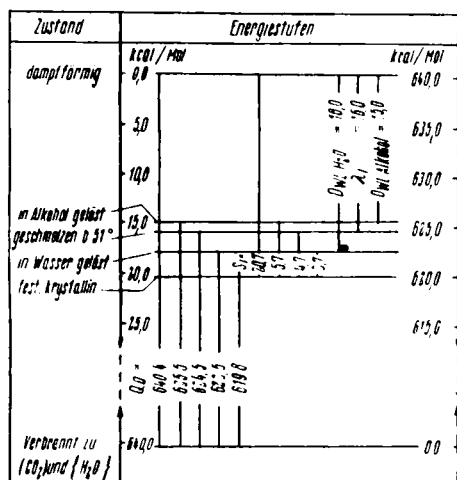


schiede im Energieinhalt geben Bild 20a und b für die beiden



[A 160 20]

Bild 20a

Energiestufenschema 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 Hinderung oder sogar Aufhebung der freien Drehbarkeit in Molekeln

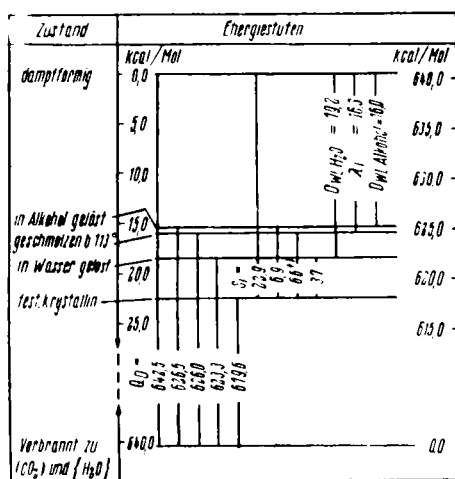


Bild 20 b

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

<sup>45)</sup> W. Bodenheimer, Dissert. Kiel 1332.

<sup>46)</sup> K. L. Wolf, Trans. Farad. Soc. 26, 315 [19 01]; K. L. Wolf, u. W. Bodenheimer, Z. physik. Chem. Bodensteinfestband 620 [1931].

isomeren (L- und meso-) Weinsäure-dimethylester. Den durch die innermolekulare Assoziation bedingten Unterschied im innermolekularen Ordnungszustand der Molekeln der beiden Verbindungen erläutert, zugleich ein charakteristisches Beispiel für die Art der innermolekularen Assoziation gebend, Bild 21.

Die innermolekulare Assoziation tritt aber nicht nur in den Energiegrößen hervor. Sie 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>45)</sup>, sondern u. a. auch in ihrem Reaktionsvermögen<sup>46)</sup> weitgehend äußert und in der Erscheinung der Rotationsisomerie<sup>46)</sup> wohl ihren prägnantesten Ausdruck erfährt. Wie diese Ro-

tationsisomerie sich in weiteren Eigenschaften wie derjenigen der Löslichkeit, der optischen Aktivität u. dgl. äußert, ist a. a. O.<sup>20,45,46)</sup> ausführlich erläutert worden.

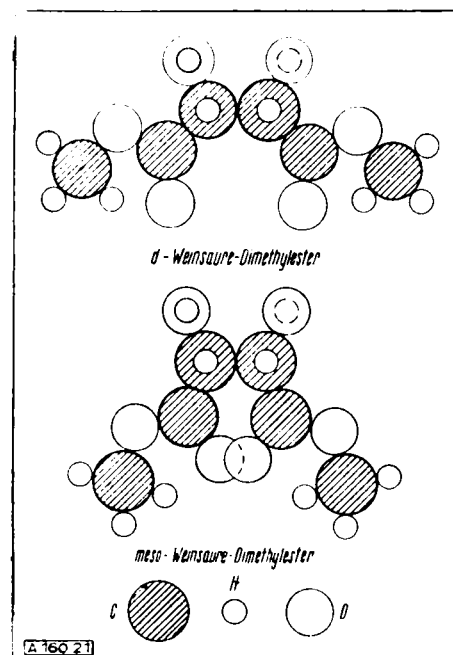


Bild 21

deren systematischer Erfassung befähigen kann, ist augenscheinlich.

Eingeg. am 19. Oktober 1948.

[A 160]

<sup>47)</sup> Am auffälligsten sind durch Assoziation die Eigenschaften des Wassers bestimmt, dessen Dampfdruck bei fehlender Übermolekelbildung wesentlich höher, dessen Siedepunkt niedriger, dessen Dielektrizitätskonstante erheblich größer und dessen Lösungsvermögen ein ganz anderes wäre. Hinsichtlich ihres Zusammenhangs mit Übermolekelbildung seien insbesondere noch folgende Stoffeigenschaften genannt: Siedepunkte (W. Huckel, Theor. d. org. Chem. Bd. 2, 4. Aufl. 1943); Oberflächenspannung (H. Dunken, H. Klapproth u. K. L. Wolf, l. c. W. Huckel l. c.); Polymorphie (C. Weygand, Z. ges. Naturwiss. 1, 322 [1935]; ebenda 2, 404 [1936]; Anisotrope Flüssigkeiten und Kristallkeimbildung (C. Weygand: Hand- u. Jahrbuch d. chem. Phys. Bd. 2 111 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) 25, 1 [1935]; H. Frahm, Dissert. Würzburg 1938, K. Merkel, Dissert. Halle 1940); Mischbarkeit, Löslichkeit und Solvation (K. L. Wolf<sup>48)</sup>, K. L. Wolf: Theor. Chemie 2. Aufl. Leipzig 1948, H. Harms, Z. physik. Chem. (B) 43, 257 [1939]; Form gelöster Molekeln (K. L. Wolf: Theor. Chem. 2. Aufl. Leipzig 1948, S. 251 f.); Racematbildung (K. L. Wolf u. G. Metzger, l. c.; H. Grahmann Diplomarbeit Halle 1945); Optische Aktivität (W. Bodenheimer u. Ch. Bruhn, Z. physik. Chem. (B) 25, 319 [1934]; Faradayeffekt (H. Poltz, 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 Molekelstruktur mit Erfolg zu behandeln. Z. B. war es möglich, die Vorstellungen über den räumlichen Bau der Molekeln, 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. Geburtstag 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 Molekeln 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  $\mathcal{E}$ , 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  $\mu_i = \alpha \mathcal{E}$ . 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-Lorenz*-schen Gleichung bestimmt werden

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

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

Die auf diese Weise berechnete Polarisierbarkeit  $\alpha$  stellt aber nur einen Mittelwert dar, da die Verschiebbarkeit der Ladungen einer Molekel im allgemeinen in verschiedenen Richtungen verschieden ist. So ist die Polarisierbarkeit einer 2-atomigen Molekel, etwa  $N_2$ , in Richtung der Valenz größer als in den dazu senkrechten Richtungen, d. h. eine solche Molekel ist optisch anisotrop. Man stellt deshalb die Polarisierbarkeit durch einen symmetrischen Tensor dar. Anschaulicher ausgedrückt bedeutet dies, daß man den Molekeln hinsichtlich ihrer Polarisierbarkeit die Symmetrie eines dreiaxigen 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 Molekel angeben kann. Auf diese Weise wird somit die Symmetrie der betr. Molekel hinsichtlich ihrer optischen Polarisierbarkeit charakterisiert, und zwar stellt bei Molekeln mit Rotationssymmetrie, bei denen  $b_2 = b_3$  ist, die Differenz  $b_1 - b_2$  ein Maß für die optische Anisotropie der Molekeln dar. Man erhält damit eine weitere Molekelkonstante, deren Bedeutung darin liegt, daß sie in einem bestimmten eindeutigen Zusammenhang mit der geometrischen Symmetrie der Molekel 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 Lichtzerstreuung (*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 Molekeln jedoch Rotationssymmetrie, so genügen bereits Lichtstreuungsmessungen allein, um in Verbindung mit Gleichung 1) die Anisotropie  $b_1 - b_2$  zu bestimmen. Das von den einzelnen Molekeln 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 Molekeln.

Ist  $b_2 = b_3$ , so gilt

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

Bei Molekeln 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:

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

Auch in diesem Falle können wir  $\delta_0^2$  als ein Maß für die Anisotropie der streuenden Molekeln 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 ( $b_1 \approx b_2 \approx b_3$ ) 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 Molekeln bekannt sein muß<sup>3)</sup>.

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

wir bisher nur für Gase quantitativ gültige Theorien der Lichtzerstreuung 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 Molekel einfache quantitative Beziehungen bestehen, so daß es — in Analogie zur vektoriellen Berechnung des elektrischen Momentes aus den Partialmomenten — möglich ist, das optische Polarisationsellipsoid einer Molekel durch eine Tensoraddition vorauszuberechnen, 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 Molekeln 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 Molekeln Lichtstreuungsdaten 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 Lichtstreuung 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° abgelenkte 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

$$5) \quad \Delta = \frac{I_{\text{vert}}}{I_{\text{horiz}}} \cdot \tan^2 \alpha$$

wobei  $\alpha$  den Winkel der Schwingungsebene des Polarisationsprisma  $N$  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 Meßnieols  $N$  ein und es gilt an Stelle von Gleichung 5):

$$6) \quad \Delta = \frac{I_{\text{vert}}}{I_{\text{horiz}}} \cdot \tan \alpha_1 \cdot \tan \alpha_2$$

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

<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, 111, Leipzig 1939, verwiesen.

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

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

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

	$T_{nc}$	$p$ mm.Hg	$\Delta$	$10\delta_0^2$	$3\gamma \cdot 10^{25}$	$K \cdot 10^{15}$	$K_1 \cdot 10^{15}$	$K_2 \cdot 10^{15}$	$\mu \cdot 10^{18}$	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$	$b_3 \cdot 10^{25}$
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

Volkman die elektrische Doppelbrechung gemessen worden ist<sup>7)</sup>. Sie wurden im Vakuum destilliert und dabei nach den bei Lichtstreuungsmessungen 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-propylketon

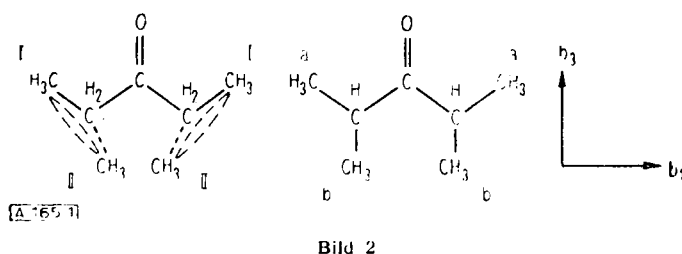
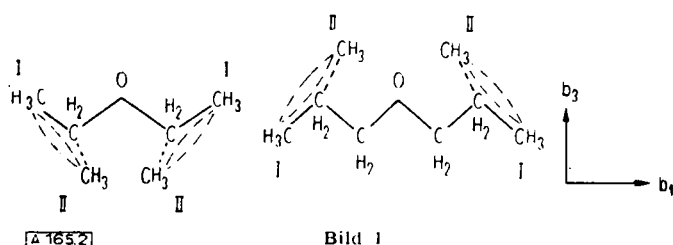
Die Resultate der Beobachtungen und der zur Berechnung der optischen Polarisierbarkeiten  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  verwendeten Werte des elektrischen Momentes  $\mu$ , der mittleren Polarisierbarkeit  $\alpha$  und der Kerr-Konstanten  $K$  ( $K_1$  Anisotropieglied,  $K_2$  Dipolglied der Kerr-Konstanten) sind in Tabelle 1 angegeben.

Aus dem Depolarisationsgrad und dem Brechungsindex allein läßt sich nach Gleichung 4) zunächst nur die Anisotropie  $\delta_0^2$  bestimmen, die in Tabelle 2 für die Reihe der Äther und Ketone angegeben ist.

Äther	$10\delta_0^2$	Ketone	$10\delta_0^2$
$\text{CH}_3 \cdot \text{O} \cdot \text{CH}_3$	2,65	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}_3$	2,75
$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	4,37	$\text{CH}_3 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	3,8
		$\text{C}_2\text{H}_5 \cdot \text{CO} \cdot \text{C}_2\text{H}_5$	5,28
$\text{C}_3\text{H}_7 \cdot \text{O} \cdot \text{C}_3\text{H}_7$	2,38	$(\text{CH}_3)_2\text{CH} \cdot \text{CO} \cdot \text{CH}(\text{CH}_3)_2$	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,



während sich bei Diäthylketon aus unseren Messungen ergeben hat, daß die Drehbarkeit der endständigen  $\text{CH}_3$ -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 Molekülmodell oder völlig freie Drehbarkeit der endständigen  $\text{CH}_3$ -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  $\delta_0^2$  (s. Tab. 2) d. h. allein aus den Messungen des Depolarisationsgrades, daß diese Molekeln

keineswegs langgestreckte ebene Gebilde sind, da sonst bei ihnen die Anisotropie durch das Hinzufügen der weiteren  $\text{CH}_3$ -Gruppe gegenüber Diäthyläther bzw. -keton noch mehr ansteigen sollte. Daß hier  $\delta_0^2$  kleiner ist als beim Dimethyläther bzw. Aceton zeigt, daß sich die  $\text{CH}_3$ -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 Molekülmodell auszuschließen ist.

Das ergibt sich noch deutlicher, wenn man in Tab. 1 und 3 die Polarisierbarkeiten  $b_1$ ,  $b_2$ ,  $b_3$  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 Molekeln 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  $\text{CH}_3$ -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  $b_2$ , senkrecht zur Zeichenebene, weist darauf hin, daß das Polarisationsellipsoid durch räumliche Formen bestimmt wird, bei denen die endständigen  $\text{CH}_3$ -Gruppen und zum Teil die ganzen  $\text{C}_2\text{H}_5$ -Gruppen nicht nur in der Zeichenebene liegen, sondern aus dieser herausgedreht werden können, so daß die gemessenen Werte für  $K$  und  $\Delta$  einen komplizierten Mittelwert aus den verschiedensten räumlichen Konfigurationen bilden.

	$b_1 \cdot 10^{25}$	$b_2 \cdot 10^{25}$	$b_3 \cdot 10^{25}$
Di-n-propyläther berechn. Stellung I	165	99	111
Di-n-propyläther berechn. Stellung II	142	98	127
Di-n-propyläther berechn. endständ. $\text{CH}_3$ -Gruppe ⊥ Zeichenebene	137	122	111
Di-n-propyläther gemessen	136,5	122	117

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  $\text{CH}_3$ -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  $\text{CH}_3$ -Gruppen um ca. 55° gegen die Zeichenebene geneigt sein. Wegen der elektrostatischen Anziehung zwischen den CO- und den  $\text{CH}_3$ -Momenten wird für die in Bild 2 mit a bezeichneten  $\text{CH}_3$ -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  $\text{CH}_3$ -Gruppen vorstellen, daß alle vier  $\text{CH}_3$ -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. Volkman, erscheint demnächst in Z. Naturforsch.

<sup>10)</sup> H. A. Stuart, Z. Physik 63, 533 [1930].

<sup>11)</sup> H. A. Stuart u. H. Volkman, Ann. Physik 18, 1 [1933].

<sup>12)</sup> H. A. Stuart u. H. Volkman, Z. Physik 80, 107 [1933]. Wegen der Genauigkeit der berechneten Werte und wegen weiterer Einzelheiten der Berechnung vgl. <sup>9)</sup>.

gebundenen CH<sub>3</sub>-Gruppen (d. h. je eine der in Bild 1 mit a und b bezeichneten) ungefähr senkrecht zur Zeichenebene steht. Die hierfür angenähert vorausgerechneten 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 CH<sub>3</sub>-Gruppen war dieses Resultat zunächst nicht zu erwarten. Doch könnte von den mit b bezeichneten CH<sub>3</sub>-Gruppen

die eine oberhalb und die andere unterhalb der Zeichenebene liegen. Es sind aber auch hier kleine Drehschwingungen aller CH<sub>3</sub>-Gruppen anzunehmen.

Die Ergebnisse zeigen, wie empfindlich die Polarisierbarkeiten gegen Änderungen der Anordnung und Drehbarkeit von CH<sub>3</sub>-Gruppen sind. Mit Hilfe von Messungen des elektrischen Kerr-Effektes und des Depolarisationsgrades bei der molekularen Lichtstreuung 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 vorausgerechnete 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 Titrationmethode 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

### 1. 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 hypothesenfreie 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 größenordnungsmäßig stärker absorbiert als die undissoziierte 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. undissoziierte 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 Indikatoren von gleicher Extinktion.

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

$$K_x = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{X'}}{c_{HX}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{X'}}{c_{HX} - c_{X'}} \quad (1)$$

und

$$K_A = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A'}}{c_{HA}} = \frac{c_{H_3O^+} \cdot c_{A'}}{c_{HA} - c_{A'}}; \quad c_{H_3O^+} = c_{X'} + c_{A'} \quad (2)$$

<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  $c_{HX}$  bzw.  $c_{HA}$  (die aus der Einwaage bekannten Gesamtkonzentrationen der Säure bzw. des Indikatoren bezeichnet,  $c_{X'}$  bzw.  $c_{A'}$  sind die Konzentrationen des Säure- bzw. Indikator-Anions. Falls die Konstante des Indikatoren bekannt ist, kann man durch Messung von  $c_{A'}$  aus Gleichung (2)  $c_{H_3O^+}$  und damit auch  $c_{X'}$  berechnen, womit die Dissoziationskonstante der Säure gegeben ist. Der Nachteil dieses Verfahrens besteht darin, daß die Konstante des Indikatoren mit großer Genauigkeit bekannt sein muß, da der Fehler der zu errechnenden Dissoziationskonstante der Säure größer ist als der Fehler, mit dem die Indikator-konstante 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:

$$K_x = \frac{(c_{HCl} + c_{A'}) \cdot c_{HCl}}{c_{HX} - c_{HCl}} \quad (3)$$

$c_{A'}$  wird in der üblichen Weise durch Vergleich mit einer alkalischen Lösung des Indikatoren bestimmt. Wie man Gleichung (3) entnimmt, ist zur Bestimmung der Säurekonstanten die Kenntnis der Dissoziationskonstanten  $K_A$  des Indikatoren 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 Trichloroessigsäure innerhalb einer Fehlergrenze von etwa 2% bestimmen ließen, beweist seine Überlegenheit gegenüber älteren Verfahren, die z. T. sehr widerspruchsvolle 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 Sperrschicht-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 Titrationmethode, die ein kolorimetrisches und deshalb weitestgehend voraussetzungsloses 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, l. c. S. 146ff.