

der unteren Teilbänder ausbilden. Verschmelzen nun auch die übrigen d-Elektronen zu gemeinsamen oberen Teilbändern, was nach Bader durch die Periodizität des Potentials im Überstrukturgitter erleichtert wird, so stehen für diese oberen Teilbänder noch $11/3$ d-Elektronen pro Atom zur Verfügung. Die oberen Teilbänder sind also mehr als halb besetzt, so daß sich ein von $4/3$ d-Lücken pro Atom herrührendes Sättigungsmoment von $4\mu_B$ für den Gitterbaustein Cu_2MnAl ergibt.

Nach dieser Darstellung erfolgt im Gitter vom Al zum Mn ein Elektronenübergang, wie er kürzlich von Friedel⁵ eingehend theoretisch untersucht wurde. Bei gleichmäßig angenehmerer räumlicher Konzentration der $1,5$ s-Elektronen pro Atom und gemeinsam von Cu- und Mn-Atomen gebildetem d-Band errechnet sich folgende Ladungsverteilung:

	Al	Cu	Mn
Atomrumpf	+ 3	+ 2,33	- 1,66
Elektronengas	- 1,5	- 1,5	- 1,5
Atombereich	+ 1,5	+ 0,83	- 3,16

Das s-Elektronengas wird daher aus den Mn-Beichen zu den Cu- und Al-Rümpfen hin ausweichen. Trotzdem behält das Gitter einen stark heteropolaren Charakter, wobei das Mangan Anion ist.

Ein Elektronenübergang von Al zu Mn findet übrigens auch in der Al-reichsten Phase der binären Reihe MnAl_6 statt. Aus magnetischen Messungen von Lingelbach⁶ folgt, daß in dieser Phase die d-Schale des Mangans von den Valenzelektronen des Al sehr weitgehend, wenn nicht vollständig aufgefüllt wird⁷. Es ist der gleiche Vorgang, der in der Heusler-Legierung zum Ferromagnetismus, bei MnAl_6 nahezu zum Diamagnetismus führt.

Hinsichtlich der hier vorgeschlagenen Deutung wäre die Bestimmung der Elektronendichteverteilung mittels röntgenographischer Fourier-Analyse und die Bestimmung der magnetischen Einzel-Atommomente mittels Neutronenbeugung von größtem Interesse.

⁵ J. Friedel, Ann. Phys., Paris; Thèses (Paris 1954).

⁶ R. Lingelbach, Marburger Diplomarbeit 1954.

⁷ E. Vogt, Appl. Sci. Res. 1954 (Borelius-Festheft).

Molecular Dipole Rotation and Association

From Mansel Davies

The Edward Davies Chemical Laboratories, Aberystwyth, Wales

(Z. Naturforschg. 9a, 474 [1954]; eingeg. am 17. April 1954)

A paper by Fischer and Fessler¹ is amongst the many interesting contributions which have recently appeared in this journal on the subject of dielectric absorption and its relation to molecular structure. These authors show from the relaxation times measured for aniline in CCl_4 that the dipole in this case is not rigidly fixed to the molecular framework, i. e. τ (effective) $<$ τ (rigid molecule). From the observed decrease of τ (effective) with increasing concentration in CCl_4 they conclude that, (i) a special mechanism operates to facilitate the dipole reorientation in the concentrated solutions and, further, (ii) "auf keinen Fall aber weist Anilin eine Assoziation auf, die zu den üblicherweise anzunehmenden langlebigen Komplexen führt, welche gegenüber der Wirkung des äußeren Feldes als kinetische Einheiten anzusehen sind".

It so happens that (ii), i. e. the association of aniline in CCl_4 , has been the subject of special study on the basis of infra-red absorptions². From these obser-

vations it has been concluded that association certainly occurs. Many years ago³ the present writer evaluated this association by measuring the distribution of aniline between water and CCl_4 over a range of concentrations and at a number of temperatures. The results are quantitatively represented⁴ by a dimerisation process, i. e. with the constant $K_2 = [\text{Monomer}]^2 / [\text{Dimer}] = 2,5$ g. mol./litre at 25°C ., and $\Delta H_2 = 1930$ cal./g. mol. dimer. The former equilibrium constant means that at 1.0 molar in CCl_4 (mole fraction solute ≈ 0.10) only 65 per cent. of the aniline molecules are monomeric.

Conclusion (i) may also be unjustifiable on the basis of the relation used by Fischer in similar simple cases, i. e.

$$\tau \text{ (effective)} = \tau_f \cdot \mu_f^2 / \mu^2 + \tau_r \cdot \mu_r^2 / \mu^2; \mu^2 = \mu_f^2 + \mu_r^2,$$

where τ_f and τ_r , etc. refer to the rigid and rotating components of the dipole molecule. On association each molecular species will have its own values for μ_f , τ_f , μ_r , τ_r , so that the observed variation of τ (effective) with concentration may possibly be due to the differences in these factors, e. g. the hypothetical condition μ_f (dimer) = 0, τ_r (dimer) \approx τ_r (monomer) would qualitatively fit the present case.

¹ E. Fischer and H. Fessler, Z. Naturforschg. 8a, 168 [1953].

² N. Fuson, M-L. Josien, R.L. Powell and E. Uterback, J. Chem. Phys. 20, 145 [1952]; cf. also, W. Gordy, ibid. 7, 167 [1939].

³ 1941, unpublished, cf. Annual Reports chem. Soc. (London) 43, 6 [1946].

⁴ cf. E. A. Moelwyn-Hughes, J. Chem. Soc. 1940, 850.

