

Die Messung von Volumenänderungen zur Indikation chemischer Reaktionen in Lösung

Von Prof. Dr. K. F. Jahr, Dipl.-Chem. E. Gegner^[1], Dr. G. Wiese und Dr. J. Fuchs

Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin

Bei chemischen Reaktionen in Lösung treten häufig Volumenänderungen auf. Bisher war es nicht möglich, diese Volumenänderungen kontinuierlich etwa während einer Titration zu messen. Mit Hilfe einer neuen Apparatur ist es uns gelungen, die Volumenänderung zur Endpunktsanzeige chemischer Reaktionen in Lösung zu verwenden.

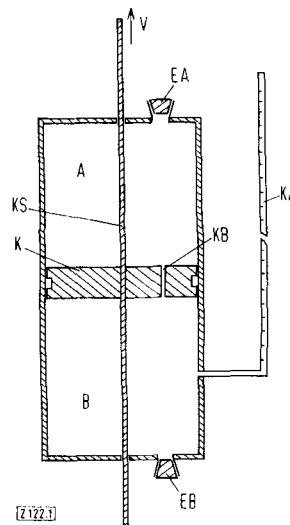


Abb. 1. Meßapparatur zur dilatometrischen Titration. V = Vorschubrichtung des Kolbens K, KS = Kolbenstange, EA und EB = Einfüllöffnungen.

Abbildung 1 zeigt das Prinzip der Apparatur: Ausgangslösung (Raum B) und Reagenslösung (Raum A) werden in einer Kolbenbürette^[2] durch Anheben der mit einer Kapillarbohrung KB versehenen Trennwand K kontinuierlich vermischt. Das in B eintretende Volumen der Reagenslösung ist dem Vorschub von K, der mechanisch gemessen wird, proportional; der Proportionalitätsfaktor wird durch Eichung ermittelt. Die infolge der chemischen Reaktion eintretenden Volumenänderungen werden in einer kalibrierten Meßkapillare KA durch die Änderung der Meniskushöhe angezeigt.

Diese „dilatometrische Indikation“ haben wir zur Endpunktsanzeige bei Neutralisations-, Fällungs-, Redox-, Komplexbildungs- und Aggregationsreaktionen verwendet. Genauigkeit sowie Zeit- und Materialaufwand entsprechen gebräuchlichen physikalisch-chemischen Indikationsverfahren.

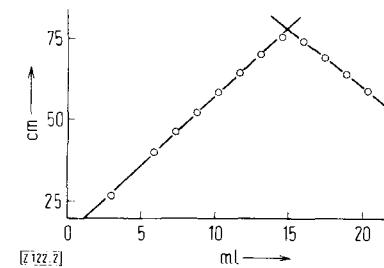


Abb. 2. Dilatometrische Titration von 15 ml 1 M Na_2SO_4 -Lösung (mit Wasser auf das Anfangsvolumen des Raumes B aufgefüllt) mit 1 M BaCl_2 -Lösung (in Raum A).

Abszisse: Verbrauch an BaCl_2 -Lösung [ml].
Ordinate: Meniskusstand in der Meßkapillare KA [cm].

Als Beispiel einer dilatometrisch indizierten Titration ist in Abbildung 2 die Fällung von Sulfationen mit Bariumionen wiedergegeben.

Eingegangen am 16. Dezember 1965 [Z 122]

[1] E. Gegner, Dissertation, Freie Universität Berlin, 1965.

[2] G. Wiese, DBP.-Anmeldung W 40 274 III/12e.

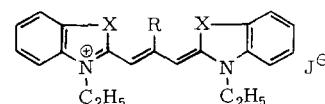
Nachweis des verbotenen optischen Übergangs an dimeren Carbocyaninen bei tiefen Temperaturen

Von Prof. Dr. G. Scheibe und Dipl.-Chem. O. Wörz

Arbeitsgemeinschaft für Strukturchemie und Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

Die Absorption dimerer Farbstoffkationen des Carbocyanin-Typs ist gegenüber der Absorption der Monomeren nach kurzen Wellen verschoben^[1-3]. Nach einer Modellvorstellung von Förster tritt bei der Dimerisation eine annähernd symmetrische Aufspaltung der Hauptabsorptionsbande ein, wobei jedoch der längerwellige Übergang verboten ist^[4]. Voraussetzung ist, daß das Dimere die Symmetrie C_1 (oder C_2) besitzt.

Wenn man in bestimmten Thia- oder Selena-carbocyaninen (*I*) in Mesostellung der Methinkette eine Alkylgruppe einführt, so tritt in 95-proz. wäßrigem Äthylalkohol bei etwa -100°C eine Dimerisation ein. Die Abbildung 1 zeigt das Spektrum des Mesomethyl-thiacarbocyanin-jodids (*1a*) bei -180°C bei verschiedenen Konzentrationen. Neben der mit steigender Konzentration abnehmenden Monomerenbande und der zunehmenden, kurzwellig verschobenen Dimerenbande erscheint eine weitere sehr schwache und langwellig verschobene Bande.



(*1a*): R = CH_3 ; X = S; (*1c*): R = CH_3 ; X = Se;
(*1b*): R = C_2H_5 ; X = S; (*1d*): R = C_2H_5 ; X = Se.

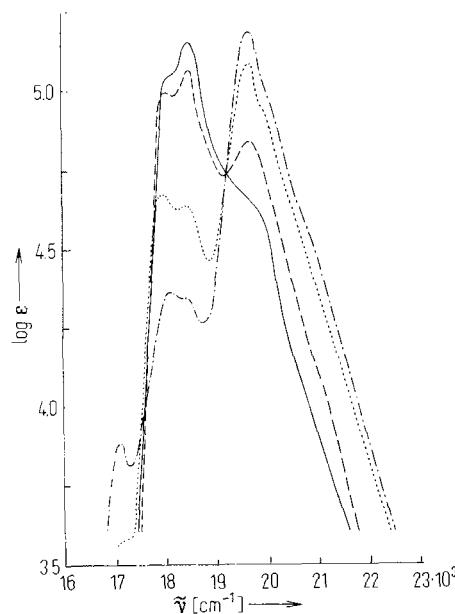
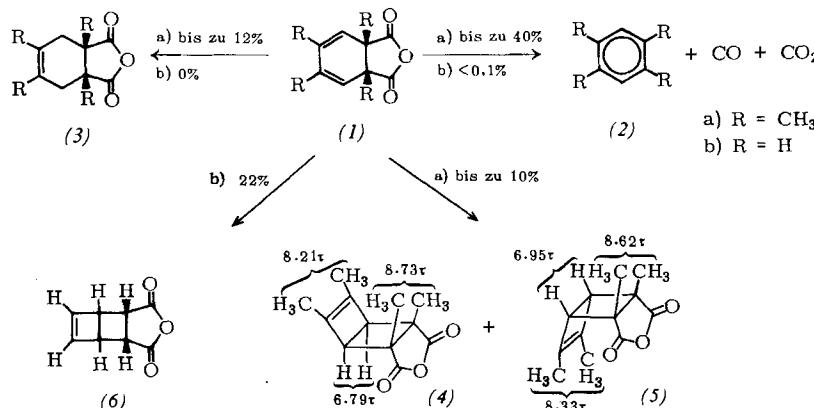


Abb. 1. Absorptionsspektren des Mesomethyl-thiacarbocyanin-jodids (*1a*) in Äthanol bei -180°C . Konzentrationen: $c = 3,25 \cdot 10^{-6}$ (—); $c = 1,33 \cdot 10^{-5}$ (---); $c = 8,17 \cdot 10^{-5}$ (····); $c = 5,53 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (—·—).

Die Konzentrationsabhängigkeit dieser Bande, ihr kleiner Extinktionskoeffizient sowie die Tatsache, daß sie zur Monomerenbande etwa den gleichen Abstand hat wie die intensive Dimerenbande (vgl. Tabelle), lassen den Schluß zu, daß es sich um den verbotenen, langwellige Dimerenübergang des Försterschen Modells handelt. Grund für die Beobachtbarkeit ist neben der tiefen Temperatur wohl der Umstand,

regten Zustand zurückzuführen sein und nicht auf die Anwesenheit der Anhydrid-Gruppierung, denn das Reduktionsprodukt (*3a*) ist gegen Photolyse beständig. Woher die zur Bildung von (*3a*) benötigten Wasserstoffatome kommen, ist noch ungeklärt. Eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ist unwahrscheinlich, denn (*3a*) entsteht auch in Tetrachlorkohlenstoff.



dass die meso-ständige Alkylgruppe durch sterische Hinderung die C₂- (bzw. C₂)-Symmetrie des Dimeren etwas stört und so das Übergangsverbot lockert.

Frühere Versuche von Förster^[5] und Levinson^[6, 7], diese Bande zu finden, haben offensichtlich nicht zum Erfolg geführt.

Wellenzahlen $\tilde{\nu}$ [cm⁻¹] der Absorptionsmaxima monomerer und dimerer Thia- und Selena-carbocyanine.

Farbstoff	Dimeres verbot. Übergang	Monomeres all-trans-Form	Dimeres erlaubter Übergang
(1a)	17100	18500	19700
(1b)	16900	18300	19450
(1c)	16800	18150	19200
(1d)	16800	18000	19100

Man beobachtet ferner eine Aufspaltung der Monomerenbande, die mit einer cis-trans-Isomerie gedeutet wird; die kürzerwellige Bande wird der all-trans-Form zugeordnet, die längerwellige einem mono-cis-Isomeren, das durch Drehung um die C₂-C₈-Bindung entstanden ist.

Eingegangen am 22. Dezember 1965 [Z 134]

- [1] G. Scheibe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 47, 73 (1941).
- [2] H. O. Dickinson, J. photogr. Sci. 2, 50 (1954).
- [3] G. Scheibe, Angew. Chem. 52, 631 (1939).
- [4] Th. Förster, Naturwissenschaften 33, 166 (1946).
- [5] Th. Förster u. E. König, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 61, 344 (1957).
- [6] G. S. Levinson, W. T. Simpson u. W. Curtis, J. Amer. chem. Soc. 79, 4314 (1957).
- [7] W. West u. S. Pearce, J. physic. Chem. 69, 1894 (1965).

Reaktionen des 1,2,4,5-Tetramethyl-3,5-cyclohexadien-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrids im angeregten Zustand

Von Dr. R. N. Warrener und J. B. Bremner

Department of Chemistry, Australian National University, Canberra, A.C.T. (Australien)

Bei der UV-Bestrahlung^[1] des 1,2,4,5-Tetramethyl-3,5-cyclohexadien-cis-1,2-dicarbonsäureanhydrids (*1a*)^[2] in Äther treten die Produkte (*2a*)–(*5a*) sowie zwei nicht identifizierte Verbindungen auf.

Der neuartige Zerfall in Durol (*2a*), CO und CO₂ dürfte auf eine Umordnung der Valenzelektronen^[3] des Diens im ange-

regten Zustand zurückzuführen sein und nicht auf die Anwesenheit der Anhydrid-Gruppierung, denn das Reduktionsprodukt (*3a*) ist gegen Photolyse beständig. Woher die zur Bildung von (*3a*) benötigten Wasserstoffatome kommen, ist noch ungeklärt. Eine Beteiligung des Lösungsmittels an der Reaktion ist unwahrscheinlich, denn (*3a*) entsteht auch in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Bildung der Valenzisomeren (*4a*) (Fp = 150–151 °C) und (*5a*) (Fp = 100–101 °C) ist durch disrotierenden elektrocyclischen Ringschluß^[4] zu erklären, der im Diensystem (*1*) eine bevorzugte Photoreaktion ist. Die Strukturen der Verbindungen (*4a*) und (*5a*) folgen aus der thermischen Rückbildung von (*1a*), die angegebenen Konfigurationen wurden aus den NMR-Spektren abgeleitet.

Die Photolyse des nicht-methylierten Diencarbonsäureanhydrids (*1b*) verläuft anders^[5]; hier ist die Photoaromatisierung fast vollständig unterdrückt (< 0,1 %), (*3b*) tritt überhaupt nicht auf, und nur ein Valenzisomer (*6*) unbekannter Stereochemie wird beobachtet.

Durol (*2a*) bildet sich mit 40 % Ausbeute auch bei der Pyrolyse von (*1a*) in der Gasphase (800 ± 15 °C/0,1 Torr). Diese Reaktion könnte jedoch eine einfache thermische Fragmentierung des Anhydrids sein^[5a]. Eine vorläufige Analyse des Massenspektrums^[6] von (*1a*) zeigte, daß die monomolekulare Fragmentierung des Moleküls von (*1a*) (Masse 206) zum Moleküllion des Durols unter Verlust von 72 Masseneinheiten (CO + CO₂) ein Hauptzerfalls weg ist.

Eingegangen am 20. Dezember 1965 [Z 137]

- [1] Bei 15–20 °C unter Argon; Konzentration des Diens in der Lösung: 1–2%; Quecksilber-Hochdrucklampe Hanovia, 450 W; wassergekühlter Quarzyylinder mit Vycor-Filter.
- [2] Dargestellt nach K. Ziegler, DBP 875 573 (1953).
- [3] Einzelheiten siehe R. N. Warrener u. J. B. Bremner, Rev. pure appl. Chem., im Druck.
- [4] R. B. Woodward u. R. Hoffmann, J. Amer. chem. Soc. 87, 395 (1965).
- [5] E. E. van Tamelen u. S. P. Pappas, J. Amer. chem. Soc. 85, 3297 (1963).
- [5a] F. O. Rice u. M. T. Murphy, J. Amer. chem. Soc. 64, 896 (1942).
- [6] Wir danken Dr. C. S. Barnes, C.S.R. Research Laboratories, Roseville, N.S.W. (Australien), für das Massenspektrum.

Organogallogermoxane — Verbindungen mit der Struktureinheit Ga—O—Ge

Von Priv.-Doz. Dr. H. Schmidbaur und cand. chem. Brunhilde Armer

Institut für Anorganische Chemie der Universität Würzburg

Zur Darstellung des Grundgliedes der homologen Reihe der Gallogermoxane R₃Ge—O—GaR₂, R = CH₃, haben wir Galliumtrimethylätherat mit ätherischer HCl in Dimethylgalliumchlorid übergeführt: (CH₃)₂GaCl, Fp = 48–50 °C,