

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.

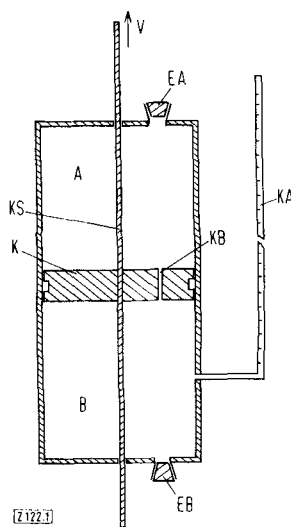


Abb. 1. Meßapparatur zur dilatometrischen Titration. V = Vorschubrichtung des Kolbens K, KS = Kolbenstange, EA und EB = Einfüllöffnungen.

Abbildung 1 zeigt das Prinzip der Apparatur: Ausgangslösung (Raum B) und Reagenslösung (Raum A) werden in einer Kolbenbürette^[2] durch Anheben der mit einer Kapillarbühnung 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.

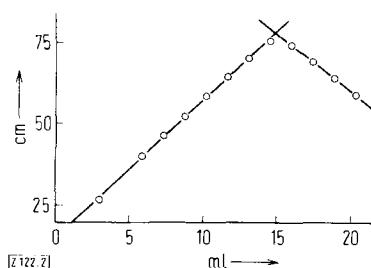


Abb. 2. Dilatometrische Titration von 15 ml 1 M Na₂SO₄-Lösung (mit Wasser auf das Anfangsvolumen des Raumes B aufgefüllt) mit 1 M BaCl₂-Lösung (in Raum A).
Abszisse: Verbrauch an BaCl₂-Lösung [ml].
Ordinate: Meniskusstand in der Meßkapillare KA [cm].

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.

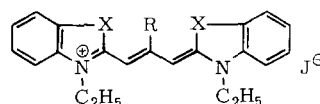
Nachweis des verbotenen optischen Übergangs an dimeren Carbocyaninen bei tiefen Temperaturen

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_i (oder C₂) besitzt.

Wenn man in bestimmten Thia- oder Selen-carbocyaninen (1) in Mesostellung der Methinkette eine Alkylgruppe einführt, so tritt in 95-proz. wäbrigem 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 = CH₃; X = S; (1c): R = CH₃; X = Se;
(1b): R = C₂H₅; X = S; (1d): R = C₂H₅; X = Se.

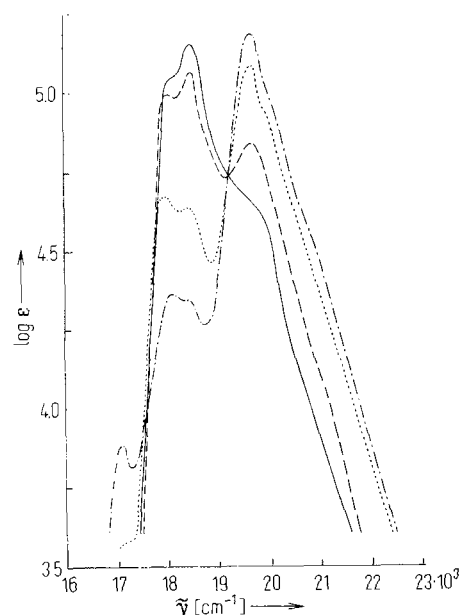


Abb. 1. Absorptionsspektren des Mesomethyl-thiacarbocyanin-jodids (1a) in Äthanol bei -180 °C. Konzentrationen: $c = 3,25 \cdot 10^{-6}$ (---); $c = 1,33 \cdot 10^{-5}$ (—); $c = 5,53 \cdot 10^{-4}$ Mol/l (---).