

Metalle, nämlich Silber und Quecksilber (II) und (I) stören durch Bildung von Niederschlägen. Ionen der Gruppe II einschließlich Antimon, Arsen (V), Zinn und Wismut stören ebenfalls. Andere enthalten oxydierende Substanzen, wie Vanadin und Chrom-Ionen, oder reduzierende Stoffe, wie Eisen-, Mangan(II)- und Phosphit-Ionen. Viele andere Ionen, z. B. Eisen, Quecksilber usw., geben Farbenreaktionen mit Brenzcatechin; das Nitrit-Ion ruft dieselbe Färbung hervor, wie das Titan, doch ist die Färbung unbeständig.

Zusammenfassung.

Nach diesen Resultaten kann die Brenzcatechin-Probe auf Titan nicht als spezifisch angesehen werden; besonders dann, wenn unbekannt Substanzen zugegen sind, wird sie kaum zum Nachweis von Titan dienen können; dagegen wird sie wegen ihrer Empfindlichkeit (1×10^{-5} -molar oder 1:5000000) als schnelle Identifizierungs-Methode für das Titan-Ion geeignet sein, nachdem dieses nach einem Standard-Verfahren isoliert worden ist.

Hartford, Conn., U. S. A.

205. Otto Schmidt: Die inneren Energie-Verhältnisse organischer Substanzen, VII. Mitteil.: Die Kopplungsgesetze der gepaarten und ungepaarten B-Elektronen.

(Eingegangen am 23. April 1935.)

In einer Reihe von Arbeiten¹⁾ habe ich unter Zugrundelegung der Valenz-Vorstellungen von Heitler und London die Kopplungs-Gesetze der B-Elektronen, insbesondere den Verlauf ihrer Potentialkurve, zu ermitteln versucht. Hierbei zeigte es sich, daß der Verlauf der Potentialkurve zwischen 2 B-Elektronen dem eines Ionen-Potentials entspricht und durch die Gleichung:

$$P = \mp \frac{a}{r} + \frac{b}{r^m} \quad (1)$$

wiedergegeben wird, wo r den Kernabstand, das negative Vorzeichen Anziehung, das positive Abstoßung bedeutet und Anziehung dann eintritt, wenn die Spins der Elektronen anti-parallel, Abstoßung, wenn sie parallel sind. Der durch (1) wiedergegebene Verlauf der Potentialkurve wurde empirisch aus den Energie-Verhältnissen einfacher Aromaten ermittelt, in denen, wie im Benzol, die Energien der einfachen C—C- und C—H-Bindungen als konstant angesehen werden können, während die Energie-Verhältnisse der nicht in einfachen Bindungen unterzubringenden 6 B-Elektronen, von denen je eines jedem der 6 C-Atome zuzuordnen ist, von Spinrichtung und Kernabstand abhängig sind.

Die Gleichung (1) gibt also den Verlauf der Potentialkurve gepaarter B-Elektronen wieder; sie gestattet, bei einfachen aromatischen Kohlenwasserstoffen und ihren partiellen Hydrierungsprodukten quantitative Aussagen über die Abhängigkeit der Bindungsstärke, sowie der Abstoßungs-Energie von der Entfernung zu machen.

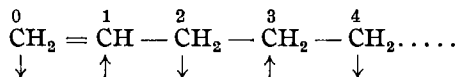
¹⁾ Otto Schmidt, I. Mitteil.: B. 67, 1870; (II) 2070 [1934]; (III) 68, 60; (IV) 356; (V) 553, Berichtigung 552; (VI) 795 [1935].

Den Verlauf der Potentialkurve zwischen gepaarten B-Elektronen und A-Elektronen gibt die Doppelbindungs-Regel rein qualitativ wieder.

Die Doppelbindungs-Regel ergibt sich als notwendige Folge der vorgetragenen Valenz-Anschauungen, insbesondere der Grundpostulate: 1) die vier Valenz-Elektronen des Kohlenstoffatoms haben parallelen Spin, 2) eine Valenz-Betätigung zwischen 2 Kohlenstoffatomen einer Kette kann nur erfolgen, wenn ihre Spins anti-parallel sind, da paralleler Spin Abstoßung ergibt²⁾, 3) im allgemeinen ist bei der Herstellung einer einfachen Bindung die Valenz „abgesättigt“; nicht aber so bei der Doppelbindung: in ihr sind zwei Paare von Valenz-Elektronen entgegengesetzten Spins vorhanden, von denen das eine Paar eine normale einfache Bindung bildet (A-Valenz), das zweite Paar aber wesentlich lockerer gekoppelt ist (B-Valenz). Die beider B-Elektronen dieser B-Valenz sind noch befähigt, mit A- und B-Elektronen zu koppeln, sie anzuziehen oder abzustößen, je nachdem die Spinrichtungen anti-parallel oder parallel sind.

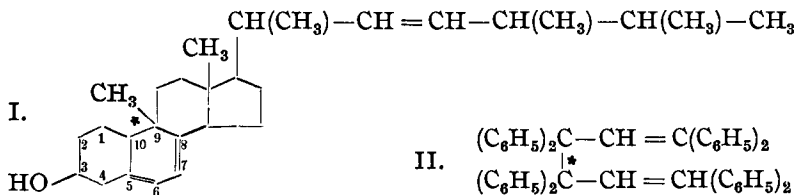
Diese Postulate ergeben eine Deutung der Thieleschen Vorstellung über Partialvalenzen auf Grund der modernen Valenz-Theorie.

In der Kette eines α -Olefins, dessen erstes C-Atom wir mit Rücksicht auf folgende Überlegungen mit 0 numerieren:



sei die Spinverteilung durch die Pfeile angedeutet; die Verstärkung an der Bindung C—C kommt dadurch zustande, daß das am Kohlenstoffatom 1 stehende ¹B-Elektron mit dem A-Elektron am Kohlenstoffatom 2, das die Bindung C—C bewirkt, entgegengesetzten Spin hat, also das C-Atom zweifach gebunden wird, einmal durch die normale A-Valenz-Bindung $A_{C_1}—A_{C_2}$ und das andere Mal durch die Nebenvalenz $B_{C_1}—A_{C_2}$. Über diese Anziehung lagert sich die Abstoßung $B_{C_0}—A_{C_2}$; da aber C_0 weiter von C_2 entfernt ist, als C_1 , so überwiegt die Anziehung. Ganz analoge Überlegungen gelten für die Bindung C—C, für die sich Schwächung ergibt, da B_1 und A_3 parallelen Spin haben. Dies ist die Deutung der Doppelbindungs-Regel.

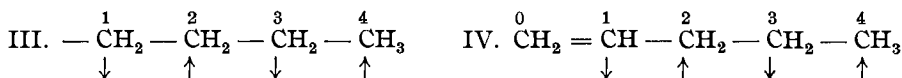
Wenn zwei geeignet gelagerte Doppelbindungen vorhanden sind, so verstärken sie sich gegenseitig; dies ist z. B. im Ergosterin (I) und Di-tetra-phenylallyl-methyl (II) der Fall, wie in Mitteilung VI gezeigt wurde. In den Figuren ist die schwache Bindung mit einem Stern versehen.



²⁾ Über die Valenz-Verteilung in carbocyclischen Ringen mit einer ungeraden Zahl von C-Atomen vergl. B. 67, 1872 oben [1934].

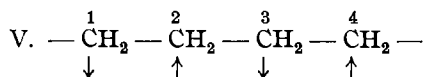
Zählt man in der Richtung von dem der zweiten Doppelbindung benachbarten Kohlenstoffatom der ersten Doppelbindung zum nächsten der zweiten, so sieht man, daß hier eine 1.4-Anordnung vorliegt.

Wenn wir nunmehr von den gepaarten zu den ungepaarten B-Elektronen, also von Doppelbindungen zu Radikalen, übergehen, so werden die Verhältnisse wesentlich einfacher, da hier eine Superposition der Wirkung der beiden B-Elektronen entgegengesetzten Spins, wie sie die Doppelbindung hat, nicht eintritt. Das Radikal Butyl (III) hat ebenso wie das α -Amylen (IV)



eine schwache Stelle in der Stellung 2.3 zum Kohlenstoffatom 1; da aber hier nicht noch die anziehende Wirkung von dem B_{C_0} -Elektron im α -Amylen hinzukommt, wird die Bindungs-Energie von $\text{C} - \text{C}$ in III kleiner sein als in IV.

Setzen wir nun zwei ungepaarte B-Elektronen in eine Kohlenstoffkette, so sieht man ohne weiteres, daß sie auch hier in 1.4-Stellung zueinander stehen müssen, damit die Schwächung der Bindung $\text{C} - \text{C}$ möglichst groß ist. Der diradikalische Kohlenwasserstoff V wird sehr unbeständig sein,



leicht zwischen C_2 und C_3 gespalten werden und in zwei Moleküle Äthylen zerfallen. Das aber ist nichts anderes als die Regel von Rudolf Crigee³⁾, die er in die Worte kleidet: „Entfernt man in beliebigen Molekülen zwei in 1.4-Stellung befindliche Atome oder Gruppen, so zerfällt das Rumpfmolekül zwischen den Atomen 2 und 3“. Die von Crigee aufgefundene Gesetzmäßigkeit ist also eine weitere Bestätigung der hier vorgetragenen Valenz-Vorstellungen, deren notwendige Folge sie ist.

Ludwigshafen a. Rh., Hauptlaborat. d. I.-G. Farbenindustrie A.-G.

³⁾ Rudolf Crigee, B. 68, 665 [1935].