamiden bestimmt (Atkinson und Eagling: „Anwendungen dynamischer Elastizitätsmessungen bei Polymeren-Systemen“ und Woodward und Sauer „Dynamisch-mechanisches Verhalten teilweise kristalliner Polymerer“). Interessant ist, daß bei

kristallinem Polypropylen ein bei ca. — 100° liegendes Erweichungsgebiet (CH₂-Gruppenbeweglichkeit) fehlt, welches alle untersuchten Arten von Polyäthylen aufweisen. Bei Polytetrafluoräthylen liegt die entsprechende Einfriertemperatur erheblich höher als bei Polyäthylen, ebenso die zugehörige Änderung des Energieinhalts (—CF₂ statt —CH₂-Gruppe). Zwischen der Höhe des kristallinen Anteils und der Größe der (im Verlust/Temperatur-Diagramm) unter dem Verlustmaximum (bei ca. — 100°C) liegenden Fläche scheint eine annähernd lineare Beziehung zu bestehen (Antibiasie).

Die elektrischen Eigenschaften von Polymeren sind wiederum Gegenstand mehrerer Vorträge: Beständigkeit gegenüber hohen Spannungen, Kriechstromfestigkeit, Veränderung der Oberfläche unter dem Einfluß von Entladungen, zeitliche Änderung der Stromleitung. Die Verwendung von Weichmacher erhöhte die Beständigkeit gegen hohe Spannungen bei Polystyrol erheblich. Polytetrafluoräthylen war weniger beständig als Polyäthylen. Dünne Filme sind beständiger als dicke (Parkman „Aufhebung des Isoliervermögens von