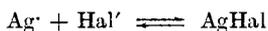


	Normalität der Silberionen am Anfang	$\sqrt{L}$ berechnet aus $\varepsilon$ und:		
		$\varepsilon/2$	$\varepsilon/3$	$\varepsilon/4$
$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L_{\text{AgJ}}}$	$10^{-6}$	$2,0 \times 10^{-8}$	$2,05 \times 10^{-8}$	$2,1 \times 10^{-8}$
	$10^{-5}$	$2,7 \times 10^{-8}$		
$C_{\text{Ag}^+} = \sqrt{L_{\text{AgCl}}}$	$0,9 \times 10^{-5}$	$0,9 \times 10^{-5}$	$1,21 \times 10^{-5}$	$2,9 \times 10^{-5}$

Die Abweichung von den in der Literatur angegebenen Werten:  $\sqrt{L_{\text{AgJ}}} = 10 \times 10^{-8}$ ;  $\sqrt{L_{\text{AgCl}}} = 1,22 \times 10^{-5}$  rührt zum Teil davon her, dass das Gleichgewicht während der Titration sich noch nicht vollständig eingestellt hat. Der Einfluss, den die Grösse der entstehenden Teilchen ausübt, muss noch näher studiert werden.

Die obigen Zahlen zeigen, dass auch bei den Titrationen in den höchst verdünnten Lösungen, bei denen eine Trübung von Auge nicht zu erkennen war, die Ionenreaktion



bis ganz ans Gleichgewicht reagiert hat.

Für diese Untersuchung konnte die Versuchsordnung, die mit Herrn *A. Schidlowsky* für acidimetrische Titrationen entwickelt wurde, nach einigen Verbesserungen verwendet werden.

#### Zusammenfassung.

Es wird gezeigt, dass Silberion noch in Mengen von einigen Tausendstel Gamma elektrometrisch mit gleich konzentrierter Kaliumjodidlösung auf wenige Prozent genau titriert werden kann.

Dem Vorsteher des Laboratoriums, Herrn Prof. Dr. *W. D. Treadwell*, möchten wir an dieser Stelle unsern herzlichsten Dank aussprechen für die Anregung zur obigen Studie, die noch auf weitere Titrationsbeispiele ausgedehnt werden soll.

Laboratorium für anorganische Chemie  
Eidg. Techn. Hochschule, Zürich.

#### 144. Chemische Kampfstoffe X.

#### Theoretische Grundlagen zur Interpretation der Molekularstruktur auf Grund des Dipolmoments

von *H. Mohler* und *C. T. Zahn*.

(30. VIII. 38.)

Bevor wir auf die spezielle Diskussion der gemessenen, in den vorhergehenden Arbeiten mitgeteilten Dipolmomente<sup>1)</sup> eintreten, besprechen wir zunächst die theoretischen Grundlagen zu diesen

<sup>1)</sup> IX. Mitteilg., Helv. 21, 789 (1938).

Erörterungen. Wenn durch eine ferne Ladung elektrische Kräfte auf die Molekel ausgeübt werden, so ist es möglich, die Kräfte auf die Elektronen in einer Resultante, die durch einen festen Schwerpunkt, den negativen Pol, geht, zu vereinen. Entsprechend definiert man den positiven Pol. Der Abstand der beiden Schwerpunkte mit der Ladung multipliziert, ergibt das Dipolmoment der Molekel, das einen Vektor, dessen Richtung mit einer Geraden durch die beiden Pole gegeben ist, darstellt<sup>1)</sup>. Das Gesamtmoment einer Molekel setzt sich infolgedessen vektoriell additiv aus den Partialmomenten zusammen.

Die Partialmomente sind bestimmten (polaren) Gruppen, oder besser nach *A. Eucken* und *L. Meyer*<sup>2)</sup> sowie *K. L. Wolf*<sup>3)</sup> den dazugehörigen Bindungen zwischen zwei Atomen zuzuschreiben. Ferner nimmt man an, das einzelne Vektormoment sei längs der Bindungslinie gerichtet und in verschiedenen Verbindungen annähernd konstant<sup>2)</sup>.

Auf Grund der Stereochemie, der Ultrarot- und Röntgenspektroskopie sowie der Elektroneninterferenz werden bei den einzelnen Atomen bestimmte Valenzrichtungen, z. B. beim Kohlenstoff die gewöhnliche tetraedrische Symmetrie der vier Valenzen, angenommen. Schliesslich setzen wir freie Drehbarkeit von Gruppen um die Richtung des Valenzstriches der einfachen Bindung voraus. Bei der Kohlenstoffdoppelbindung ist die Drehbarkeit aufgehoben (starre Molekeln).

Bei diesen starren Molekeln lassen sich die theoretischen Dipolmomente bestimmter Konfigurationen (Cis- und Trans-Stellung) bei Kenntnis der einzelnen Partialmomente auf einfache Weise berechnen<sup>4)</sup>, und es ist dann auf Grund des gemessenen Moments in der Regel möglich, zu entscheiden, ob die Cis- oder Trans-Form vorliegt.

Schwieriger liegen die Verhältnisse bei Verbindungen mit Achsen freier Drehbarkeit. Zwar lassen sich die Momente der bei der Drehung erreichbaren Extremlagen auch hier berechnen, es ergibt sich jedoch dann lediglich, dass das gefundene Moment einen Wert zwischen diesen Extremlagen zeigt<sup>4)</sup>. Dieser Wert entspricht, da das Moment nicht konstant, sondern zeitabhängig ist, dem mittleren quadratischen Moment.

Die freie Drehbarkeit kann durch innermolekulare Kräfte<sup>5)</sup> merklich behindert werden, ein Effekt, der eintritt, wenn das innermolekulare Potential der relativ gegeneinander beweglichen Momente den Wert von  $0,1 kT$  überschreitet. Das resultierende Gesamtmoment wird dann temperaturabhängig, es nimmt mit sinkender

<sup>1)</sup> *K. Højendahl*, Physik. Z. **30**, 391 (1929).

<sup>2)</sup> Physik. Z. **30**, 397 (1929).

<sup>3)</sup> Z. physikal. Ch. [B] **2**, 59 (1929).

<sup>4)</sup> *A. Eucken* und *L. Meyer*, loc. cit.

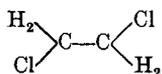
<sup>5)</sup> In der Chemie werden sie bisweilen als innere Restvalenzkräfte bezeichnet.

Temperatur ab<sup>1)</sup>. Durch ein extrem hohes innermolekulares Potential kann eine Molekel mit freien Drehachsen in ein starres Gebilde verwandelt werden. Beispielsweise ist die freie Drehbarkeit bei der COOH-Gruppe aufgehoben, und der OH-Arm führt nur noch kleine Drehschwingungen um die Gleichgewichtslage aus<sup>2)</sup>. Den elektrostatischen Beitrag zum innermolekularen Potential errechnete *Meyer* zu

$$U_1 = \frac{\mu_1 \times \mu_2}{r^3} \sim 10 kT,$$

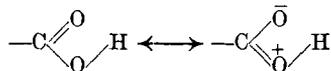
so dass die Temperaturabhängigkeit erst bei sehr hohen Temperaturen merklich werden würde. Tatsächlich hat *Zahn*<sup>3)</sup> bei Fettsäuren und einigen Fettsäure-estern keine Temperaturabhängigkeit des Moments festgestellt. Da die innermolekularen Kräfte im Verhältnis zu den chemischen Bindungsenergien klein sind, ist einzusehen, dass schon kleine Beträge ersterer Art von beträchtlichem Einfluss auf die freie Drehbarkeit und somit auf die Molekularstruktur sein können, ohne dass dies bei der gewöhnlichen chemischen Energie zum Ausdruck käme.

Bereits oben haben wir von einem elektrostatischen Einfluss auf die Drehbarkeit gesprochen. Ein weiteres typisches Beispiel hierfür liegt im Dichlor-äthan vor, dessen CH<sub>2</sub>Cl-Gruppen infolge gegenseitiger Abstossung der stark negativen Chloratome bestrebt sind, die Trans-Stellung:



einzunehmen.

Neben dieser einfachen Art der Behinderung der freien Drehbarkeit hat sich ein ganz anderer Effekt gezeigt, der die freie Drehung zu beeinflussen vermag, nämlich die quantenmechanische Resonanz. Dabei wird die Existenz mehrerer zusammenwirkender Valenzstrukturen bei gewissen Verbindungen angenommen<sup>4)</sup>. In der Quantenmechanik werden solche Molekeln als Mischstrukturen, die eine besondere Art von Isomeren darstellen, behandelt. Ein Beispiel liegt in der Carboxylgruppe vor<sup>5)</sup>:



<sup>1)</sup> *L. Meyer*, Z. physik. Ch. [B] **8**, 27 (1930).

<sup>2)</sup> *H. Mohler* und *H. Lohr*, Helv. **21**, 485 (1938).

<sup>3)</sup> *C. T. Zahn*, Physikal. Z. **33**, 730 (1932). S. a. *H. A. Stuart*, Molekülstruktur, Berlin (1934).

<sup>4)</sup> Bezüglich der Bezeichnung „Mesomerie“ wird auf eine frühere Arbeit verwiesen: *H. Mohler* und *H. Lohr*, Helv. **21**, 485 (1938).

<sup>5)</sup> Bezüglich des Pfeiles mit Doppelkopf wird auf eine frühere Arbeit: *H. Mohler* und *H. Lohr*, loc. cit., verwiesen.

Besteht in einer Molekel die Möglichkeit des zeitweiligen Auftretens einer Einfachbindung als Doppelbindung, so ist leicht einzusehen, dass die tatsächliche Bindung einen Teil der torsionalen Starrheit der Doppelbindung besitzt. Im Beispiel der Carboxylgruppe ist deshalb die Blockierung der Schwingungen der Hydroxylgruppe wahrscheinlich zu einem, wenn auch verhältnismässig kleinen Teil auf diesen quantenmechanischen Effekt zurückzuführen. *Zahn*<sup>1)</sup> hat in Fällen, in denen die elektrostatische Hinderung zur Erklärung beobachteter Effekte nicht ausreichte, diese Art der Behinderung der freien Drehbarkeit angenommen.

Die torsionale Starrheit der Doppelbindung ist ausserordentlich gross, wenn man bedenkt, dass bei der Umwandlung von Fumarin Maleinsäure (Verdrehung um die C=C-Richtung) ein Energieberg von 15,8 kcal/Mol<sup>2)</sup> zu überwinden ist. Ein kleiner Beitrag des Doppelbindungscharakters kann daher zur Behinderung der freien Drehbarkeit bereits genügen, während er auf das gewöhnliche chemische Verhalten noch ohne Einfluss ist.

Schon oben wurde gezeigt, wie bei der Deutung gemessener Dipolmomente starrer Molekeln vorgegangen wird. Theoretischer und gemessener Wert stimmen in der Regel gut überein, sofern keine Deformations- oder Induktionseffekte auftreten können.

Komplizierter werden die Verhältnisse bei Molekeln mit verschiedenen starren Gruppen, die durch Drehachsen (Einfachbindungen) miteinander verbunden sind. In solchen Fällen berechnet man das quadratische Moment, gemittelt über alle möglichen Lagen. Ist eine Interaktion anzunehmen, dann kann man ausserdem die Momente für gewisse, zeitweilig auftretende extreme Lagen (cis, trans) berechnen. Durch Vergleich mit dem beobachteten Moment wird man häufig in die Lage versetzt, Schlüsse auf die wirkliche Struktur zu ziehen.

Bei Verbindungen mit mehreren Atomen oder Gruppen können sich durch die bereits erwähnten Deformations- und Induktionseffekte erhebliche Unsicherheiten einstellen. In diesen Fällen empfiehlt es sich, das Partialmoment grösserer Gruppen aus anderen Verbindungen zu berechnen und bei der Interpretation des Moments der neuen Verbindung einzusetzen.

#### Mittleres quadratisches Moment.

Die Berechnung des mittleren quadratischen Moments für Verbindungen mit freier Drehbarkeit ist verhältnismässig einfach und ohne Integration durchführbar<sup>3)</sup>. Das Verfahren soll kurz skizziert werden. Zunächst sei vorausgesetzt, dass wenn infolge der Sym-

<sup>1)</sup> C. T. Zahn, *Faraday* **30**, 804 (1934).

<sup>2)</sup> Chr. Höjendahl, *J. physik. Ch.* **28**, 758 (1924); durch *Stuart*, loc. cit.

<sup>3)</sup> C. T. Zahn, *Physikal. Z.* **33**, 400 (1932).

metrie der rotierenden Gruppe eine Abhängigkeit des Moments von der Drehung nicht auftritt (z. B.  $-\text{CH}_3$ ), die betreffende Drehachse nicht in Betracht gezogen wird. Von einer (wesentlichen) Drehachse wird gesprochen, wenn sich das Moment mit der Drehung ändert.

Bei Molekeln mit mehreren Drehachsen lassen sich grundsätzlich zwei Fälle unterscheiden:

- I. Molekeln mit einem festen Drehachsensystem vom Typus  $C_{\alpha_4}$  [z. B.  $\text{C}(\text{OCH}_3)_4$ ].
- II. Molekeln mit einem in sich beweglichen Drehachsensystem (z. B. Äthylenglykol). Diese Gruppe bildet den allgemeinen Fall.

Gruppe I. Die Verbindungen dieser Gruppe sind dadurch ausgezeichnet, dass um eine starre Zentralgruppe eine Anzahl anderer starrer Gruppen durch Einfachbindung verbunden sind. Die letzteren Gruppen rotieren um die Einfachbindungen, sofern die freie Drehbarkeit nicht behindert ist.

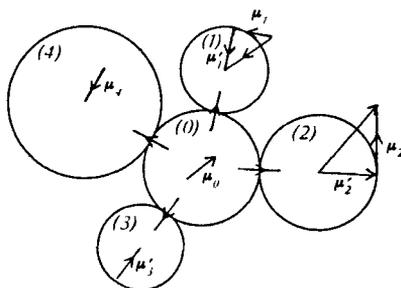


Fig. 1.

In Fig. 1 ist jede dieser Gruppen schematisch durch einen Kreis und jede Drehachse durch einen Pfeil dargestellt (das Drehachsensystem wurde der Einfachheit halber in der Ebene angenommen). Mit jeder Gruppe ist ein charakteristisches Vektormoment, das die Resultante der Partialmomente der Gruppe darstellt, verbunden. Im allgemeinen wird dann das  $k^{\text{te}}$  charakteristische Gruppenmoment eine Komponente  $\mu_k$  senkrecht zur  $k^{\text{ten}}$  Drehachse und eine Komponente  $\mu'_k$  parallel hierzu aufweisen. Nimmt man nun an, die Zentralgruppe (=  $0^{\text{te}}$ -Gruppe) liege fest im Raum, dann erkennt man, dass sich das Moment der Gesamtmolekel nur infolge der Drehung der senkrechten Komponente  $\mu_k$  verändert<sup>1)</sup>. Das resultierende Moment der Molekel kann somit als aus einem festen und einem veränderlichen Teil zusammengesetzt aufgefasst werden. Der feste Teil ist die Vektorsumme des Moments  $\mu_0$  und aller festen

<sup>1)</sup> Sind alle charakteristischen Gruppenmomente parallel zur Drehachse, z. B. alle  $\mu_k = 0$ , dann haben wir keine wesentliche Drehachse mehr, und die Verbindung kann als starre Molekel behandelt werden.

Komponenten  $\mu'_k$ , vermehrt um die Bindungsmomente  $\mu_{0k}$ , die von der Bindung der äusseren Gruppen mit dem Zentralatom (bzw. -gruppe) herrühren. Diese Bindungsmomente sind je parallel zu einem der  $\mu'_k$ . Der veränderliche Teil ist gegeben durch die zeitweilige Vektorsumme aller  $\mu_k$ . Für den festen Teil  $\mu_f$  ergibt sich dann folgende Vektorgleichung:

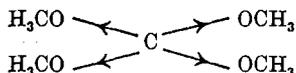
$$\mu_f = \mu_0 + \sum_{k=1}^n \mu_{0k} + \sum_{k=1}^n \mu'_k. \quad (1)$$

In einer früheren Arbeit<sup>1)</sup> wurde gezeigt, dass das mittlere quadratische Moment  $\overline{\mu^2}$  durch folgende einfache skalare Gleichung gegeben ist:

$$\overline{\mu^2} = \mu_f^2 + \sum_{k=1}^n \mu_k^2. \quad (2)$$

Es ist ohne weiteres einzusehen, dass der von der Drehung herrührende Beitrag zu  $\overline{\mu^2}$  nur von der senkrecht rotierenden Komponente  $\mu_k$  und nicht von der Drehachsenrichtung abhängt. Die Drehachsenrichtung ist nur wichtig zur Bestimmung der Summe  $\mu_f$ .  $\overline{\mu^2}$  kann daher durch einfache Vektoraddition (für  $\mu_f$ ) und durch einfache algebraische Summation der Skalaren erhalten werden.

Als Beispiel sei die Molekel:



behandelt. Sie zeigt vier wesentliche Drehachsen. Die Zentralgruppe ist durch ein einfaches Kohlenstoffatom gebildet, daher  $\mu_0 = 0$ . Die vier rotierenden Gruppen sind identisch ( $\text{OCH}_3$ ) und die vier Bindungsmomente  $\mu_{0k}$  daher gleich, nämlich dem C—O—Bindungsmoment ( $\mu_{0k} = 0,7$ ). Die anderen Gruppenmomente werden durch die  $\text{OCH}_3$ -Gruppe gebildet. Da der Valenzwinkel des Sauerstoffs etwas grösser als  $90^\circ$  angenommen wird, ist die Komponente  $\mu_k$  gross, die Komponente  $\mu'_k$  dagegen klein. Weil die  $\mu'_k$  und  $\mu_{0k}$  parallel zueinander sowie für alle Gruppen gleich sind und das Kohlenstoffatom die tetraedrische Struktur aufweist, erhalten wir:

$$\mu_f = 0 + 0 + 0 = 0,$$

und schliesslich:

$$\overline{\mu^2} = 4 \mu_k^2,$$

wobei  $\mu_k$  die senkrecht zur Drehachse stehende Komponente einer einzelnen  $\text{OCH}_3$ -Gruppe darstellt.

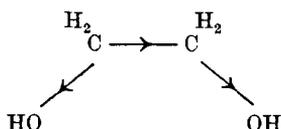
Nach Gleichung (2) kann das mittlere quadratische Moment nie kleiner als  $\Sigma \mu_k^2$  sein.

Gruppe II. Bei Molekeln mit nicht starrem Drehachsensystem kann die oben entwickelte Formel auf folgende Weise angewendet

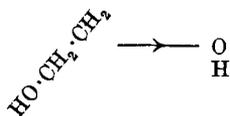
<sup>1)</sup> C. T. Zahn, Physikal. Z. 33, 400 (1932).

werden. Da bei völlig freier Drehbarkeit alle Winkellagen unabhängig voneinander und gleich wahrscheinlich sind, ist die Reihenfolge der Mittelung unwesentlich. Man kann daher annehmen, dass einzelne Drehachsen zeitweilig fest seien und die Mittelung nur über die restlichen Winkellagen erfolge. Man erhält dann für jede Zeit ein Glied  $\mu_k^2$ , das als ein Teil des letztendlichen Mittels  $\overline{\mu^2}$  aufzufassen ist. Der Betrag  $\mu_k^2$  kann nun weggelassen und die restliche Molekel als eine Verbindung mit  $n-1$  Freiheitsgraden aufgefasst werden. Die Komponente  $\mu'_k$  ist jedoch zu berücksichtigen und zum Bindungsmoment zwischen der ursprünglichen  $k^{\text{ten}}$  Gruppe und dem Rest der Molekel zu addieren. Bei dieser Operation beginnt man mit einer Endgruppe, die mit der übrigen Molekel nur durch eine einzige Drehachse verbunden ist.

Als Beispiel betrachten wir Äthylenglykol, das drei wesentliche Drehachsen aufweist:



Entsprechend den obigen Überlegungen nehmen wir an, dass beispielsweise nur eine der OH-Gruppen frei rotiere und die restliche Molekel ( $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ ) starr sei. Nun mitteln wir über die freie Drehung der OH-Gruppe. Die Molekel ist dann zeitweilig durch folgendes Bild darstellbar:

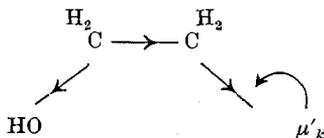


Nach den für Gruppe II angestellten Überlegungen werden wir also einen zeitweilig festen Teil  $\mu_f$ , der von der zeitlichen Konfiguration abhängt, und einen veränderlichen Teil, der von der Drehung der senkrechten Komponente  $\mu_k$  der rotierenden OH-Gruppe herührt, anzunehmen haben und wir erhalten unter Anwendung von Formel (2) für den zeitlich begrenzten Fall:

$$(\overline{\mu^2})_z = (\mu_f^2)_z + \mu_k^2,$$

wobei der Index  $z$  zu den zeitweilig festen Grössen, d. h. zu der willkürlich angenommenen Konfiguration der  $\text{OH} \cdot \text{CH}_2 \cdot \text{CH}_2$ -Gruppe gehört. Man erkennt ohne weiteres, dass der Anteil der OH-Drehung, unabhängig von der gewählten Konfiguration,  $\mu_k^2$  beträgt. Daher müssen wir diesen Beitrag beiseite lassen und nur mit dem Rest rechnen, der die Komponente  $\mu'_k$  längs der Bindungsachse aufweist.

Die reduzierte Molekel kann etwa folgendermassen dargestellt werden:



Sie enthält nur zwei wesentliche Drehachsen. Das Moment der rechten  $\text{CH}_2$ -Gruppe besitzt einen besonderen Vektorteil  $\mu'_k$ . Durch Anwendung von Formel (2) lässt sich das mittlere quadratische Moment der reduzierten Molekel berechnen. Zu diesem Wert wird das Glied  $\mu_k^2$  addiert, das beiseite gelassen wurde, und man erhält das Mittel für die ganze Molekel.

Während das entwickelte Verfahren für die Berechnung mittlerer Momente, unter Annahme völlig freier Drehbarkeit, mathematisch streng gültig ist, treten jedoch bei der Unterscheidung zwischen verschiedenen berechneten Strukturen gewisse Unsicherheiten auf, die mit Deformation und kumulativen Fehlern zusammenhängen<sup>1)</sup>. Immerhin gestattet es in vielen Fällen, zwischen verschiedenen möglichen Strukturen qualitativ zu entscheiden. Ähnliche Dienste leistet es bei der Abschätzung innermolekularer Kräfte, wenn man der Berechnung das theoretische Moment für völlig freie Drehbarkeit und den experimentellen Wert zugrunde legt.

Ausser den bereits erwähnten Faktoren, welche die freie Drehbarkeit beeinträchtigen können, sind noch H-Cl-Interaktion und sterische Hinderung zu nennen, so dass wir in unserem Fall folgende Arten unterscheiden möchten:

1. Elektrostatische Behinderung. Beispiele: Dichlor-äthan, Diacetyl usw.
2. Sogenannte H-Cl-Interaktion. Sie kann auftreten bei Verbindungen mit ungleich polaren Atomen, wenn diese letzteren einander so nahekommen, dass die Interaktion gross genug wird, um wesentliche Änderung im charakteristischen Moment zu bewirken und von einer „Wasserstoffbindung“ gesprochen werden kann. Beispiele: Äthylen-chlorhydrin, o-Chlorphenol. Weitere Beispiele werden in den folgenden Mitteilungen behandelt.
3. Behinderung durch quantenmechanische Resonanz infolge wechselnder Doppelbindung. Beispiel:  $-\text{COOH}$  und  $-\text{COOCH}_3$ .
4. Sterische Hinderung. Beispiel: Essigsäure-anhydrid<sup>2)</sup>.

Chemisches Laboratorium der Stadt Zürich.

Department of Physics, University of Michigan, Ann Arbor.

<sup>1)</sup> Im übrigen wird auf eine frühere Arbeit verwiesen: *C. T. Zahn*, Physik. Z. **33**, 400 (1932).

<sup>2)</sup> *C. T. Zahn*, Physikal. Z. **34**, 572 (1933).