

Der Magnetismus, ein modernes Hilfsmittel des organischen Chemikers

Von Dr. EUGEN MÜLLER, Dozent der organischen Abt. des Chemischen Instituts der Universität Jena

Eingeg. 1. Juli 1938

In dieser Zeitschrift ist in den letzten Jahren schon mehrfach auf die Bedeutung magnetischer Messungen für chemische Fragen hingewiesen worden¹⁾. Jedoch handelte es sich meistens um die Untersuchung von Problemen, die der Chemie der anorganischen Verbindungen entnommen waren. Heute sollen dagegen Fragen behandelt werden, die das Arbeitsgebiet der organischen Chemie betreffen. Durch die Entwicklung neuer theoretischer Vorstellungen von Lewis, van Vleck, Erich Hückel, L. Pauling u. a. ist in dem letzten Jahrzehnt unsere Kenntnis des magnetischen Verhaltens der Stoffe in ein Stadium getreten, in dem ihre Anwendung auf gewisse Fragestellungen der organischen Chemie erfolversprechend, fruchtbar, ja sogar unentbehrlich geworden ist.

Welches sind nun die Erkenntnisse, die man aus dem magnetischen Verhalten organischer Verbindungen gewinnen kann? Wann erscheint uns heute der Einsatz der magnetischen Methode unentbehrlich?

Vor der Beantwortung dieser Fragen sei es gestattet, die theoretischen Grundlagen sowie die Meßmethodik des Magnetismus, die dem Organiker i. allg. ferner liegen, kurz in Erinnerung zu bringen²⁾.

Alle Stoffe kann man im Hinblick auf ihr Verhalten in einem inhomogenen Magnetfeld, das wir stets zu unseren Untersuchungen benutzen, in zwei große Klassen einteilen, in diamagnetische und paramagnetische. Für die zahlenmäßige Angabe des Magnetismus gibt es die verschiedensten Möglichkeiten. Wir gebrauchen vor allem den Begriff der Suszeptibilität, worunter man folgendes versteht: Ist \mathfrak{H} die irgendwie zu messende Stärke eines äußeren Magnetfeldes und \mathfrak{J} die Intensität der Magnetisierung eines in dieses Feld hineingebrachten Stoffes, so ist der Quotient $\frac{\mathfrak{J}}{\mathfrak{H}} = \kappa$ die Suszeptibilität pro Volumeneinheit und demgemäß $\frac{\kappa}{d} = \chi$ die Suszeptibilität pro g. Zur Charakterisierung des magnetischen Verhaltens einer organischen Substanz benutzt man vorteilhafter die molare Suszeptibilität $\chi_{\text{mol}} = \chi \cdot \text{Mol.-Gew.}$. Die Suszeptibilität bedeutet letzten Endes weiter nichts als die Aufnahmefähigkeit eines Stoffes für magnetische Kraftlinien. Der innere Grund dieser Erscheinungen ist in dem elektrischen Aufbau der Materie selbst begründet. Ohne auf diese zum Teil sehr komplizierten Zusammenhänge zwischen Atombau und Magnetismus näher einzugehen, sei noch folgendes hervorgehoben: Ähnlich wie bei dem Verhalten der Stoffe in einem elektrischen Feld lassen sich auch hier zwei grundsätzlich verschiedene Fälle unterscheiden:

1. Stoffe ohne ein permanentes magnetisches Moment,
2. Stoffe mit einem permanenten magnetischen Moment.

Die Verbindungen ohne ein permanentes magnetisches Moment sind die diamagnetischen Stoffe, die anderen die paramagnetischen. Abgesehen von dem Vorzeichen und den beträchtlichen Größenunterschieden der beiden Magnetismusarten ist der Paramagnetismus im Gegensatz

zum Diamagnetismus temperaturabhängig. Die Erfahrung hat gezeigt, daß $\chi \cdot T = C$ ist. Nach seinem Entdecker Pierre Curie wird das Gesetz genannt.

Ebenso wie die zahlenmäßige Angabe des Magnetismus auf verschiedene Weise erfolgen kann, gibt es auch eine Reihe ausgezeichneter Meßmethoden. Zwei von ihnen, die Methoden von Gouy und von Quincke, dürften für die Zwecke des organischen Chemikers besonders geeignet sein.

Das erste Verfahren ist bereits früher eingehend in dieser Zeitschrift von W. Klemm¹⁾ besprochen worden. Es sei daher nur kurz daran erinnert, daß man nach diesem Verfahren die durch Anziehung oder Abstoßung der Substanz aus dem Magnetfeld erfolgte scheinbare Gewichtsänderung der Substanz mittels einer Mikrowaage ermittelt, woraus sich dann in einfacher Weise die gesuchte Suszeptibilität berechnen läßt. Durch geeignete Anordnung kann man feste Stoffe oder Lösungen auch bei höheren oder tieferen Temperaturen untersuchen.

Die zweite, sog. Steighöhenmethode von Quincke beruht darauf, daß eine in einem geschlossenen Rohrsystem zwischen den Polschuhen befindliche paramagnetische Flüssigkeitssäule beim Erregen des Feldes nach oben gezogen wird (Abb. 1)³⁾. Die Bewegung kommt

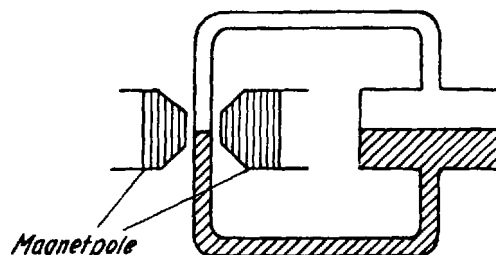


Abb. 1.

dann zur Ruhe, wenn der hydrostatische Druck der gehobenen Flüssigkeitssäule gleich der Kraft ist, die das Magnetfeld auf die Flüssigkeitssäule ausübt. Die mittels eines Kathetometers beobachtete Höhenänderung von ein bis zwei Millimeter bei einer bestimmten Feldstärke gestattet ohne weiteres die Berechnung der Suszeptibilität. Die Methode ist natürlich nur für reine Flüssigkeiten oder Lösungen geeignet, ist aber unabhängig von der Anwendung bestimmter Temperaturen. Sie erscheint besonders gut anwendbar in einem Temperaturbereich von 0—100°.

Diamagnetische Verbindungen.

Die grundlegenden Untersuchungen des Verhaltens von diamagnetischen organischen Verbindungen in einem inhomogenen Magnetfeld sind schon in den Jahren 1908 bis 1914 von dem französischen Forscher P. Pascal⁴⁾ ausgeführt worden. Dieser gelangte zu dem Ergebnis, daß hier ganz ähnliche Verhältnisse wie bei der Molekular-

¹⁾ W. Klemm, diese Ztschr. 48, 617 [1935]; 44, 250 [1931]; E. Vogt, ebenda 51, 361 [1938].

²⁾ Eine eingehende Darstellung siehe in W. Klemm: Magnetochemie. Akad. Verlagsgesellschaft, Leipzig 1936.

³⁾ Eine sehr zweckmäßige Anordnung zur Messung luftempfindlicher Stoffe mit der apparativen Ergänzung des obigen Schemas siehe bei Marvel, J. Amer. chem. Soc. 59, 2622 [1937].

⁴⁾ Zusammenstellung der Arbeiten von P. Pascal s. Jb. Radioakt. u. Elektronik 17, 184 [1921] durch O. v. Auwers.

refraktion vorliegen müssen. Die Molekularsuszeptibilitäten lassen sich nämlich in erster Näherung durch additive Zusammensetzung der Atomsuszeptibilitäten berechnen, wobei Besonderheiten in der Konstitution durch ein additives Zusatzglied λ wiedergegeben werden $\chi_{\text{mol}} = \Sigma \chi_{\text{at}} + \lambda$.

Während die meisten Atomsuszeptibilitäten diamagnetisch sind, ist die Mehrzahl der konstitutiven Zusatzglieder paramagnetisch. So ist z. B. das Inkrement des doppelt gebundenen Sauerstoffs einer Carbonylgruppe oder das Inkrement einer C=C-Doppelbindung paramagnetisch. Dieser Paramagnetismus ist aber stets sehr klein, so daß er sich nur durch eine bestimmte Erniedrigung des Diamagnetismus, für eine C=C-Doppelbindung um $+5,5 \cdot 10^{-6}$ und für ein konjugiertes System um $+10,6 \cdot 10^{-6}$ zu erkennen gibt.

Diese Tatsache im Verein mit der meist sehr intensiven Farbigkeit und erhöhten Reaktionsfähigkeit von Stoffen mit Doppelbindungen haben die Vermutung entstehen lassen, daß im Temperaturgleichgewicht angeregte, radikalische Zustände als wesentliche Träger der genannten Eigenschaften vorhanden sind. Aus der Größe dieses paramagnetischen Inkrements folgt weiter, daß in einer aliphatischen Doppelbindung bei Zimmertemperatur höchstens einige Zehntel Prozent einer solchen Biradikalform, oftmals auch Diylform genannt, vorhanden sein können.

Um diese Fragen weiter zu verfolgen und möglichst zu einer Entscheidung zu bringen, haben wir^{b)} eine Reihe von vinylenhomologen Di- und Tetra-phenylpolyenen untersucht.

Substanz	T	$-\chi_{\text{mol}}$ gef. 10^6	$-\chi_{\text{mol}}$ ber. 10^6 *)
Diphenyläthylen	294	$117,4 \pm 0,5$	117,3
	90	$117,4 \pm 2$	117,3
Diphenylbutadien	294	$129,6 \pm 0,5$	129,5
	90	$129,2 \pm 2$	129,5
Diphenylhexatrien	294	$146,9 \pm 0,5$	146,9
	90	$146,2 \pm 2$	146,9
Diphenyloktatetraen	294	$164,3 \pm 0,5$	164,3
	90	$164,0 \pm 2$	164,3
Diphenyldekapentaen	294	$180,5 \pm 1,5$	181,6
	90	$182,0 \pm 2$	181,6
Tetraphenyläthylen	294	$217,4 \pm 1,5$	217,2
	90	$216,5 \pm 2$	217,2
Tetraphenylbutadien	294	$228,0 \pm 1$	229,2
	90	$229,3 \pm 3$	229,2
Tetraphenylhexatrien	294	$246,4 \pm 1$	246,9
	90	$246,1 \pm 4$	246,9
Tetraphenyloktatetraen	294	$264,1 \pm 1$	264,3
	90	$264,0 \pm 6$	264,3
Tetraphenyldekapentaen	294	$280,8 \pm 2,5$	281,6
	90	$279,5 \pm 8$	281,6

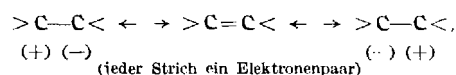
*) Vom Dien an aufwärts sind die Zmol-Werte so berechnet, als ob die Verbindung nur 2 Doppelbindungen besitzen würde.

Die Ergebnisse der magnetischen Untersuchung zeigen, daß entgegen der Erwartung das paramagnetische Inkrement vom Dien an aufwärts konstant und gleich $+10,6 \cdot 10^{-6}$ bleibt. Besonders wichtig ist die Feststellung, daß das magnetische Inkrement mit Sicherheit temperatur-unabhängig ist.

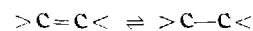
Mit dieser Feststellung scheidet die bekannte Erklärung, daß der Paramagnetismus einer Doppelbindung von dem Vorhandensein einiger Zehntel Prozent einer Biradikalform herrührt, aus. Die beste Erklärungsmöglichkeit sehen wir in dem Ergebnis einer theoretischen Untersuchung von *van Vleck* über den Paramagnetismus. Es läßt sich nämlich

⁵⁾ *Eugen Müller* u. *Ilse Dammerau*, Ber. dtsch. chem. Ges. **70**, 2561 [1937].

zeigen, daß neben dem temperaturabhängigen Paramagnetismus noch ein kleiner temperaturunabhängiger paramagnetischer Anteil bestehen muß. Der durch Einwirkung des äußeren Magnetfeldes entstehende Magnetismus muß um so größer werden, je lockerer die Kopplung zwischen dem Gesamtspin und dem Bahnmoment ist. Das heißt aber nichts anderes, als daß in solchen Stoffen leicht Übergänge von einem diamagnetischen Grundzustand in angeregte, aber nicht radikalische Zustände stattfinden. Das Ergebnis dieser magnetischen Untersuchung befürwortet daher die Mesomerievorstellung



muß dagegen die ältere „Valenztautomerie“-Vorstellung



ablehnen.

Wir werden später sehen, daß man nach den Berechnungen von *E. Hückel* bei der vollständigen quantenmechanischen Beschreibung des Grundzustandes einer solchen Verbindung theoretisch auch mit einer Diylform rechnen muß. Praktisch ist dieser Zustand nach unseren Untersuchungen aber nicht vorhanden. Wie es dagegen im Augenblick des Reaktionsereignisses aussieht, wissen wir nicht. Vermutlich ist auch hier die Diylform stark benachteiligt zugunsten der obigen mesomeren Grenzstrukturen, deren Formulierung uns nicht nur ein klares Bild von den chemischen Umsetzungen gibt, sondern auch in Übereinstimmung mit dem physikalischen Verhalten der Verbindungen steht.

Wie steht es nun mit der Konstanz des paramagnetischen Inkrementes vom Dien an aufwärts? Hierfür kann zurzeit noch keine sichere Erklärung gegeben werden. Eine Erklärungsmöglichkeit sehen wir in folgendem: nach den Berechnungen von *I. E. Lennard-Jones*⁸⁾ verschwindet in längeren Polyenketten der Unterschied der beiden Entfernungstypen der C—C-Einfach- und C=C-Doppelbindung. Dann könnte sich in längeren Polyenketten die Einfügung einer neuen Doppelbindung — die dann in Wirklichkeit keine normale Doppelbindung mehr ist — dem magnetischen Nachweis entziehen.

Den Ausgangspunkt für unsere Untersuchungen über das Schicksal eines Doppelbindungsinkrementes in Abhängigkeit von der Konstitution der Verbindung sowie der Versuchstemperatur bildete die Verfolgung einer Polymerisationsreaktion mittels der magnetischen Methode. Wenn sich z. B. ein Dien polymerisiert, so kann die Hälfte aller Doppelbindungen verschwinden. Dies muß sich in einer Erhöhung des Diamagnetismus der Verbindung zu erkennen geben. Wegen der Kleinheit der zu erwartenden Effekte ist die Anwendung großer Feldstärken geboten, die uns erst seit kurzem dank dem Entgegenkommen der Carl-Zeiss-Stiftung zur Verfügung stehen. In vorläufigen Versuchen haben wir diesen Effekt auch in der Tat am 2,3-Dimethylbutadien beobachten können⁷⁾, in Übereinstimmung mit dem Ergebnis einer inzwischen von *Farquharson*⁸⁾ veröffentlichten Arbeit. Die von demselben Verfasser untersuchten Polyoxymethylen-diacetate⁹⁾ ergeben einen Wert für die $-\text{CH}_2\text{O}-$ Gruppe, der kleiner als der aus den *Pascalschen* Inkrementen berechnete ist. Mittels dieses neuen Wertes läßt sich die Zahl der $-\text{CH}_2\text{O}-$ Gruppen im α - und β -Polyoxymethylen abschätzen. *Farquharson* gelangt so zu Molekulargewichten, die qualitativ, aber nicht quantitativ mit den von *Staudinger* ermittelten Werten

⁶⁾ Proc. Roy. Soc., London, Ser. A. **158**, 280 [1936].

⁷⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen von E. Müller u. Tim Töpel.

⁶) Trans. Faraday Soc. **32**, 219 [1936].

⁹⁾ Fibenda 33, 824 [1937].

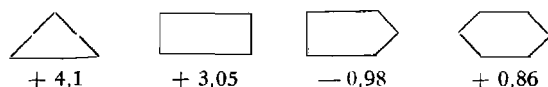
übereinstimmen. Hier sind erst weitere Messungen abzuwarten, ehe man sichere Schlüsse aus diesen Ergebnissen ziehen kann.

Neuerdings sind durch die Untersuchungen von R. Kuhn u. Wallenfels¹⁰⁾ Stoffe mit gehäuften Doppelbindungen, die sog. Kumulene, bekannt geworden. Bei der Formulierung dieser Verbindungen könnte man auch an eine Biradikalformel denken. Das Ergebnis der magnetischen Untersuchung des Tetraphenylbutatriens $(C_6H_5)_2C=C=C(C_6H_5)_2$ zeigt aber, daß der Kohlenwasserstoff diamagnetisch ist. Damit scheidet die Formulierung als Doppelradikal mit Sicherheit aus.

Substanz	T	$-\chi \cdot 10^6$	$-\chi_{mol} \cdot 10^6$	$-\chi_{mol} \cdot 10^6$ ber. f. Diradikal	$-\chi_{mol} \cdot 10^6$ ber. f. dia- magnet. Verb.
$C_{28}H_{20}$	289	$0,47_3 \pm 0,01$	168 ± 4	-2405	170,6
$C_{28}H_{20}$	90	$0,42_8 \pm 0,03$	153 ± 10	-8100	170,6

Die Frage, ob das paramagnetische Inkrement der Doppelbindungen ebenso wie bei den Polyenen vom Allen an aufwärts konstant und temperaturunabhängig bleibt, kann erst durch weitere Messungen an en-homologen Verbindungen entschieden werden. Wir hoffen, darüber in Kürze berichten zu können.

Daß auch die magnetische Methode mit Erfolg anwendbar ist auf Fragen des Zusammenhangs von Konstitution und Ringspannung haben vor kurzem Farquharson u. Sastri¹¹⁾ gezeigt. Sie untersuchten Cyclopropan-, -butan- und -hexan-Derivate und kamen zu folgendem Ergebnis: die konstitutiven Zusatzglieder betragen für die einzelnen Ringe



Die für diese Untersuchung notwendige sehr genaue Kenntnis der magnetischen Suszeptibilität einer CH_2 -Gruppe erhielten die genannten Forscher¹²⁾ aus einer Reihemessung von n-Fettsäuren zu $\chi = -11,64 \cdot 10^{-6}$. Man kann nun das Steigen oder Fallen des Diamagnetismus in den cyclischen Verbindungen als bedingt durch eine Änderung des Diamagnetismuswertes der den verschiedenen Ringen angehörenden C-Atome auffassen. Man erhält so folgende Tabelle

Suszeptibilität des Kohlenstoffs in alicyclischen Verbindungen

	$-\chi \cdot 10^6$
Cyclopropan	4,63
Cyclobutan	5,29
Cyclopentan	6,20
Cyclohexan	5,84

Besonders bemerkenswert ist die Tatsache, daß die Suszeptibilität des Kohlenstoffs im Hexamethylenring geringer ist als im Pentamethylenring und demgemäß auch geringer als die C-Suszeptibilität in einer n-Paraffinkette. Möglicherweise ist die Ursache hierfür in einem etwas größeren Abstand der C—C-Atome im 5- als im 6-Ring zu suchen. Dafür lassen sich auch Elektronenbeugungsversuche an entsprechenden Verbindungen, die Brockway¹³⁾ ausgeführt hat, heranziehen. Die Verringerung des Diamagnetismus beim 4- und 3-Ring dürfte ihre Ursache in der Verkleinerung des C-Winkels in den genannten Ringssystemen haben, was zu einer Verdichtung der gesamten Elektronenwolke, einem kleineren Radius und damit zu einem Fallen des Diamagnetismus der C-Atome führen muß.

¹⁰⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. **71**, 783 [1938]; Kurzbericht, diese Ztschr. **51**, 180 [1938]. ¹¹⁾ Trans. Faraday Soc. **33**, 1474 [1937].

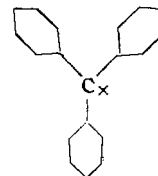
¹²⁾ Ebenda **33**, 1472 [1937].

¹³⁾ Rev. mod. Physics **8**, 231 [1936].

Paramagnetische Verbindungen.

Zu den paramagnetischen organischen Verbindungen gehören vor allem die sog. freien Radikale. Wegen ihrer besonderen Eigenschaften haben diese Stoffe seit ihrer Entdeckung durch Gomberg das Interesse der Chemiker wachgehalten.

Wie kommt der Paramagnetismus eines freien Radikals zustande? Ein Blick auf die Elektronenformulierung dieser Stoffe, etwa des Trityls



zeigt, daß die Verbindung eine ungerade Gesamtelektronenzahl besitzt. Jedes Elektron, das sich in einem Atom bewegt, stellt aber als bewegte elektrische Ladung einen Elementarmagneten dar, dessen Größe neben dem u. U. vorhandenen Bahnmoment in erster Linie von der Eigenrotation des Elektrons um seine eigene Achse, dem Spinnmoment, abhängt. In den komplizierten organischen Verbindungen kompensieren sich i. allg. die vorhandenen magnetischen Momente. Ist aber, wie beim Trityl, ein einsames Elektron vorhanden, so muß sich der Elementarmagnet infolge des nicht abgesättigten Spinnmomentes und des u. U. vorhandenen Bahnmomentes bemerkbar machen. Diese Stoffe enthalten daher ein permanentes magnetisches Moment. Qualitativ ist dieser Befund schon seit über 10 Jahren bekannt¹⁴⁾. Man kann damit aber erst etwas anfangen, wenn die Verhältnisse auch quantitativ eingehend untersucht sind. Einfach und übersichtlich werden die Dinge dann, wenn die freien Radikale sich in dem sog. Σ -Zustand befinden. Infolge innerer Kompensation ist dann das resultierende Bahnmoment gleich Null und das magnetische Moment wird nur noch von dem Spinnmoment bestimmt. Wie früher an anderer Stelle von mir ausgeführt worden ist, liegt dieser Fall dann vor, wenn das magnetische Moment pro Mol $\mu_B = 1,73$ ist und das Curie-Gesetz $\chi \cdot T = C$ bzw. das von Weiß erweiterte Gesetz $\chi(T - \Delta) = C$ erfüllt ist.

Die Prüfung dieser Verhältnisse wurde von uns¹⁵⁾ durch magnetische Untersuchungen an solchen Stoffen durchgeführt, deren Radikalnatur sichersteht. Dabei ergibt sich, daß sich alle untersuchten Radikale in diesem theoretisch leicht zu erfassenden Σ -Zustand befinden. Insbes. fällt die sehr gute Erfüllung des Curieschen Gesetzes auf, für die als Beispiel das $\frac{1}{\chi_D} \cdot T$ Diagramm des p, p'-Dianisylstickstoffoxyds wiedergegeben sei. Damit ist für die weiteren Untersuchungen auf diesem Gebiet eine sichere Grundlage geschaffen¹⁶⁾.

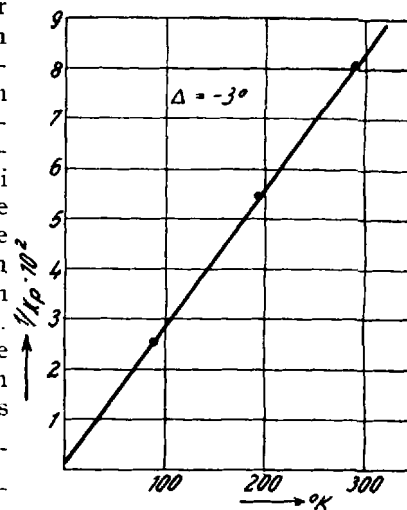


Abb. 2.

¹⁴⁾ N. W. Taylor u. G. N. Lewis, Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A. **11**, 456 [1925]; weiteres Schrifttum siehe bei E. Müller, Naturwiss. **25**, 556 [1937].

¹⁵⁾ E. Müller, I. Müller-Rodloff u. W. Bunge, Liebigs Ann. Chem. **520**, 235 [1935].

¹⁶⁾ Vgl. auch das interessante Verhalten des Pentaphenylcyclopentadienyls, E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 665 [1936].

Die Kenntnis des magnetischen Verhaltens freier Radikale kann man nun zur Lösung von verschiedenen Fragestellungen dieser Stoffklasse benutzen. Wie man dabei vorgeht, was man erreichen kann, dafür sollen im folgenden einige Beispiele gegeben werden.

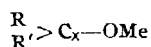
Das Wesen des Dissoziationsvorganges von hexaarylsubstituierten Äthanen sowie seine Abhängigkeit von der Art und Stellung der Substituenten in den Arylkernen ist trotz vieler theoretischer und experimenteller Untersuchungen immer noch nicht in einer allgemein befriedigenden Weise geklärt. K. Ziegler¹⁷⁾ hat mit besonderem Nachdruck auf die Bedeutung der Kenntnis der Dissoziationswärmen hingewiesen. Wir haben als erste die Anwendbarkeit der magnetischen Methode zur Bestimmung von Dissoziationswärmen gezeigt¹⁸⁾ und am Hexaphenyläthan den Wert von 11,6 Cal in bester Übereinstimmung mit dem von Ziegler auf optischem Wege ermittelten Wert erhalten. Über weitere Messungen an substituierten Äthanen und an Hydrazylen hoffen wir demnächst an anderer Stelle berichten zu können.

Mittels der Quinckeschen Steighöhenmethode hat neuerdings Marvel¹⁹⁾ die Dissoziationsgrade von Hexaphenyläthan sowie von einer Reihe hexaalkylsubstituierter Hexaphenyläthane bei 20° in Benzollösung bestimmt. Die Übereinstimmung der für das Äthanderivat selbst auf den beiden verschiedenen magnetischen Wegen bestimmten Dissoziationsgrade ist ganz ausgezeichnet (unser Wert, $t = 23^\circ$, $p = 7,1$, $100\alpha = 2,1 \pm 0,3$). Weiterhin findet Marvel, daß die Dissoziationsgrade mit zunehmender Größe

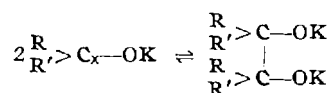
Arylgruppe	Konz. des Äthans, %	Dissoziationsgrad
Phenyl	5,49	$2,1 \pm 0,5$
p-Äthylphenyl	7,41	$3,5 \pm 0,3$
p-n-Propylphenyl	8,37	$4,2 \pm 0,8$
p-iso-Propylphenyl	8,36	$4,5 \pm 0,6$
p-n-Butylphenyl	9,32	$4,9 \pm 0,4$
p-iso-Butylphenyl	9,32	$6,7 \pm 0,4$
p-sek-Butylphenyl	9,32	$5,9 \pm 0,4$

und Verzweigung der Alkylreste steigen. Demnach scheint unerwarteterweise auch die Raumerfüllung der Substituenten in den Arylkernen eine Rolle beim Dissoziationsvorgang zu spielen.

Ein eindrucksvolles Beispiel für die Leistungsfähigkeit der magnetischen Methode bietet die Untersuchung der Metallketylen. Man versteht unter diesen Stoffen die intensiv gefärbten, äußerst reaktionsfähigen Additionsprodukte von Alkalimetallen an solche Ketone, die keine enolisierbare Ketogruppe enthalten.



Diese Formulierung wurde in letzter Zeit von verschiedenen Seiten angezweifelt. So nahm Bachmann²⁰⁾ auf Grund chemischer Befunde an, daß hier ein Gleichgewicht zwischen dem Pinakonat einerseits und dem Radikal, dem Metallketyl, andererseits vorliegt, entsprechend:



Dies müßte sich aus dem magnetischen Verhalten der Verbindung beweisen lassen. Liegt die Verbindung als

Pinakonat vor, so ist sie diamagnetisch. Ist aber ein freies Radikal vorhanden, so muß sie paramagnetisch sein und einen dem Bohrschen Magneton entsprechenden Suszeptibilitätswert von $+1270 \cdot 10^{-6}$ (293°K) zeigen. Ein Gleichgewicht zwischen den beiden genannten Formen muß sich schließlich aus der Messung der Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität zu erkennen geben. Nach Überwindung erheblicher Schwierigkeiten zur Reindarstellung dieser Verbindungen²¹⁾, die wir in einer geschlossenen Glasapparatur im Hochvakuum vornahmen, gelangten wir zu folgendem Ergebnis:

Kaliumverbindung des	Farbe	Verhältnis CO : K	Magnetismus
Dimethylpyron	ziegelrot	1 : 1	diamagnetisch
Chromon ²²⁾	rotorange	2 : 1	diamagnetisch
2-Methylchromon	karminrot	1 : 1	diamagnetisch
Flavon ²²⁾	braungelb	1 : 1	diamagnetisch
Xanthon	hellblau	2 : 1	paramagnetisch
Xanthion ²²⁾	graubraun	1 : 1	sehr schwach paramagnetisch
2,3,6,7-Dibenzoxanthon ..	d'olivgrün	1 : 1	diamagnetisch
m-Dibenzoylbenzol ²²⁾	dunkelrot	2 : 1	diamagnetisch
p-Dibenzoylbenzol ²²⁾	violett	2 : 1	schwach paramagnetisch
p-Dibenzoylbenzol*)	violett	$\sim 1 : 1$	diamagnetisch

*) Bei der Umsetzung auf 1 CO ein K-Atom angewandt.

Aus der Tabelle geht hervor, daß die Mehrzahl der von uns untersuchten Verbindungen in festem Zustand keine Radikale, also keine Metallketylen darstellt. Trotz ihrer großen Reaktionsfähigkeit sowie ihrer tiefen Färbigkeit sind daher diese Verbindungen nicht mehr zu den freien Radikalen zu rechnen. Es fragt sich nun, welche Struktur diese diamagnetischen Verbindungen besitzen. Man kann sich denken, daß diese Stoffe chinhydronartig zusammengesetzt sind oder in Form ihrer Pinakonate vorliegen. Die eingehende chemische Bearbeitung dieser Stoffe, über die wir demnächst an anderer Stelle ausführlich berichten werden, hat uns zur Annahme der Pinakonatstruktur geführt. Eine endgültige Entscheidung können wir aber erst nach Abschluß der diesbezüglichen Versuche fällen.

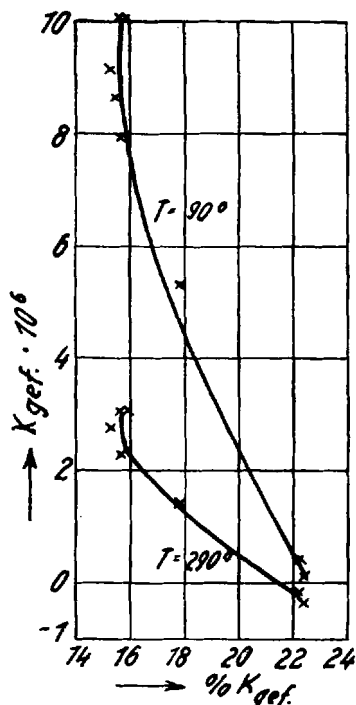
Anders ist das magnetische Verhalten des Xanthonkaliums zu deuten. Die Verbindung ist zwar paramagnetisch, aber die molare Suszeptibilität ist unter der Voraussetzung berechnet, daß der Stoff das vierfache Molekulargewicht besitzt. Das heißt mit anderen Worten: erst auf vier Moleküle tritt ein freier Spin auf.

Zur Klärung dieser Verhältnisse haben wir das Benzil- und Phenanthrenchinonkalium untersucht, in der Hoffnung, daß durch die Nachbarschaft der beiden Carbonylgruppen eine Stabilisierung des Radikalzustandes eintritt. Diese Auffassung hat der Versuch bestätigt. Beide Stoffe sind paramagnetisch, aber auch hier bleibt der Paramagnetismus erheblich hinter dem für ein freies Radikal zu fordernden Wert zurück. Grundsätzlich liegt also der gleiche Fall wie bei dem Xanthonkalium vor. Folgende Beobachtungen²³⁾ führten nun zu einer Aufklärung dieses besonderen magnetischen Verhaltens.

²¹⁾ Vgl. Eugen Müller u. F. Teschner, Liebigs Ann. Chem. 525, 1 [1936], u. Eugen Müller u. W. Wiesemann, ebenda 532, 116 [1937].

²²⁾ Wird demnächst ausführlich mit W. Wiesemann veröffentlicht.

²³⁾ Vgl. E. Müller u. W. Wiesemann, l. c.

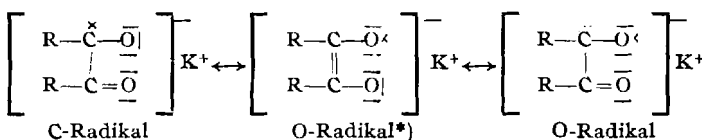


Alb. 3.

sein. Welche Mengen der möglichen Komponenten Benzil, Benzilkalium und Stilbendiolkalium im Einzelfall den Niederschlag zusammensetzen, wird in erster Linie von der Konstitution der betreffenden Verbindungen und den besonderen Versuchsbedingungen abhängen.

Es gelingt nun, aus dem gefundenen Kaliumgehalt und der gemessenen Suszeptibilität den Anteil der drei Komponenten im Niederschlag zu berechnen. Man findet so, daß die besten Präparate etwa 70% Benzilkalium enthalten. Der bisher als reines Metallketyl angesehene Stoff stellt daher in Wirklichkeit ein Gemisch der drei genannten Komponenten dar.

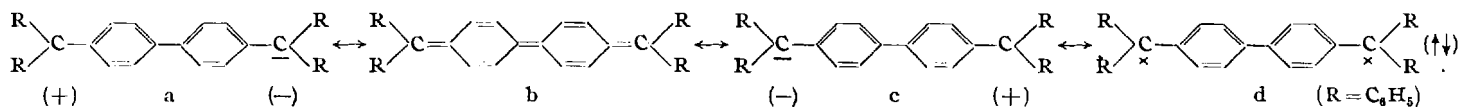
Ganz ähnlich liegen die Verhältnisse beim Phenanthrenchinoxalin, das zu etwa 37% aus dem Metallketyl besteht. Für die Formulierung des radikalischen Anteils dieser Stoffe dürfte die Annahme einer Mesomerie



*) Mesomerie zwischen beiden O-Radikalstellen.

den besten Ausdruck für das gesamte chemische und physikalische Verhalten darstellen.

In diesem Zusammenhang ist die magnetische Untersuchung des festen Phenylbiphenylketonkaliums, mittels dessen wir die meisten schwerlöslichen Metallketyle darstellen, von besonderem Interesse. Die Untersuchung eines in unserer Hochvakuumapparatur dargestellten Präparates ergibt einen Radikalgehalt von etwa 75 %²⁴⁾. Die Messung der Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus weist

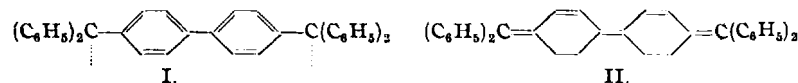


auf das Vorliegen besonderer Verhältnisse hin, die einen wichtigen Beitrag zur Chemie der Metallketylen geben. Wir berichten darüber binnen kurzem ausführlich an anderer Stelle.

Während die Anwendung der magnetischen Methode auf Monoradikale einfach und übersichtlich ist, zeigt die

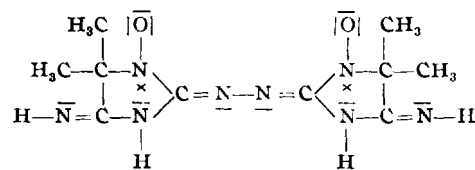
²⁴⁾ Sugden fand für das Benzophenonkalium 70% Radikalgehalt, J. chem. Soc., London 1936, 440.

magnetische Untersuchung von Biradikalen ein wesentlich verwickelteres Bild. Als charakteristischer Vertreter der Biradikale galt bisher der *Tschitschibabinsche* Kohlenwasserstoff (I), für den wegen seiner tiefen Farbigkeit und seiner sehr großen Reaktionsfähigkeit die an sich ebenfalls mögliche Formulierung als Chinonderivat (II) abgelehnt wurde.

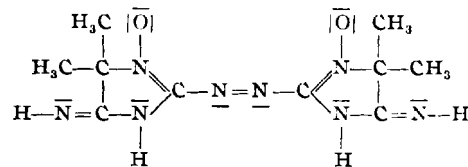


Bei der magnetischen Untersuchung dieses Stoffes und ähnlicher Verbindungen gingen wir von folgendem Gedanken aus: wenn sich, wie es der Begriff des Biradikals ursprünglich besagt, die beiden freien Kohlenstoffbindungen in keiner Weise beeinflussen, sollte man den zwei *Bohr*schen Magnetonen entsprechenden Suszeptibilitätswert finden.

Das ist auch bei dem Porphyridin (III) weitgehend der Fall. Aus der Messung der Temperaturabhängigkeit⁽²⁵⁾ des Magnetismus ergibt sich aber, daß bei tiefen Temperaturen das Porphyridin als diamagnetische Verbindung gleichen Molekulargewichts (IV) vorhanden sein muß. Wir deuten diese Verhältnisse durch Annahme einer Elektronen-isomerie in folgender Weise:



III.



IV.

(Jeder Strich = 1 Elektronenpaar! Die polaren Ladungen am N—O sind weggelassen, ebenso die III-mesomere Struktur mit dem einsamen Elektron am O-Atom.)

Überraschend ist nun, daß alle bisher untersuchten Kohlenstoffbiradikale, die sich auch chinoid formulieren lassen, diamagnetisch sind. Ist diese chinoide Formulierung, wie etwa bei dem *Schlenkschen* Kohlenwasserstoff, nicht möglich, dann handelt es sich um ein wirkliches Biradikal, und es tritt Paramagnetismus auf²⁸⁾.

Die Frage, ob ein solches Molekül als Diradikal angesehen werden kann oder nicht, läuft aber auf folgende Frage hinaus: Gehört zu dem Grundzustand der Moleküle der Gesamtspin Eins oder Null? Da die Verbindungen diamagnetisch sind, liegt der zweite Fall vor. Diese Verbindungen sind daher keine Biradikale. Neben der chinoiden Struktur können auch noch zahlreiche andere Strukturen am Grundzustand beteiligt sein, von denen die wichtigsten die folgenden sind²⁷⁾:

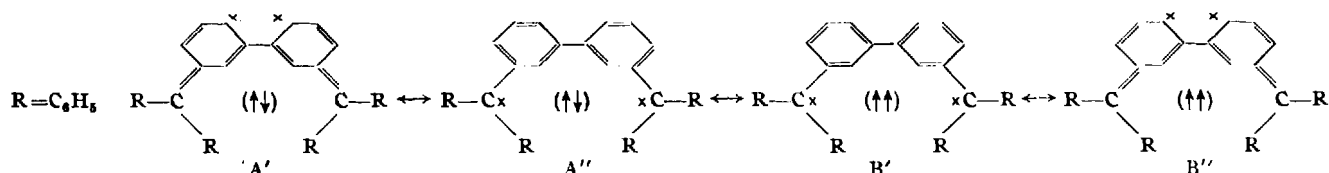
²⁵⁾ *E. Müller u. I. Müller-Rodloff, Liebigs Ann. Chem.* **521**, 81 [1935]; vgl. auch *R. Kuhn, H. Katz u. W. Franke, Naturwiss.* **22**, 808 [1934].

²⁰⁾ *E. Müller* u. *I. Müller-Rodloff*, ebenda **517**, 134 [1935]; *Ber. dtsch. chem. Ges.* **68**, 1276 [1935]; *E. Müller*, ebenda **68**, 1883 [1935]; *E. Müller* u. *W. Wiesemann*, ebenda **69**, 2157 [1936]; *E. Müller* u. *W. Bunge*, ebenda **69**, 2164 [1936]; *E. Müller* u. *W. Wiesemann*, ebenda **69**, 2173 [1936].

²⁷⁾ Vgl. hierzu B. Eistert, Ber. dtsch. chem. Ges. **69**, 2393 [1936].

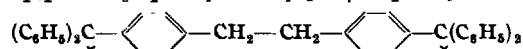
Bei dem *Tschitschibabinschen* Kohlenwasserstoff findet also gleichermaßen eine Absättigung der Radikalbindungen durch das ganze Molekül hindurch statt (Formel d). Der diradikalische Charakter der Verbindung könnte auf eine verhältnismäßig geringe Anregung des paramagnetischen Zustandes zurückzuführen sein (Formel d, aber mit $\uparrow\uparrow$ -Spins)^{27 a)}.

Etwas komplizierter liegen die Verhältnisse bei dem *Schlenkschen* Kohlenwasserstoff. Unser Befund ergibt Paramagnetismus. Das ist aus chemischen Gründen wegen der Nichtexistenz von Metachinoiden ohne weiteres einleuchtend. Die von *E. Hückel*²⁸⁾ durchgeführte quantenmechanische Berechnung zeigt, daß es neben dem Diradikalzustand noch angeregte Strukturen mit gepaarten Elektronen, also dem Gesamtspin Null geben muß.



Da den Strukturen A', B', wenn sie allein vorhanden wären, die gleiche Energie zukommt, was auch für A'', B'' gilt, so dürften hier zwei Zustände von nahezu gleicher Energie vorhanden sein. Der eine von ihnen hat den Gesamtspin Null (A', A'') und ist diamagnetisch, der andere (B', B'') den Gesamtspin Eins und ist paramagnetisch. Unsere gemessenen Dissoziationsgrade wären daher mit etwa $\frac{4}{3}$ zu multiplizieren, um den wahren Dissoziationsgrad zu erhalten. Auf optischem Wege müßte eine Prüfung dieser Verhältnisse grundsätzlich möglich sein.

Im Zusammenhang mit Untersuchungen über Ringspannung und Radikalbildung ist von *Wittig*²⁹⁾ und *Leo* das p,p'-Bis-[diphenylmethyl]- α,β -diphenyläthan



dargestellt worden. Als wir uns diesen Stoff für eine magnetische Untersuchung nach Angaben der genannten Verfasser darstellen wollten, erhielten wir neben geringen Mengen eines schwerlöslichen violetten Stoffes einen farblosen und einen schwach resedagrün gefärbten Kohlenwasserstoff³⁰⁾. Der schwach grünlich gefärbte Stoff liefert in Benzol tiefdunkelrote, äußerst luftempfindliche Lösungen, stellt also offenbar den von *Wittig* beschriebenen Stoff dar. Alle drei Verbindungen sind in festem Zustand und in Benzollösung diamagnetisch. Möglicherweise ist beim Kochen der benzolischen Lösungen des Ausgangsschlördes mit Kupferpulver eine Disproportionierung und Isomerisierung eingetreten, die zu folgenden Stoffen geführt hat:

diesen magnetischen Befunden die von *Wittig* vermuteten Zusammenhänge von Ringspannung und Radikalbildung nicht bestehen. Offenbar ist aus energetischen Gründen die Bildung eines wahren C-Biradikals so benachteiligt, daß alle nur möglichen Ausweichreaktionen stattfinden, bevor es zur Bildung eines wahren Diradikals kommt.

Ganz allgemein gelten diese Überlegungen nur dann, wenn die beiden Phenylkerne eine koplanare Einstellung besitzen. Eine Verdrehung der beiden Kerne zueinander läßt sich durch Temperaturerhöhung bewirken. Dieser Weg ist bei den komplizierten organischen Verbindungen i. allg. nicht gangbar. Dagegen sollte sich dieser Effekt an Atropisomeren bemerkbar machen. Mit der Synthese entsprechender Verbindungen sind wir zurzeit beschäftigt und

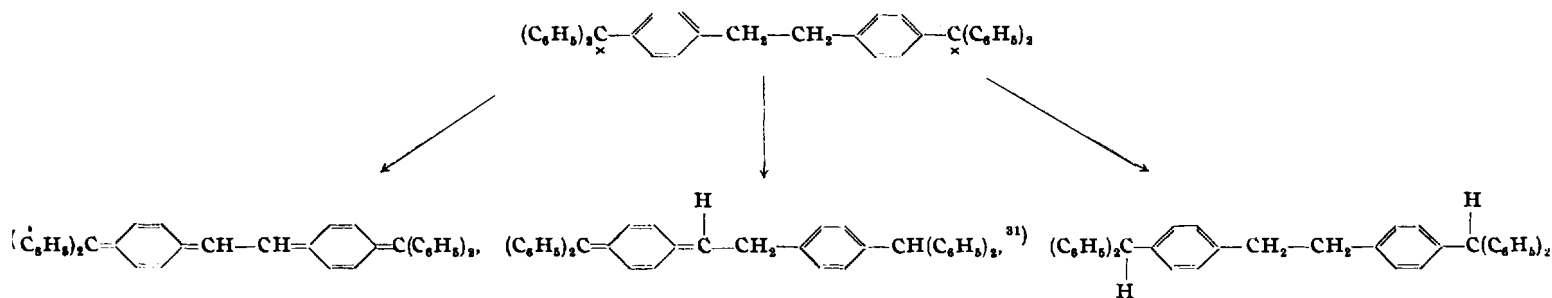
hoffen, demnächst an anderer Stelle hierüber berichten zu können. Ferner bietet die Synthese optisch aktiver Biradikale dieser Verbindungsreihe interessante Möglichkeiten.

Schließlich seien noch die magnetischen Untersuchungen an Derivaten des Vitamins B₂ kurz erwähnt³¹⁾. Die Messung der Reduktionsprodukte des Vitamins B₂ hat zu dem Ergebnis geführt, daß das Verdo- und Chloroflavin schwach paramagnetisch sind. Die Verhältnisse scheinen nicht ganz unähnlich denen zu sein, die wir bei der Untersuchung der Metallketylen aufgefunden haben. Für das Verständnis und die Kenntnis der biologischen Wirkungen des Vitamins ist die Möglichkeit des Auftretens radikalischer, hydrierter Zwischenstufen von besonderem Interesse. Die bei den Metallketylen gefundenen Verhältnisse scheinen sich nach unseren vorläufigen Versuchen auch an Stoffen wie den Tetramethyl-p-phenyldiaminsalzen zu wiederholen³²⁾.

Vor kurzem haben *D. S. Taylor* u. *Ch. D. Coryell*³⁴⁾ eine genaue Bestimmung der paramagnetischen Suszeptibilität des Eisens im Hämoglobin durchgeführt. Damit ist eine vielleicht auch klinisch brauchbare Möglichkeit gegeben, Hämoglobinkonzentrationen auf magnetischem Wege mit großer Genauigkeit zu bestimmen.

Zusammenfassung.

Überblickt man die bisher auf dem Gebiet der organischen Chemie mit Hilfe der magnetischen Methode



Zur Klärung dieser Verhältnisse sind aber weitere chemische Untersuchungen notwendig. Jedoch dürften nach

^{27 a)} Diese Annahme ist aber durchaus unbewiesen und zur Erklärung der Reaktionsfähigkeit auch nicht erforderlich.

²⁸⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 48, 834 [1937].

²⁹⁾ Ber. dtsch. chem. Ges. 61, 854 [1928].

³⁰⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen von *I. Müller-Rodloff*.

³¹⁾ Dieser Stoff wird als unsymmetrisches Chinodimethan-derivat sicher tief gefärbt und luftempfindlich sein.

gefundenen Erkenntnisse, so kann man folgendes feststellen: Handelt es sich um Fragen aus dem Gebiet der freien Radikale, so ist der Einsatz magnetischer Methoden nicht

³²⁾ Vgl. hierzu *R. Kuhn* u. *R. Ströbele*, Ber. dtsch. chem. Ges. 70, 753 [1937].

³³⁾ Unveröffentlichte Beobachtungen von *Eugen Müller* u. *W. Janke*.

³⁴⁾ J. Amer. chem. Soc. 60, 1177 [1938].

nur erwünscht, sondern schlechthin unentbehrlich. Keine der vorhandenen chemischen oder physikalischen Methoden ist bisher instande gewesen, etwa in das Gebiet der Metallketyole oder der Diradikale erfolgreich einzudringen. Man kann sagen, daß mit Hilfe der magnetischen Methode der sichere Nachweis der Radikalnatur einer Verbindung überhaupt erst erbracht werden kann.

In der Frage der Formulierungsmöglichkeit organischer Verbindungen sowie nach der Art und dem Wesen des Bindungszustandes des Kohlenstoffs berühren sich die Versuchsergebnisse eng mit den Vorstellungen der neueren Quantenphysik. Andererseits dürfte die magnetochemische Untersuchung von Naturstoffen gegebenenfalls auch für die Biochemie nicht ohne Wert sein.

Als Pascal in den Jahren 1908—1914 seine magnetischen Untersuchungen organischer Verbindungen begann, war im Verhältnis zu dem heutigen Stand der organischen Chemie eine große Reihe interessanter und wichtiger Stoffe noch unerforscht. Ferner waren die theoretischen Vorstellungen über Zusammenhänge von Konstitution und magnetischem Verhalten noch zu wenig entwickelt, als daß ein erfolgreicher Ausbau dieses Arbeitsgebietes möglich gewesen wäre. Mit dem Fortschreiten unserer Kenntnisse ist nun das Arbeitsgebiet der Organomagnetochemie, aufbauend auf den von Pascal geschaffenen Grundlagen, soweit gefördert worden, daß heute der Magnetismus ein neues, wichtiges Hilfsmittel für die Forschungen des organischen Chemikers geworden ist. [A. 45.]

Analytisch-technische Untersuchungen

Anwendung colorimetrischer Methoden bei der Analyse von Rohstoffen und Zwischenprodukten für die Al-Gewinnung*)

Von Dr. H. GINSBERG, Lautawerk¹⁾

Eingeg. 9. Juni 1938

Im folgenden soll über einige weitere praktische Ergebnisse²⁾ spektralphotometrischer Colorimetrierungen und ihre Verwendbarkeit in der Analyse einiger Roh- und Hilfsstoffe für die Aluminiumherstellung berichtet werden. Es soll weniger darauf ankommen, ausführliche Analysengänge in ihren einzelnen Etappen aufzuzählen, als vielmehr an einigen treffenden Beispielen zu zeigen, wie wichtig bei jeder Anwendung der Colorimetrie die genaue Festlegung der grundlegenden Verhältnisse ist und ferner, wie sehr man sich hüten soll, diese Methoden kritiklos zu verallgemeinern. Es ist nicht nur die Genauigkeit der Einzelmessung eines photometrischen Abgleichs, sondern es sind auch alle in das Resultat eingehenden Fehler zu berücksichtigen. Hierzu gehört z. B. die Genauigkeit der Meßeinteilung, die Definition des funktionellen Verlaufs der Schwächungseinrichtung in Übereinstimmung mit der Meßeinteilung, der mehr oder weniger große tote Gang der Meßeinrichtung, die Konstanz der verwendeten Lichtquellen, eine reflektionsfreie Optik und nicht zuletzt die Genauigkeit, die die vorbereitende analytische Methode insgesamt aufweist. Bei der spektralphotometrischen Methode kommt ferner noch die richtige Wahl des Spektralfilters, Kenntnis dessen Schwerpunktes und Abschätzung bzw. Kenntnis der Größe des Filterfehlers hinzu. Zur Festlegung des Spektralbereiches, in dem gemessen werden soll, ist die Kenntnis der Absorptionskurve über den in Frage kommenden Gesamtspektralbereich erforderlich.

Die Colorimetrie umfaßt bekanntlich das Arbeitsgebiet der analytischen Bestimmung kleiner und kleinster Mengen. Da mit steigender Anforderung an den Reinheitsgrad der technischen Endprodukte auch in dieser Beziehung die Anforderungen an die Rohstoffe steigen, gewinnt die Colorimetrie in neuerer Zeit auch in den Industrielaboratorien mehr und mehr an Verbreitung.

*) Vorgetragen in der Fachgruppe für Analyt. Chemie u. Mikrochemie auf der 51. Hauptversammlung des VDCh in Bayreuth am 9. Juni 1938.

¹⁾ Die dieser Arbeit zugrunde liegenden umfangreichen Messungen wurden mit großer Sorgfalt von Fräulein Lieselotte Roelen, Lautawerk, durchgeführt.

²⁾ Vgl. letzte Mitteilung: H. Ginsberg, Metallwirtsch., Metallwiss., Metalltechn. 16, 1107 [1937].

I.

In den Tonerden, wie sie als Ausgangsprodukt für die technische Aluminiumherstellung Verwendung finden, kommen als Verunreinigungen neben Kieselsäure und Eisenoxyd Verbindungen des Titans, Chroms und Vanadins vor. Diese Stoffe werden bei der Schmelzflußelektrolyse praktisch quantitativ mit reduziert und gelangen somit ins Metall. Die Verunreinigungen an Titan, Chrom und Vanadin sind zwar, größenordnungsmäßig verglichen mit den Verunreinigungen an Kieselsäure und Eisen, von verhältnismäßig geringer Bedeutung. Dennoch müssen sie von Fall zu Fall bestimmt werden. Sie sind bei gleichem Tonerdeverfahren bezüglich ihrer absoluten Menge wie auch im Verhältnis zueinander ziemlich konstant. Alle drei Stoffe liegen i. allg. nur in wenigen tausendstel und zehntausendstel Prozenten vor und geben, wie bekannt, mit Wasserstoff-superoxyd in saurer Lösung bzw. Chrom in alkalischer Lösung als Chromat sehr stabile Farbverbindungen, die, wie früher nachgewiesen³⁾, durchaus für die Anwendung der Colorimetrie geeignet sind.

Bisher wurden die erwähnten drei Bestandteile bei der Tonerdeanalyse nacheinander bestimmt. Titan wurde durch Ausfällen am besten zugleich mit Eisen in Form der Hydroxyde abgetrennt und Chrom und Vanadin in Teilen des Filtrates bestimmt.

Da nun Chrom in sehr vielen Tonerden nur in wenigen zehntausendstel Prozenten enthalten ist, Titan und Vanadin hingegen in tausendstel Prozenten, außerdem die Chromverbindungen nicht so vollständig wie die Titan- und Vanadinverbindungen bei der Elektrolyse reduziert werden, besteht in dieser Gruppe der verunreinigenden Bestandteile wieder ein bevorzugtes Interesse zum Erfassen der Titan- und Vanadinegehalte.

Es wurde bereits von anderer Seite³⁾ der Vorschlag gemacht, Titan und Vanadin in Stählen in einer Lösung gleichzeitig und nebeneinander durch eine Doppelmessung in verschiedenen Spektralgebieten zu bestimmen. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgt mit Hilfe hierzu auf-

³⁾ H. Pinal, diese Ztschr. 50, 115 [1937].