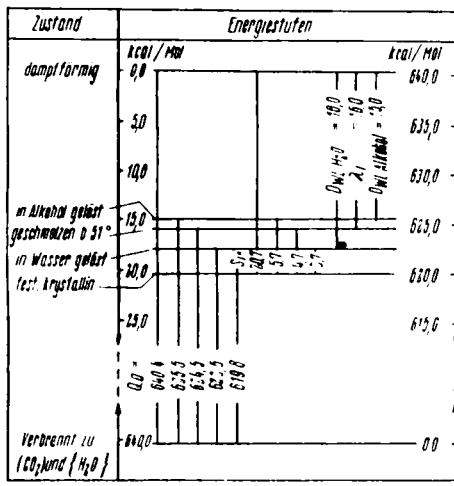


schiede im Energieinhalt geben Bild 20a und b für die beiden isomeren (*d*- und *meso*-) Weinsäure-dimethylester.



[A 160.20]

Bild 20a

Energieniveauschema von *d*-Weinsäure-dimethylester bezogen auf (CO<sub>2</sub>) und (H<sub>2</sub>O) als Nullstufe

äußert sich vielmehr in fast allen Eigenschaften der fraglichen Stoffe. Wir heben hier vor allem die durch sie bedingte Hindernis oder sogar Aufhebung der freien Drehbarkeit in Molekülen etwa der Art des Äthylenglykols oder der am Beispiel der

Weinsäureester schon erläuterten Bernsteinsäure-Derivate hervor, die sich nicht nur in Größe und Temperaturabhängigkeit der Dipolmomente solcher Stoffe<sup>20</sup>), sondern u. a. auch in ihrem Reaktionsvermögen<sup>21</sup>) weitgehend äußert und in der Erscheinung der Rotationsisomerie<sup>22</sup>) wohl ihren prägnantesten Ausdruck erfährt. Wie diese Ro-

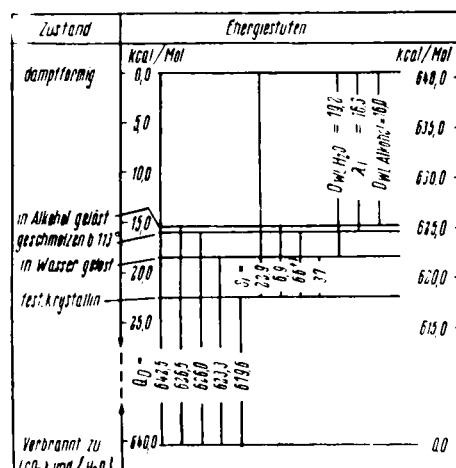


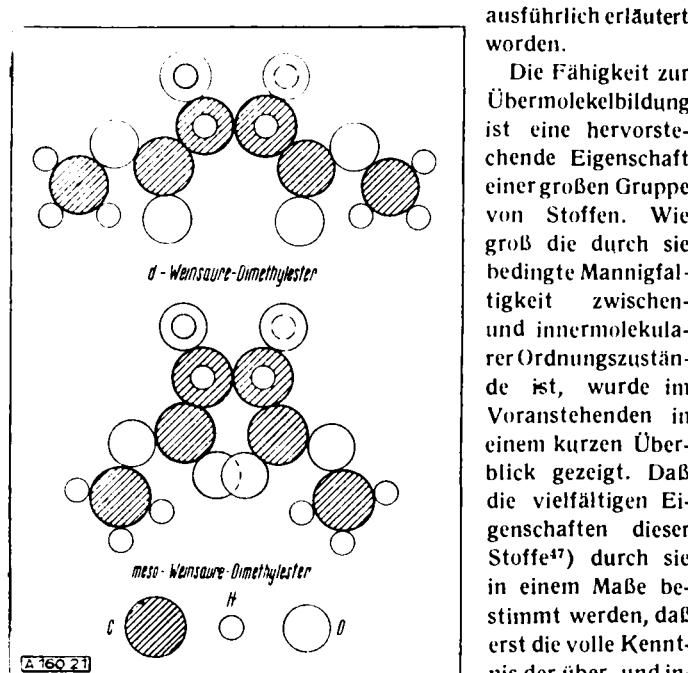
Bild 20b

Energieniveauschema von *meso*-Weinsäure-dimethylester bezogen auf (CO<sub>2</sub>) und (H<sub>2</sub>O) als Nullstufe

<sup>20</sup> W. Bodenheimer, Dissert. Klei 1332.

<sup>21</sup> K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. 26, 315 [19 0]; K. L. Wolf, u. W. Bodenheimer, Z. physik. Chem. Bodensteinfestband 620 [1931].

tationsisomerie sich in weiteren Eigenschaften wie derjenigen der Löslichkeit, der optischen Aktivität u. dgl. äußert, ist a. o.<sup>23,45,46</sup>) ausführlich erläutert worden.



Eingeg. am 19. Oktober 1948. [A 160]

<sup>47</sup> Am auffälligsten sind durch Assoziation die Eigenschaften des Wassers bestimmt, dessen Dampfdruck bei fehlender Übermolekülbildung wesentlich höher, dessen Siedepunkt niedriger, dessen Dielektrizitätskonstante erheblich größer und dessen Lösungsvermögen ein ganz anderes wäre. Hinsichtlich ihres Zusammenhangs mit Übermolekülbildung seien insbesondere noch folgende Stoffeigenschaften genannt: Siedepunkte (W. Hückel, Theor. d. org. Chem. Bd. 2, 4. Aufl. 1943); Oberflächenspannung (H. Dunkel, H. Klapproth u. K. L. Wolf, I. c., W. Hückel I. c.); Polymorphie (C. Weygand, Z. ges. Naturwiss. 1, 322 [1935]; ebenda 2, 404 [1936]; Anisotropie Flüssigkeiten und Krystallkeimbildung (C. Weygand; Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys. Bd. 2 III C, 1941); Raumbeanspruchung von Flüssigkeiten (H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 53, 280 [1943]; Viskosität (H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 39, 14 [1939]; Mischungs- und Verdampfungswärmen (K. L. Wolf, H. Pahlke u. K. Wehage, Z. physik. Chem. (B) 28, 1 [1935]; H. Frahm, Dissert. Würzburg 1938, K. Merkel, Dissert. Halle 1940); Mischbarkeit, Löslichkeit und Salvatioration (K. L. Wolf<sup>14</sup>), K. L. Wolf, Theor. Chemie 2. Aufl. Leipzig 1948, H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 43, 257 [1939]; Form gelöster Moleküle (K. L. Wolf, Theor. Chem. 2. Aufl. Leipzig 1948, S. 251f.); Racematbildung (K. L. Wolf u. G. Metzger, I. c.; H. Grahmann Diplomarbeit Halle 1945); Optische Aktivität (W. Bodenheimer u. Ch. Brühn, Z. physik. Chem. (B) 25, 319 [1934]); Faradayeffekt (H. Pöltz, Z. physik. Chem. (B) 32, 243 [1936]; Grenzflächen (H. Dunken, Z. physik. Chem. 193, 40 [1943]; H. Dunken, I. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. 95, 186 [1941]; Reibung und Schmierung (K. L. Wolf, diese Ztschr. 55, 295 [1942]; H. Dunken, I. Fredenhagen u. K. L. Wolf, Kolloid-Z. 101, 20 [1942]).

## Über die freie Drehbarkeit der CH<sub>3</sub>-Gruppen bei Di-iso-propylketon und Di-n-propyläther

Von Prof. Dr. HARALD VOLKMANN<sup>1)</sup>, z. Zt. Heidenheim (Brenz<sup>2</sup>).

### 1. Einleitung

Durch die Entwicklung neuer physikalischer Theorien und Meßmethoden in den letzten 20 Jahren ist es gelungen, Fragen der Molekülstruktur mit Erfolg zu behandeln. Z. B. war es möglich, die Vorstellungen über den räumlichen Bau der Moleküle, die die klassische Stereochemie mit bewunderungswürdiger Intuition induktiv entwickelt hatte, auf das glänzendste zu bestätigen. Darüber hinaus ergab sich eine beträchtliche Vertiefung unserer Kenntnisse über die räumliche Anordnung der einzelnen Atome in der Molekel sowie über die Natur der Kräfte, die zwischen den einzelnen Atomen bzw. Atomgruppen wirken, wobei hervorgehoben sei, daß diese Schlüsse z. T. mit ganz verschiedenen Methoden unabhängig voneinander bestätigt werden konnten.

<sup>1</sup> Herrn Professor Meerwein zum 70. Geburtstage gewidmet.

<sup>2</sup> Die Untersuchungen wurden im Physikalischen Institut der TH Karlsruhe durchgeführt.

Sehr bewährt haben sich dabei u. a. die Methoden, die einen Einblick in den elektrischen Aufbau der Moleküle gewähren, wie z. B. Untersuchungen der Ladungsverteilung sowie der Beweglichkeit der Ladungen in der Molekel. Die Ladungsverteilung wird durch das permanente elektrische Dipolmoment  $\mu$  charakterisiert, während die Polarisierbarkeit  $\alpha$  ein Maß für die Beweglichkeit der Ladungen in der betr. Molekel darstellt. Bringt man nämlich eine Molekel in ein elektrisches Feld  $E$ , z. B. das hochfrequente Feld einer Lichtwelle, so wird sie polarisiert, d. h. die einzelnen Ladungen werden in Richtung des Feldes oder in der entgegengesetzten Richtung verschoben. Dadurch entsteht in der Molekel ein induziertes elektrisches Moment  $\mu_i = \alpha E$ . Dabei ist  $\alpha$  das vom Felde 1 (in absoluten Einheiten gemessen) induzierte elektrische Moment oder die optische Polarisierbarkeit. Je größer diese ist, desto leichter lassen sich die Ladungen in der Molekel gegeneinander verschieben. Die Größe  $\alpha$

kann aus der Lorentz-Lorenzschen Gleichung bestimmt werden

$$1) \quad \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} = \frac{4\pi}{3} N a,$$

worin  $n$  den Brechungsindex und  $N$  die Zahl der Moleküle in  $\text{cm}^{-3}$  bedeuten.

Die auf diese Weise berechnete Polarisierbarkeit  $\alpha$  stellt aber nur einen Mittelwert dar, da die Verschiebbarkeit der Ladungen einer Molekül im allgemeinen in verschiedenen Richtungen verschieden ist. So ist die Polarisierbarkeit einer 2-atomigen Molekül, etwa  $\text{N}_2$ , in Richtung der Valenz größer als in den dazu senkrechten Richtungen, d. h. eine solche Molekül ist optisch anisotrop. Man stellt deshalb die Polarisierbarkeit durch einen symmetrischen Tensor dar. Anschaulicher ausgedrückt bedeutet dies, daß man den Molekülen hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit die Symmetrie eines dreiaxisigen Ellipsoids zuschreibt, dessen Hauptachsen, die sogenannten Hauptpolarisierbarkeiten, wir mit  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  bezeichnen wollen. Dann gilt

$$2) \quad \alpha = \frac{b_1 + b_2 + b_3}{3}$$

Dieses sog. Polarisierbarkeits-Ellipsoid ist bestimmt, wenn man die Größe der drei Achsen  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  und ihre Lage in bezug auf die geometrische Symmetrie der Molekül angeben kann. Auf diese Weise wird somit die Symmetrie der betr. Molekül hinsichtlich ihrer optischen Polarisierbarkeit charakterisiert, und zwar stellt bei Molekülen mit Rotationssymmetrie, bei denen  $b_2 = b_3$  ist, die Differenz  $b_1 - b_2$  ein Maß für die optische Anisotropie der Moleküle dar. Man erhält damit eine weitere Molekülkonstante, deren Bedeutung darin liegt, daß sie in einem bestimmten eindeutigen Zusammenhang mit der geometrischen Symmetrie der Molekül steht und daß man aus ihr auf die räumliche Anordnung der einzelnen Atome und Atomgruppen schließen kann. Will man die Hauptpolarisierbarkeiten  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  einzeln berechnen, so benötigt man außer der Gleichung 1) im allgemeinen Falle noch zwei weitere Beziehungen zwischen anderen physikalischen Größen. Hierfür kommen bis heute nur Messungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichterstreuung (Rayleigh-Streuung) und der elektrischen Doppelbrechung (elektrooptischer Kerr-Effekt) in Frage, da allein diese genügend theoretisch gedeutet und hinreichend genau gemessen werden können. Besitzen die Moleküle jedoch Rotationssymmetrie, so genügen bereits Lichterstreuungsmessungen allein, um in Verbindung mit Gleichung 1) die Anisotropie  $b_1 - b_2$  zu bestimmen. Das von den einzelnen Molekülen seitlich gestreute Licht ist nämlich im allgemeinen depolarisiert, und zwar ist nach Gans<sup>2a)</sup> das Intensitätsverhältnis der parallel und senkrecht zum einfallenden Licht schwingenden Komponenten des Streulichts, der sog. Depolarisationsgrad  $\Delta$ , ein Maß für die Anisotropie der streuenden Moleküle.

Ist  $b_2 = b_3$ , so gilt

$$3) \quad (b_1 - b_2)^2 = \frac{45 \Delta}{6 - 7 \Delta} \alpha^2 = \frac{45 \Delta}{6 - 7 \Delta} \frac{(n - 1)^2}{4\pi^2 N^2}$$

Bei Molekülen mit rhombischer Symmetrie, bei denen  $b_1 \neq b_2 \neq b_3$  ist erhält man aus Messungen des Depolarisationsgrades nicht mehr  $(b_1 - b_2)$  direkt, sondern:

$$4) \quad \frac{10 \Delta}{6 - 7 \Delta} = \frac{(b_1 - b_2)^2 + (b_2 - b_3)^2 + (b_3 - b_1)^2}{9 \alpha^2} = \frac{2}{\alpha^2}$$

Auch in diesem Falle können wir  $\delta_0^2$  als ein Maß für die Anisotropie der streuenden Moleküle ansehen, da  $\delta_0^2$  um so größer ist, je größer die Differenzen zwischen den einzelnen  $b_1$ ,  $b_2$  und  $b_3$  sind, d. h. je größer die Abweichung von der Kugelsymmetrie ( $b_1 = b_2 = b_3$ ) ist.

Um jedoch die  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  einzeln zu bestimmen, bedarf es noch einer weiteren Beziehung, die durch die elektrische Doppelbrechung geliefert wird, wobei außerdem noch das permanente elektrische Dipolmoment  $\mu$  der Moleküle bekannt sein muß<sup>3)</sup>.

Es sind deshalb von *Stuart* und *Volkmann*<sup>4)</sup> eine größere Zahl von Kerr-Konstanten gemessen worden. Leider besitzen

<sup>2a)</sup> R. Gans, Ann. Physik, 62, 331 [1920]; 65, 97 [1921].

<sup>3)</sup> Wegen weiterer Einzelheiten der in diesem Falle etwas umständlicheren Berechnung der Hauptpolarisierbarkeiten  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  sei z. B. auf die zusammenfassende Darstellung von H. A. Stuart: Elektrischer Kerr-Effekt, Hand u. Jahrb. der Chem. Physik, Bd. 10, III, Leipzig 1939, verwiesen.

<sup>4)</sup> H. A. Stuart, Z. Physik 59, 13 [1929]; 63, 533 [1930]; H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. physik. Chem. B, 17, 429 [1932]; Z. Physik, 80, 107 [1933]; Ann. Physik 18, 121 [1933]; Physik. Z. 35, 988 [1934].

wir bisher nur für Gase quantitativ gültige Theorien der Lichterstreuung und der elektrischen Doppelbrechung, so daß solche Messungen an Gasen und Dämpfen z. T. bei Temperaturen bis 250° ausgeführt werden müssen, was bei der Kleinheit der auftretenden Effekte und der vielen möglichen Fehlerquellen nicht immer einfach ist.

Bei diesen Untersuchungen ergab sich, daß zwischen der optischen Anisotropie und der geometrischen Form der Molekül einfache quantitative Beziehungen bestehen, so daß es – in Analogie zur vektoriellen Berechnung des elektrischen Momentes aus den Partialmomenten – möglich ist, das optische Polarisationsellipsoid einer Molekül durch eine Tensoraddition vorausberechnen, und zwar aus Beträgen, die für die einzelnen Substituenten charakteristisch sind. Damit könnte man in Fällen, wo mehrere Strukturen zur Diskussion stehen, die zugehörigen Polarisationsellipsoide vorausberechnen und durch Vergleich mit den Beobachtungen zu einer Entscheidung zwischen den verschiedenen Konfigurationen kommen<sup>5)</sup>.

Ferner ergab sich, daß diese Methode so empfindlich ist, daß eine Bestimmung der gegenseitigen Anordnung und der Drehbarkeit von  $\text{CH}_3$ -Gruppen auch in solchen Fällen möglich ist, die bisher auf keine andere Weise einer Untersuchung zugänglich sind, da mit anderen Methoden bisher nur bei ganz einfach gebauten Molekülen Aussagen hierüber gewonnen werden konnten.

Damit bestand die Möglichkeit, die früher an Methyl- und Äthyläthern bzw. -ketonen durchgeführten Messungen auf Di-propyläther bzw. -keton auszudehnen, weil hieraus weitere Ergebnisse über ihre Struktur zu erwarten waren.

Andererseits konnten unsere früheren Messungen nicht immer völlig ausgewertet werden, da von einer Reihe wichtiger organischer Moleküle Lichterstreuungsdaten überhaupt noch nicht vorhanden sind. Außerdem hat es sich aus früheren Untersuchungen ergeben<sup>6)</sup>, daß ältere Messungen anderer Autoren durch damals unbekannte Fehlerquellen stark gefälscht sein können und daß die Genauigkeit der bisher vorliegenden Werte für den Depolarisationsgrad  $\Delta$ , die z. T. auf 1 bis 2% angegeben wurde, stark überschätzt worden ist, da unter Umständen darin Fehler von 30% und darüber enthalten sein können. Deshalb wurden neue Untersuchungen des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichterstreuung begonnen, um weiteres Material zur Strukturbestimmung zu beschaffen.

## 2. Versuchsanordnung

Die Untersuchungen des Depolarisationsgrades geschahen mit einer Apparatur, die Messungen bis zu 250° und 3 Atm. gestattete. Dies wurde ermöglicht durch ein von der Firma Schott (Jena) hergestelltes Kreuzrohr aus Duranglas mit vorsichtig aufgeschmolzenen spannungsfreien Endplatten aus demselben Glase. Das ganze Rohr wurde anschließend einer Präzisionsfeinkühlung von mehreren Wochen unterworfen, so daß die Meßergebnisse durch eine restliche Doppelbrechung der Endplatten nicht mehr gefälscht werden können, da diese kleiner als  $10^{-3} \lambda$  war.

Zur Messung des  $\Delta$  des Streulichts zerlegt man das unter 90° abgebeugte Licht durch ein Wollaston-Prisma in eine horizontal- und eine vertikal schwingende Komponente, die durch ein drehbares Polarisationsprisma auf gleiche Helligkeit gebracht werden können. Bei einfallendem natürlichem parallelen Licht gilt dann

5)

$$\Delta = \frac{\Delta}{\Delta + \Delta} = \frac{\Delta}{2\Delta} = \frac{1}{2}$$

wobei  $\alpha$  den Winkel der Schwingungsebene des Polarisationsprismas  $N$  gegen die Horizontale bedeutet. Vom Verfasser ist jedoch gezeigt worden<sup>6)</sup>, daß die auf diese Weise durchgeführten Messungen anderer Autoren je nach der Größe der Divergenz des für die Untersuchungen benutzten Wollaston-Prismas stark gefälscht sein können, da für diese Meßmethode Voraussetzung ist, daß die Intensität des Primärstrahls örtlich nicht verschieden sein darf, was bei den verwendeten schmalen Lichtbündeln praktisch kaum zu verwirklichen ist. Zur Vermeidung dieser Fehlerquelle wurde vom Verfasser ein neues Meßverfahren angegeben, bei dem das Wollaston-Prisma in sich um 180° gedreht werden muß. Dann tritt gleiche Helligkeit der beiden durch das Wollaston-Prisma entstehenden Bilder für zwei verschiedene Drehwinkel  $\alpha_1$  und  $\alpha_2$  des Meßnicks  $N$  ein und es gilt an Stelle von Gleichung 5.:

6)

$$\Delta = \frac{\Delta_1 + \Delta_2}{\Delta_1 + \Delta_2 + 2\Delta_1 \Delta_2}$$

Als Substanzen wurden synthetische Präparate von besonders hohem Reinheitsgrad benutzt, und zwar dieselben, an denen von *Stuart* und

<sup>5)</sup> Das hat allerdings zur Voraussetzung, daß dabei die Wechselwirkung zwischen den einzelnen Substituenten, die für die Anisotropie der gesamten Molekül von wesentlicher Bedeutung ist, richtig berücksichtigt wird. Weitere Einzelheiten darüber demnächst in Z. Naturforsch.

<sup>6)</sup> H. Volkmann, Ann. Physik, 24, 457 [1935].

	T <sub>dc</sub>	p mm.Hg	Δ	10δ <sub>0</sub> <sup>2</sup>	3γ·10 <sup>25</sup>	K · 10 <sup>15</sup>	K <sub>1</sub> · 10 <sup>15</sup>	K <sub>2</sub> · 10 <sup>15</sup>	μ · 10 <sup>18</sup>	b <sub>1</sub> · 10 <sup>25</sup>	b <sub>2</sub> · 10 <sup>25</sup>	b <sub>3</sub> · 10 <sup>25</sup>
Di-n-propyl-äther	124	1311	1,4	2,38	375	-2,3	2,16	-4,46	1,16	137	122	117
Diisopropyl-keton	179	1618	1,2	2,04	406	-1,53	1,85	-17,15	2,7	162	117	126,5

Tabelle 1  
Messungen an Di-n-propyläther und Di-iso-propylketon

Volkmann die elektrische Doppelbrechung gemessen worden ist<sup>7)</sup>. Sie wurden im Vakuum destilliert und dabei nach den bei Lichtzerstreuungsmessungen üblichen Verfahren staubfrei gemacht<sup>8)</sup>.

Das Kreuzrohr befand sich in einem elektrischen Ofen, in dem die Temperatur durch mehrere Zusatzheizungen auf etwa 1 bis 2° konstant gehalten werden konnte. Wegen weiterer Einzelheiten über die Durchführung der Untersuchungen und die Diskussion der Fehlerquellen siehe die demnächst erscheinende Untersuchung<sup>9)</sup>.

### 3. Ergebnisse der Messungen an Di-n-propyläther und Di-iso-propyl-keton

Die Resultate der Beobachtungen und der zur Berechnung der optischen Polarisierbarkeiten b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> verwendeten Werte des elektrischen Momentes μ, der mittleren Polarisierbarkeit α und der Kerr-Konstanten K (K<sub>1</sub> Anisotropieglied, K<sub>2</sub> Dipolglied der Kerr-Konstanten) sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus dem Depolarisationsgrad und dem Brechungsindex allein läßt sich nach Gleichung 4) zunächst nur die Anisotropie δ<sub>0</sub><sup>2</sup> bestimmen, die in Tabelle 2 für die Reihe der Äther und Ketone angegeben ist.

Äther	10δ <sub>0</sub> <sup>2</sup>	Ketone	10δ <sub>0</sub> <sup>2</sup>
CH <sub>3</sub> ·O·CH <sub>3</sub>	2,65	CH <sub>3</sub> ·CO·CH <sub>3</sub>	2,75
C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·O·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	4,37	CH <sub>3</sub> ·CO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	3,8
C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·O·C <sub>3</sub> H <sub>7</sub>	2,38	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·CO·C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	5,28
		(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH-CO-CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	2,04

Tabelle 2  
Anisotropie der Äther und Ketone

Bei der Diskussion der Kerr-Konstanten hat Stuart<sup>10)</sup> schon früher für Diäthyläther im Dampfzustand auf eine vorwiegend gestreckte ebene Form (in Bild 1 mit I bezeichnet) geschlossen, bei der nur kleine Drehschwingungen um diese Lage stattfinden,

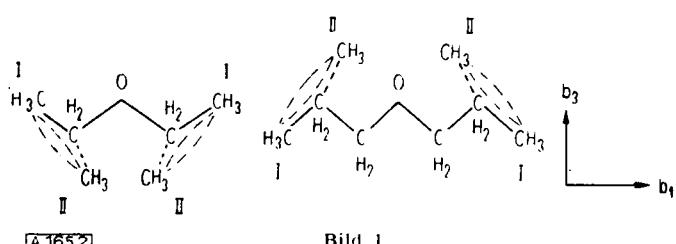


Bild 1

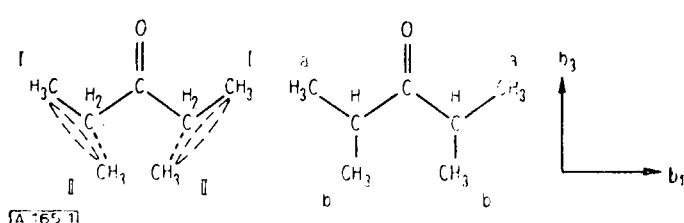


Bild 2

während sich bei Diäthylketon aus unseren Messungen ergeben hat, daß die Drehbarkeit der endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen noch mehr eingeschränkt ist, so daß die Konfiguration I (s. Bild 2) besonders häufig vorkommt und hauptsächlich zur Kerr-Konstante beiträgt<sup>11)</sup>. Die Konfiguration II als alleiniges Molekellmodell oder völlig freie Drehbarkeit der endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen sind danach auf Grund unserer früheren Untersuchungen bei diesen beiden Substanzen ausgeschlossen.

Für Di-n-propyläther und Diisopropylketon ergibt sich bereits aus dem niedrigen Wert von δ<sub>0</sub><sup>2</sup> (s. Tab. 2) d. h. allein aus den Messungen des Depolarisationsgrades, daß diese Moleküle

keineswegs langgestreckte ebene Gebilde sind, da sonst bei ihnen die Anisotropie durch das Hinzufügen der weiteren CH<sub>3</sub>-Gruppe gegenüber Diäthyläther bzw. -keton noch mehr ansteigen sollte. Daß hier δ<sub>0</sub><sup>2</sup> kleiner ist als beim Dimethyläther bzw. Aceton zeigt, daß sich die CH<sub>3</sub>-Gruppen teilweise außerhalb der Zeichenebene befinden und daß die Einschränkung der Drehbarkeit für die endständige Gruppe des Propyl-Restes bei Di-n-propyläther weitgehend aufgehoben ist, so daß die ebene Konfiguration I für diesen als alleiniges Molekellmodell auszuschließen ist.

Das ergibt sich noch deutlicher, wenn man in Tabb. 1 und 3 die Polarisierbarkeiten b<sub>1</sub>, b<sub>2</sub>, b<sub>3</sub> betrachtet. Auf Grund der bei den früheren Messungen an Methyl- und Äthyläther, an Ketonen und Benzol-Derivaten gewonnenen Erfahrungen kann man für einige ausgezeichnete Formen der Moleküle das Polarisationsellipsoid wenigstens genähert voraus berechnen. Die Rechnung erfolgt entsprechend wie bei den Benzol-Derivaten<sup>12)</sup> durch Addition von Tensorkomponenten aus Beträgen, die für die CH<sub>3</sub>-Gruppen aus den früheren Untersuchungen an Äthern und Ketonen gewonnen worden sind. Wie aus Tabelle 3 ersichtlich, ergibt sich, daß für Di-n-propyläther die Stellung I oder II (s. Bild 1) allein oder ein Gemisch solcher ebenen Konfigurationen mit den Beobachtungen unverträglich ist. Das starke Anwachsen der Polarisierbarkeit b<sub>2</sub>, senkrecht zur Zeichenebene, weist darauf hin, daß das Polarisationsellipsoid durch räumliche Formen bestimmt wird, bei denen die endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen und zum Teil die ganzen C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Gruppen nicht nur in der Zeichenebene liegen, sondern aus dieser herausgedreht werden können, so daß die gemessenen Werte für K und Δ einen komplizierten Mittelwert aus den verschiedensten räumlichen Konfigurationen bilden.

	b <sub>1</sub> · 10 <sup>25</sup>	b <sub>2</sub> · 10 <sup>25</sup>	b <sub>3</sub> · 10 <sup>25</sup>
Di-n-propyläther berechn. Stellung I	165	99	111
Di-n-propyläther berechn. Stellung II	142	98	127
Di-n-propyläther berechn. endständ. CH <sub>3</sub> -Gruppe	137	122	111
Di-n-propyläther berechn. Zeichenebene	136,5	122	117
Di-n-propyläther gemessen			

Tabelle 3  
Di-n-propyläther

Wie stark dies ist, sieht man z. B. aus den in Zeile 3 der Tabelle 3 angegebenen Werten, bei denen für die Berechnung angenommen ist, daß die endständigen CH<sub>3</sub>-Gruppen senkrecht zu dem als eben gerechneten Rest der Molekel stehen. Da für diesen aber auf Grund der früheren Untersuchungen von Stuart (l. c.) auch schon kleine Drehschwingungen anzunehmen sind, können nähere Angaben nicht gemacht werden.

Bei Diisopropylketon sollten auf Grund der Vorstellungen der klassischen Stereochemie die Valenzrichtungen der in Bild 2 mit b bezeichneten, gegenüber dem Diäthylketon neu hinzukommenden beiden CH<sub>3</sub>-Gruppen um ca. 55° gegen die Zeichenebene geneigt sein. Wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen den CO- und den CH<sub>3</sub>-Momenten wird für die in Bild 2 mit a bezeichneten CH<sub>3</sub>-Gruppen die ebene Anordnung – wie beim Diäthylketon – eine Lage kleinster potentieller Energie sein (in der Tab. 4 als Konfiguration I bezeichnet).

Man könnte sich aber auch wegen des Abstoßungspotentials der mit b bezeichneten CH<sub>3</sub>-Gruppen vorstellen, daß alle vier CH<sub>3</sub>-Gruppen aus der Zeichenebene herausgedreht sind. Bei dieser Molekel ist jedoch im Gegensatz zum Di-n-propyläther von vornherein aus räumlichen Gründen mit einer weitgehenden Einschränkung der freien Drehbarkeit zu rechnen. Es könnte deshalb auch eine Konfiguration besonders ausgezeichnet sein, bei der die Verbindungslinie je zweier an demselben C-Atom

<sup>7)</sup> Für die Herstellung der Präparate sei Herrn Prof. Meerwein und Herrn Prof. Clusius auch an dieser Stelle besonders gedankt.  
<sup>8)</sup> R. Gans, Handbuch der Exper. Physik 19, 392 [1928].  
<sup>9)</sup> H. Volkmann, erscheint demnächst in Z. Naturforsch.  
<sup>10)</sup> H. A. Stuart, Z. Physik 63, 533 [1930].  
<sup>11)</sup> H. A. Stuart u. H. Volkmann, Ann. Physik 18, 1 [1933].  
<sup>12)</sup> H. A. Stuart u. H. Volkmann, Z. Physik 80, 107 [1933]. Wegen der Genauigkeit der berechneten Werte und wegen weiterer Einzelheiten der Berechnung vgl. <sup>9)</sup>.

gebundenen  $\text{CH}_3$ -Gruppen (d. h. je eine der in Bild 1 mit a und b bezeichneten) ungefähr senkrecht zur Zeichenebene steht. Die hierfür angenähert vorausberechneten Werte sind in der Tabelle 4 als Konfiguration II angegeben.

	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$	$b_3 \cdot 10^{25}$
Diisopropylketon gemessen	162	117	127
Diisopropylketon Konfiguration I berechnet	155	116	135
Diisopropylketon Konfiguration II berechnet	129	138	148

Tabelle 4  
Di-iso-propylketon

Die Messungen sprechen für eine Bevorzugung der Konfiguration I. Wegen des Abstoßungspotentials der mit b bezeichneten  $\text{CH}_3$ -Gruppen war dieses Resultat zunächst nicht zu erwarten. Doch könnte von den mit b bezeichneten  $\text{CH}_3$ -Gruppen

die eine oberhalb und die andere unterhalb der Zeichenebene liegen. Es sind aber auch hier kleine Drehschwingungen aller  $\text{CH}_3$ -Gruppen anzunehmen.

Die Ergebnisse zeigen, wie empfindlich die Polarisierbarkeiten gegen Änderungen der Anordnung und Drehbarkeit von  $\text{CH}_3$ -Gruppen sind. Mit Hilfe von Messungen des elektrischen Kerr-Effektes und des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtzerstreuung lassen sich daher hierüber weitgehende Aussagen gewinnen, während Röntgen- und Elektroneninterferenzen sowie Ultrarot- und Raman-Effektmessungen bisher keine eindeutigen Ergebnisse bei diesen Molekülen liefern konnten<sup>13)</sup>.

Eingeg. am 15. November 1948. [A 165].

<sup>13)</sup> Für Di-n-propylketon ergeben sich für die ebene gestreckte Konfiguration (entsprechend I bei Di-n-propyläther) als vorausberechnete Werte  $b_1 = 182$ ,  $b_2 = 95$ ,  $b_3 = 129 \cdot 10^{-25}$ , so daß man auch hier erkennen kann, daß derartige Messungen ein empfindliches Mittel zur Untersuchung solcher Isomere darstellen.

## Eine Titrationsmethode zur optischen Bestimmung von Dissoziationskonstanten farbloser Säuren mit Hilfe von Indikatoren

Von Prof. Dr. G. KORTÜM und Dipl.-Chem. HELMUT SCHÖTTLER  
Physikal.-chem. Institut der Universität Tübingen

### I. Meßprinzip

Die Vorzüge der optischen Bestimmungsmethode von Dissoziationskonstanten schwacher und mittelstarker Elektrolyte wurden bereits früher ausführlich diskutiert<sup>1)</sup>. Optische Verfahren ermöglichen im Gegensatz zur konduktometrischen und elektrometrischen Bestimmung von Dissoziationsgraden eine weitgehend hypothesesfreie Ermittlung der Dissoziationskonstanten, weil sie an keinerlei Voraussetzungen über die Wechselwirkung zwischen Ionen und Molekülen gebunden sind. Ferner liefern sie die Meßpunkte der Debye-Hückelschen Grenzgeraden bei hohen Verdünnungen, was für eine sichere Extrapolation auf die konzentrationsunabhängige thermodynamische Konstante  $K_A$  von Vorteil ist. Die optische Ermittlung des Dissoziationsgleichgewichts läuft im wesentlichen auf eine Konzentrationsbestimmung eines der am Gleichgewicht beteiligten Partner hinaus; in der Regel handelt es sich um die Konzentration eines Säure-Anions. Falls man die Dissoziationskonstante einer Säure zu bestimmen hat, deren Anion im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralgebiet größerenordnungsmäßig stärker absorbiert als die undissozierte Molekel, läßt sich die Konzentration des Anions und damit das Gleichgewicht durch Vergleich mit einer alkalischen Lösung dieser Säure von gleicher Extinktion direkt ermitteln. Eine Reihe von Untersuchungen, insbesondere an 2,4-Dinitrophenol<sup>2)</sup> und Pikrinsäure<sup>3)</sup>, hat die Brauchbarkeit dieses Verfahrens als Präzisionsmethode bestätigt.

In der Mehrzahl der Fälle wird jedoch diese Bedingung nicht erfüllt sein, d. h. Anion bzw. undissozierte Molekel absorbieren in einem der Messung schwer zugänglichen Spektralbereich, so daß die Voraussetzungen für die direkte Bestimmung des Dissoziationsgrades nicht gegeben sind. Diese Schwierigkeit läßt sich mit Hilfe einer Indikatormethode umgehen. Setzt man nämlich der Lösung der zu messenden Säure einen Indikator in bekannter Konzentration zu, so läßt sich das Dissoziationsgleichgewicht der Säure aus der Extinktion des absorbierenden Indikator-Anions berechnen. Für die Durchführung dieser Methode kommen zwei Möglichkeiten in Betracht:

1. Man vergleicht die Lösung, die Säure und Indikator enthält, mit einer alkalischen Lösung des Indikators von gleicher Extinktion.

Bezeichnet man die (konzentrationsabhängige „klassische“) Dissoziationskonstante der zu untersuchenden Säure mit  $K_X$ , die entsprechende Indikatorkonstante mit  $K_A$ , so gelten folgende Beziehungen:

$$K_X = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{X}'}}{c_{\text{HX}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{X}'}}{c_{\text{HX}} - c_{\text{X}'}} \quad (1)$$

und

$$K_A = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}'}}{c_{\text{HA}}} = \frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{A}'}}{c_{\text{HA}} - c_{\text{A}'}} ; \quad c_{\text{H}_3\text{O}^+} = c_{\text{X}'} + c_{\text{A}'} \quad (2)$$

<sup>1)</sup> H. v. Halban u. G. Kortüm, Z. physik. Chem. A 170, 351 [1934].

<sup>2)</sup> H. v. Halban, G. Kortüm u. M. Seiler, Z. physik. Chem. A 173, 449 [1935].

<sup>3)</sup> H. v. Halban u. L. Ebert, Z. physik. Chem. 112, 359 [1924]; H. v. Halban u. M. Seiler, Helv. chim. acta 21, 385 [1938].

wenn man mit  $c_{\text{HX}}$  bzw.  $c_{\text{HA}}$  die aus der Einwaage bekannten Gesamtkonzentrationen der Säure bzw. des Indikators bezeichnet.  $c_{\text{X}'}$ , bzw.  $c_{\text{A}'}$  sind die Konzentrationen des Säure- bzw. Indikator-Anions. Falls die Konstante des Indikators bekannt ist, kann man durch Messung von  $c_{\text{A}'}$  aus Gleichung (2)  $c_{\text{H}_3\text{O}^+}$  und damit auch  $c_{\text{X}'}$  berechnen, womit die Dissoziationskonstante der Säure gegeben ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Konstante des Indikators mit großer Genauigkeit bekannt sein muß, da der Fehler der zu erreichenden Dissoziationskonstante der Säure größer ist als der Fehler, mit dem die Indikatorkonstante ermittelt wurde. Diese Methode wurde von v. Halban und Seiler zur Bestimmung der Dissoziationskonstante der Benzoesäure benutzt<sup>3)</sup>.

2. Die Lösung der zu untersuchenden Säure mit Indikator wird verglichen mit einer Lösung, die den Indikator in gleicher Konzentration und außerdem soviel einer starken Mineralsäure, z. B. HCl, enthält, daß beide Lösungen die gleiche Extinktion besitzen. Dann gilt:

$$K_X = \frac{\frac{c_{\text{H}_3\text{O}^+} \cdot c_{\text{HCl}} + c_{\text{A}'}}{c_{\text{HX}} - c_{\text{HCl}}}}{\frac{(c_{\text{HCl}} + c_{\text{A}'}) \cdot c_{\text{HCl}}}{c_{\text{HX}} - c_{\text{HCl}}}} \quad (3)$$

$c_{\text{A}'}$  wird in der üblichen Weise durch Vergleich mit einer alkalischen Lösung des Indikators bestimmt. Wie man Gleichung (3) entnimmt, ist zur Bestimmung der Säurekonstanten die Kenntnis der Dissoziationskonstanten  $K_A$  des Indikators nicht erforderlich. Dagegen muß die Salzsäurekonzentration sehr genau bekannt sein, da sie quadratisch in die Berechnung von  $K_X$  eingeht. Nach der zweiten Methode haben v. Halban und Brüll<sup>4)</sup> die Dissoziationskonstanten verschiedener mittelstarker Säuren gemessen. Die Tatsache, daß sich mit diesem Verfahren Dissoziationskonstanten selbst so starker Elektrolyte wie Jodsäure und Trichloressigsäure innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 2% bestimmen ließen, beweist seine Überlegenheit gegenüber älteren Verfahren, die z. T. sehr widersprüchvolle Ergebnisse lieferten.

Die angeführten Messungen wurden mit Hilfe einer Zweizellen-Substitutionsmethode unter Benutzung von Alkalizellen durchgeführt<sup>5)</sup> und erforderten deshalb einen verhältnismäßig großen experimentellen und zeitlichen Aufwand. Wir haben deshalb versucht, unter Benutzung des früher angegebenen Spektralphotometers mit Sperrschiess-Photoelementen<sup>6)</sup>, die zweite Methode zu einem Titrationsverfahren auszuarbeiten, das eine relativ schnelle und ausreichend genaue Bestimmung von Dissoziationskonstanten ermöglicht. Wenn dabei auch nicht die hohe Genauigkeit der angeführten Messungen erreicht wird, so genügen doch die Ergebnisse den meisten Anforderungen weitaus und sind auf Grund der Titrationsmethode, die ein kolorimetrisches und deshalb weitestgehend voraussetzungloses Verfahren darstellt<sup>7)</sup>, von systematischen Fehlern praktisch frei.

<sup>4)</sup> H. v. Halban u. I. Brüll, Helv. chim. acta 27, 1719 [1944].

<sup>5)</sup> G. Kortüm: Kolorimetrie und Spektralphotometrie, Springer Heidelberg, 2. Aufl. 1948, S. 118ff.

<sup>6)</sup> G. Kortüm, diese Ztschr. 54, 442 [1941].

<sup>7)</sup> G. Kortüm, I. c. S. 146ff.