

GDCh-Ortsverband Kiel

am 19. Dezember 1960

WILHELM MAIER, Freiburg/Brsg.: *Mikrowellenspektroskopische Untersuchungen über Struktur und innere Beweglichkeit von Molekülen.*

Dimethylsulfid, $(\text{CH}_3)_2\text{S}$, enthält zwei behindert drehbare Methylgruppen. Das Behinderungspotential für die Drehung einer Methylgruppe um ihre Symmetrieachse (Drehwinkel α) kann in erster Näherung mit $V = (1 - \cos 3\alpha)V_1/2$ angesetzt werden. Wenn V_1 genügend groß ist (>1 kcal/Mol), existieren für jede Methylgruppe drei energetisch gleichwertige Stellungen mit ausreichender mittlerer Lebensdauer, in denen sie Torsionsschwingungen verschiedenen Anregungsgrades ausführen kann. Bei extrem hohen Anregungen entstehen (behinderte) innere Rotationen. Die Theorie zeigt, daß die Rotationsübergänge des $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ durch die Wechselwirkungen dieser inneren Drehbewegungen mit der Gesamtrotation des Moleküls in vier Linien aufspalten müssen. Zwei derselben sind allerdings nahezu frequenzgleich, so daß in praxi Linientriplets beobachtet werden.

Um diese Linientriplets vollständig auflösen zu können, mußte der Mikrowellenspektrograph des Freiburger Instituts durch Frequenzstabilisation der Strahlungsquellen (Carcinotrons) und Verwendung einer auf -80°C gekühlten Absorptionszelle von 5 m Länge verbessert werden. Er überdeckt jetzt den Spektralbereich von 8 GHz bis 37 GHz (1 GHz = 10^9 Hertz) mit einer Frequenzmarkengenauigkeit von ± 1 kHz. Die hohe Empfindlichkeit erlaubt es, mit einem Gasdruck von nur 10^{-3} mm Hg zu arbeiten. Die Halbwertsbreiten der Linien sind dementsprechend gering, so daß die Linienmaxima auf ± 5 bis ± 10 kHz genau gemessen werden können und das effektive Auflösungsvermögen etwa 300 000 beträgt.

Für die Bestimmung der Molekülstrukturparameter (Bindungsabstände und -winkel) beschränkt man sich auf Rotationsübergänge niedriger Rotationsquantenzahl J , um die bei höheren Rotationsenergien durch die Zentrifugalverzerrung entstehenden Fehler zu vermeiden. Es gelang, alle Rotationsübergänge mit $J \leq 2$ für das Isotop $(\text{CH}_3)_2^{32}\text{S}$ und mehrere Übergänge des Isotops $(\text{CH}_3)_2^{34}\text{S}$ zu registrieren und ihre Tripletstruktur aufzulösen. Eine erste Analyse des Spektrums ergab folgende (vorläufige) Werte: Abstand S—C = $1,809 \pm 0,005$ Å; Abstand C—H = $1,083 \pm 0,01$ Å; Winkel CSC = $98^\circ 58' \pm 20'$; $V_1 = 2,09 \pm 0,1$ kcal/Mol. Für

den Winkel HCH ist hierbei der Tetraederwinkel angenommen worden. Die vollständige Analyse des Spektrums wird auch diesen Winkel liefern und geringfügige Änderungen an den oben mitgeteilten Werten bringen. [VB 417]

GDCh-Ortsverband Freiburg/Südbaden

Freiburg/Br. am 2. Dezember 1960

H. SPITZY, Bad Hall (Österreich): *Radiometrische Titrationsen.*

Die Verwendung radioaktiver Reagenzien ermöglicht es, den Verlauf und Endpunkt bestimmter Titrationsen frei von subjektiven Einflüssen zu bestimmen.

1. Die radiometrische Fällungstiteration. Das zu bestimmende Element wird gefällt und der Reaktionsverlauf durch Messung der Radioaktivität im Flüssigkeitsüberstand festgehalten. Markierung des zu bestimmenden Elementes oder des Titrationsmittels.

2. Die extraktive radiometrische Titration. Das in wäßriger Lösung zu bestimmende Element wird z. B. mit einem Komplexbildner titriert und das Reaktionsprodukt laufend in ein organisches Lösungsmittel extrahiert (Indikatorenmethode: z. B. Zn (^{65}Zn)-Titration mit Dithizon); Aktivitätsmessung in der wäßrigen Phase.

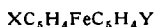
3. Titrationsen mit Hilfe eines schwer löslichen radioaktiven Indikators. Z. B. Zn-Bestimmung mit Komplexon III in Gegenwart von $^{110}\text{AgJO}_3$ -Niederschlag (Aktivitätsmessung im Flüssigkeitsüberstand).

Das Titrationsmittel wird bei allen Verfahren schrittweise zugegeben. Die Kurven sind denen von Leitfähigkeitstitrationsen sehr ähnlich.

Verfahren 1 ist auf die Erfassung von Milligrammengen beschränkt und experimentell mit einigen Schwierigkeiten (u. a. Abtrennung und Löslichkeit des Niederschlages) verbunden. Es ist besonders für Fällungen in trüben und farbigen Lösungen sowie organischen Lösungsmitteln geeignet. Für Methode 2 wurde ein Meßkopf in Verbindung mit einer automatischen Ablaufsperre zur Phasentrennung entwickelt, der die Aktivität der gesamten wäßrigen Phase zu messen erlaubt. Co, Cu, Zn, Pd, Ag, Hg wurden mit Dithizon bestimmt. Vorteile gegenüber der klassischen Ausführungsform sind: Wegfall einer Indikatorkorrektur und Leistungssteigerung um 1 bis 2 Zehnerpotenzen bis zur Erfassung von Submikrogrammengen bei geringerer Standardabweichung. Die Untersuchungen zu 3 sind in den Anfängen, die Methode erscheint für die Automation besonders geeignet. [VB 414]

Rundschau

Die Synthese von Ferrocen-Derivaten mittels bor- und halogen-substituierter Ferrocene beschreiben A. N. Nesmejanow, W. A. Saszonowa und V. N. Drosd. Läßt man Lithium- und Dilithiumferrocen auf Borsäure-n-butylester einwirken und behandelt anschließend mit H_2SO_4 , so erhält man Ferrocenylborsäure (I) und Ferrocenyl-(1.1')-diborsäure (II). I gibt mit einer wäßrigen CuCl_2 -Lösung Chlorferrocen (IIIa), mit CuBr_2 Bromferrocen (IIIb). Analog liefert II 1.1'-Dichlor- (IVa) bzw. -dibromferrocen (IVb). IIIb reagiert mit Kupfer-phthalimid zu N-Ferrocenylphthalimid (V), das mit Hydrazinhydrat Ferrocenylamin (VI) ergibt. Cyanferrocen (VII) wurde aus IIIb und CuCN erhalten. Kupfer(II)-acetat lieferte mit IIIa, IIIb oder I Acetoxyferrocen (VIII), dessen alkalische Verseifung Hydroxyferrocen (IX) ergab. Analog konnte aus II oder IVb und Kupfer(II)-acetat 1.1'-Diacetoxyferrocen (X) und daraus durch Hydrolyse 1.1'-Dihydroxyferrocen (XI)



I: $\text{X} = -\text{B}(\text{OH})_2$, $\text{Y} = \text{H}$; II: $\text{X} = \text{Y} = -\text{B}(\text{OH})_2$;

III: $\text{X} = \text{Hal}$, $\text{Y} = \text{H}$; IV: $\text{X} = \text{Y} = \text{Hal}$;

V: $\text{X} = -\text{N} \begin{array}{c} \diagup \text{CO} \\ \diagdown \text{CO} \end{array} \text{C}_6\text{H}_4$, $\text{Y} = \text{H}$; VI: $\text{X} = -\text{NH}_2$, $\text{Y} = \text{H}$

VII: $\text{X} = -\text{CN}$, $\text{Y} = \text{H}$; VIII: $\text{X} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$, $\text{Y} = \text{H}$;

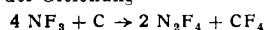
IX: $\text{X} = -\text{OH}$, $\text{Y} = \text{H}$; X: $\text{X} = \text{Y} = -\text{O}-\text{CO}-\text{CH}_3$;

XI: $\text{X} = \text{Y} = -\text{OH}$; XII: $\text{X} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$, $\text{Y} = \text{H}$;

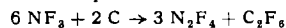
XIII: $\text{X} = \text{Y} = -\text{O}-\text{CH}_2-\text{CO}_2\text{H}$; XIV: $\text{X} = -\text{C}_6\text{H}_4\text{FeC}_6\text{H}_4$, $\text{Y} = \text{H}$.

dargestellt werden. IX und XI lassen sich nach Schotten-Baumann acylieren und nach Freudenberg alkylieren; mit Chloressigsäure in alkalischem Medium entstanden Ferrocenyl-oxysäuren (XII) bzw. Ferrocenyl-(1.1')-di-oxysäuren (XIII). Differencenyl (XIV) erhält man durch Oxydation von I mit ammoniakalischer Silberlösung. (Chem. Ber. 93, 2717 [1960]).—Ko. (Rd 555)

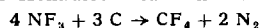
Tetrafluorhydrazin, N_2F_4 , wurde von J. R. Gould und R. A. Smith in guter Ausbeute durch Einwirken von NF_3 auf Kohle erhalten. Bei von 400 bis 500°C und bei Kontaktzeiten unter 5 sec wurde N_2F_4 in 75-proz. Ausbeute in annähernder Übereinstimmung mit der Gleichung



erhalten. Als Nebenprodukt fällt Hexafluoräthan an:



Oberhalb der optimalen Reaktionstemperatur sinkt die Ausbeute infolge der Konkurrenzreaktion ab.



(Meeting Amer. chem. Soc., Div. Ind. Engng. Chem., Sept. 1960, S. 7 M, Nr. 21).—H. (Rd 495)

Salzschmelzen als flüssige Phase in der Gaschromatographie untersuchten W. W. Hannemann, C. F. Spencer und J. F. Johnson. Zur Herstellung der Kolonnenfüllung wurde Schamotte (42 bis 60 mesh) mit einer wäßrigen Salzlösung (z. B. der eutektischen Mischung aus Lithium-, Natrium- und Kaliumnitrat) getränkt, die Mischung eingedampft und vor jeder Verwendung ausgeheizt. Die Kolonne bestand aus Edelstahl, als Trägergas diente Helium, als Detektor ein Leitfähigkeitsdetektor. Hochsiedende organische Verbindungen, u. a. Polyphenyle, Heterocyclen, Äther, Ketone und Kohlenwasserstoffe, konnten mit dieser Anordnung gut getrennt werden. Die Kolonne läßt sich von 150°C an aufwärts verwenden; die obere Temperaturgrenze ist in erster Linie durch die thermische Stabilität der zu trennenden Verbindungen gegeben. (Analytic. Chem. 32, 1386 [1960]).—Ko. (Rd 554)

Die gaschromatographische Trennung von Metallen über die flüchtigen Metallchelate beschreiben W. J. Biermann und H. Gesser. So lassen sich Beryllium und Aluminium als Acetylacetonate (aus Acetylaceton-Lösung) trennen, wenn man Apiezon L auf Glaskügelchen (200 μ Durchmesser) als Säulenfüllung, He als Trä-