

teten und aus den Molekelkonstanten des  $^{12}\text{C}_2$  mit  $\nu_e = 19305,6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e = 1792,55 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_e x_e = 19,35 \text{ cm}^{-1}$  berechneten Werte für  $^{12}\text{C}^{13}\text{C}$  und  $^{13}\text{C}_2$  ist vollkommen, so daß an der richtigen Zuordnung kein Zweifel besteht.

Die Ängström-Banden treten unter diesen Versuchsbedingungen schon bei Spuren von Kohlenoxyd auf. Letztere bilden sich stets, wenn atomarer Wasserstoff von zerfallendem Methan mit dem Sauerstoff der heißen Glaswand reagiert und das gebildete Wasser seinerseits auf abgeschiedenen Kohlenstoff einwirkt.

4. Etwa 1 l schweres Methan mit über 99%  $^{13}\text{CH}_4$  wurde inzwischen in den Laboratorien des National Research Council in Ottawa, Canada, zur Aufklärung der Herkunft der zuerst in den Kometenschweiften beobachteten, später auch im Laboratorium von R. Herman erzeugten Banden bei 4050 Å benutzt<sup>15</sup>. Danach ist der Träger der stärksten Emission mit großer Wahrscheinlichkeit eine symmetrische lineare  $\text{C}_3$ -Molekel. Eines ihrer Trägheitsmomente entspricht einem  $B$ -Wert von etwa  $0,4 \text{ cm}^{-1}$ , so daß sich der C—C-Abstand zu  $1,25 \text{ Å}$  abschätzen läßt.

<sup>15</sup> Literatur siehe bei K. Clusius u. A. E. Douglas, *Canad. J. Physics* **32**, 319 [1954].

## Weitere Radikalsalze mit anomaler Temperaturabhängigkeit des Paramagnetismus

VON KARL H. HAUSSER und HELMUTH KAINER

Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung, Heidelberg, Institut für Chemie  
(Z. Naturforsch. **9a**, 783—787 [1954]; eingegangen am 17. Juli 1954)

Es wurden einige Phenazinium-Salze untersucht, deren paramagnetische Suszeptibilität  $\chi_m$  in festem Zustand mit sinkender Temperatur stark abnimmt. Dieses Verhalten steht im Gegensatz zu demjenigen fast aller bisher bekannter organischer Radikale. Drei Triarylaminiumsalze, die ebenfalls gemessen wurden, zeigten dagegen keine nennenswerte Abweichung vom Curie-Weiß'schen Gesetz.

Salzartige Verbindungen mit Radikal-Charakter liegen nach Weitz<sup>1</sup> in den von den Di- und Triarylaminen abgeleiteten, tief farbigen Aminiumsalzen vor. Die einfachste, beständige Substanz dieser Art ist das von Weitz und Schwechten<sup>1</sup> entdeckte Tritolylaminiumperchlorat (I). I entsteht unter oxydativer Salzbildung bei der Einwirkung von Silberperchlorat und Jod auf Tritolylamin. Eine solche Verbindung sollte paramagnetisch sein und ein magnetisches Moment von 1,73 Bohrschen Magnetonen besitzen. Das von Katz<sup>2</sup> experimentell ermittelte magnetische Moment betrug 1,57 Bohrsche Magnetonen. Ein ähnliches Ergebnis erhielten Müller und Wiesemann<sup>3</sup> bei der Untersuchung des Tetratolylhydraziniumperchlorates von Weitz. Außer diesen beiden Substanzen wurden nur noch einige

von Kuhn und Schön<sup>4</sup> sowie von Michaelis<sup>5</sup> dargestellte Radikalsalze auf ihre magnetischen Eigenschaften untersucht. Hierbei wurden mehrfach beträchtlich zu niedrige Werte für die paramagnetische Suszeptibilität gefunden; es blieb offen, ob dies auf unvollkommene Reinheit bzw. auf die Zersetzlichkeit der Substanzen zurückzuführen ist.

Eigene Untersuchungen über die Konstitution der aus Dimethoxydiphenylamin +  $\text{SbCl}_5$  entstehenden Verbindung  $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{O}_2\text{N}^+\text{SbCl}_4^-$  haben zur Auffindung von Radikalsalzen mit temperaturabhängigem magnetischen Moment geführt<sup>6</sup>. In allen vorher daraufhin untersuchten Fällen<sup>7</sup> hatten freie Radikale ein temperaturunabhängiges magnetisches Moment gezeigt. Messungen der magnetischen Suszeptibilität bei tiefen Temperaturen

<sup>1</sup> E. Weitz, *Chem. Ber.* **59**, 2307 [1926]; E. Weitz u. H. W. Schwechten, *ebd.* **60**, 545, 1203 [1927].

<sup>2</sup> H. Katz, *Z. Phys.* **87**, 238 [1933].

<sup>3</sup> E. Müller u. W. Wiesemann, *Chem. Ber.* **69**, 2157 [1936].

<sup>4</sup> R. Kuhn u. K. Schön, *Chem. Ber.* **68**, 1537 [1935].

<sup>5</sup> Vgl. L. Pauling, *The Nature of the chemical Bond*, S. 279 [1949].

<sup>6</sup> H. Kainer u. K. H. Hauser, *Chem. Ber.* **86**, 1563 [1953].

<sup>7</sup> Vgl. E. Müller, *Fortschr. chem. Forsch.* **1**, 325 [1949].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

waren freilich bei Aminiumsalzen nur in einem einzigen Fall, nämlich am Tetratolylhydrazinium-perchlorat, durchgeführt worden<sup>3</sup>.

Es erhob sich daher die Frage, unter welchen konstitutiven Voraussetzungen bei Aminiumsalzen Abweichungen vom Curie-Weiß'schen Gesetz auftreten. Wir haben deshalb verschiedenartige Aminiumsalze in einem größeren Temperaturbereich untersucht. Aus Tab. 1 sind die gemessenen Radikalsalze, soweit sie sich von tertiären aromatischen Aminen ableiten, sowie die entsprechenden Meßresultate ersichtlich. Die Werte für  $\chi_p$  setzen sich aus den Meßwerten der dritten Spalte und den diamagnetischen Korrekturen zusammen; diese letzteren wurden nach Pascal und Pacault berechnet<sup>8</sup>. Die Fehlergrenze beträgt etwa  $\pm 1\%$

Verbindungen	Temp. in °K	$\chi_m \cdot 10^6$ gef.	$\chi_p \cdot 10^6$ gef.	$\chi_p \cdot 10^6$ theor.
$(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$ $\text{ClO}_4^-$ I	295	980	1210	1270
	200	1590	1820	1860
	77	4320	4550	4800
$(\text{CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$ $\text{SbCl}_6^-$ II	295	730	1067	1270
	200	1270	1607	1860
	77	3370	3707	4800
$(\text{CH}_3\text{-O-C}_6\text{H}_4)_3\text{N}^+$ $\text{Br}_3^-$ III	295	880	1191	1270
	200	1424	1735	1860
	77	3394	3705	4800

Tab. 1. Magnetische Suszeptibilitätswerte.

Alle in Tab. 1 angeführten Verbindungen sind paramagnetisch und gehorchen dem Curie-Weiß'schen Gesetz. II und III wurden zuerst von Wieland<sup>9</sup> dargestellt und als chinhydronartige Molekülverbindungen angesprochen. Nach den Vorstellungen von Weitz<sup>1</sup> sollten sie richtiger in Analogie zum Tritolylaminiumperchlorat als Radikalsalze formuliert werden. Für II wurde von Wieland die Summenformel  $\text{C}_{21}\text{H}_{21}\text{NSbCl}_5$  angegeben. Unsere Analysenwerte entsprechen jedoch der um 1 Cl-Atom reicheren Zusammensetzung



Die Absorptionsspektren der Tritolylaminiumsalze I und II sind in Abb. 1 aufgetragen. Hierbei

fällt die große Ähnlichkeit der Kurven auf; die ausgeprägten Banden des Tritolylaminium-Kations sind danach in unserem Fall von den Anionen weitgehend unabhängig. In Abb. 2 ist das Absorptionsspektrum von II in festem Zustand<sup>10</sup> demjenigen des Trianisylaminiumtribromids gegenübergestellt. Die langwelligste Absorptionsbande wird danach durch die Methoxylgruppen nach dem Ultraroten verschoben. Dies entspricht den Verhältnissen bei den Triphenylmethanfarbstoffen, den diamagnetischen C-Analoga der Aminiumsalze.

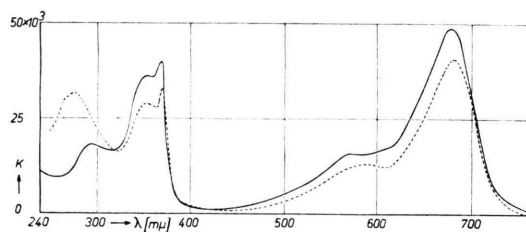


Abb. 1. Absorptionsspektren von Tritolylaminiumperchlorat I (—) und Tritolylaminiumhexachloroantimonat II (---) in Chloroform.

Ordinate:  $K = 2,3/cd \cdot \log I_0/I$  ( $c$  in Mol/l,  $d$  in cm), Abszisse: Wellenlänge  $\lambda$  in  $m\mu$ .

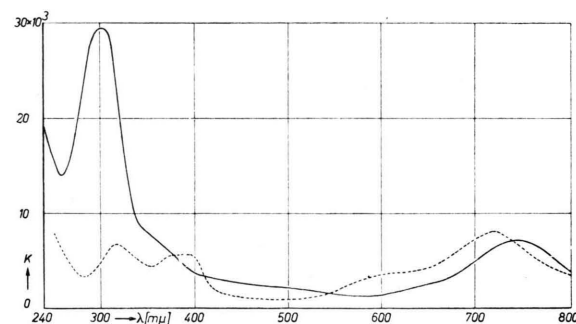


Abb. 2. Absorptionsspektrum von Tritolylaminiumhexachloroantimonat II (---) und Trianisylaminiumtribromid III (—), beide in KCl gepreßt<sup>10</sup>. Ordinate:

$K = \frac{2,3}{cd} \log \frac{I_0}{I} = 2,3 F \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Einwaage}} \cdot \log \frac{I_0}{I}$  ( $F$  in  $\text{cm}^2$ , Einwaage in g), Abszisse: Wellenlänge  $\lambda$  in  $m\mu$ .

Zur Deutung der Temperaturabhängigkeit des magnetischen Moments beim Dimethoxy-diphenylaminium-tetrachloroantimonat IV hatten wir eine bei tiefen Temperaturen zunehmende gegenseitige

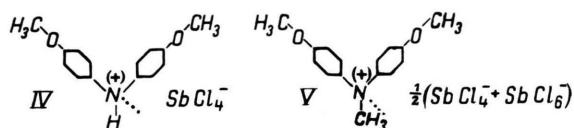
<sup>8</sup> S. z. B. A. Pacault, Ann. Chim. 1, 528 [1946]; dort auch Literaturverzeichnis.

<sup>9</sup> H. Wieland, Chem. Ber. 40, 4260 [1907]; H. Wieland u. E. Wecker, Chem. Ber. 43, 699 [1910].

<sup>10</sup> Vgl. die für UR-Spektren von M. M. Stimson, J. Amer. Chem. Soc. 74, 1805 [1952], und U. Schiedt,

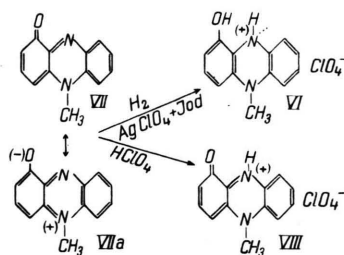
Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952], angewandte Technik. Die Messung von Absorptionsspektren im Sichtbaren und UV hat bei bekannten Substanzen gegenüber den Lösungsspektren zu Änderungen hinsichtlich Lage und Höhe der Absorptionsbanden geführt, die noch eingehend behandelt werden sollen.

Beeinflussung der Spins der ungepaarten Elektronen in Betracht gezogen. Dies schien uns aus sterischen Gründen naheliegend, da eine Annäherung der Radikalzentren benachbarter Moleküle bei IV wegen der geringen Raumerfüllung des H-Atoms



leicht möglich erscheint. Die dem Dimethoxydiphenylaminium-tetrachloroantimonat sehr ähnliche Verbindung V, die an Stelle des H-Atoms die viel mehr Raum beanspruchende Methylgruppe an Stickstoff gebunden enthält, folgt nämlich dem Curieschen Gesetz. Es blieb offen, wie man sich diese gegenseitige Spinabsättigung vorzustellen hat.

Zur weiteren Prüfung unserer Vorstellung war die Untersuchung noch anderer Radikalsalze mit möglichst einfachen Anionen erwünscht, die wie IV sterisch nicht abgeschirmte Radikalzentren enthalten. Eine in der Literatur bereits bekannte Verbindung dieser Art bot sich in dem von Kuhn und Schön<sup>11</sup> entdeckten Pyocyaniniumperchlorat VI. Seine Beziehung zu dem blauen von Wrede und Strack<sup>12</sup> aus *Bac. Pyocyaneus* isolierten Pyocyanin (VII und VIIa), und zu dessen rotem, diamagnetischen Perchlorat (VIII) sowie die Absorptionsspektren dieser Substanzen sind aus Abb. 3 ersichtlich.



Beim Vergleich der Absorptionsspektren von VII und VIII fällt die merklich langwelligere Lage der Banden des Pyocyanins VII auf. Dies ist vermutlich auf eine Beteiligung der für Pyocyanin von Friedheim und Michaelis<sup>13</sup> sowie von

Elema<sup>14</sup> zur Diskussion gestellten Phenolbetainformel VIIa an den Anregungszuständen dieser Substanz zurückzuführen<sup>15</sup>. Die starke Verschiebung gegen den kurzwelligen Bereich bei Anlagerung eines Protons unter Bildung des roten Pyocyanin-Kations wäre danach verständlich, da die Ausbildung zwitterionenartiger Grenzzustände beim Kation VIII viel weniger wahrscheinlich ist. Die Verhältnisse erinnern auffällig an den großen optischen Unterschied zwischen den gelben Nitron, das als Zwitterion zu formulieren ist<sup>16</sup>, und den daraus durch Anlagerung von Mineralsäure entstehenden farblosen Salzen, bei denen zwitterionenähnliche Grenzzustände nicht in Betracht kommen. Die langwelligste Absorptionsbande des

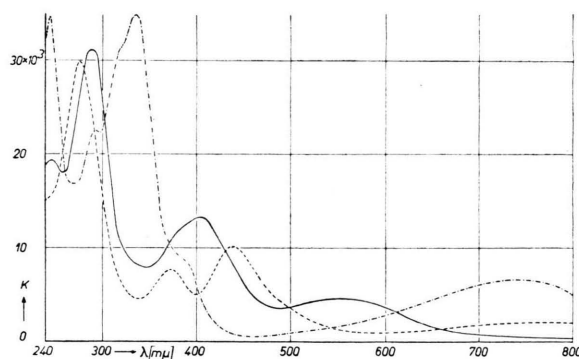


Abb. 3. Absorptionsspektren von Pyocyanin VII (---), Pyocyaniniumperchlorat VIII (—) und Pyocyaniniumperchlorat VI (····), alle in KCl gepreßt<sup>10</sup>. Ordinate:  $K = \frac{2,3}{cd} \log \frac{I_0}{I} = 2,3 F \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Einwaage}} \cdot \log \frac{I_0}{I}$  ( $F$  in  $\text{cm}^2$ , Einwaage in g), Abszisse: Wellenlänge  $\lambda$  in  $\text{m}\mu$ .

Pyocyaniniumperchlorats VI ist dagegen dem ungepaarten Elektron zuzuschreiben. Die Rotverschiebung dieser Bande gegenüber den von Tritolylamin abgeleiteten Radikalsalzen dürfte wahrscheinlich mit der größeren Anzahl von Resonanzmöglichkeiten in Zusammenhang stehen, da theoretisch beide N-Atome als Träger der positiven Ladung und des ungepaarten Elektrons in Frage kommen.

Die magnetische Untersuchung des Pyocyaniniumperchlorates bei Zimmertemperatur ergab

von W. Otting und H. Kainer dürfte der Grundzustand vorwiegend durch VII darstellbar sein.

<sup>16</sup> A. Schönberg, J. Chem. Soc. (London) 1938, 824; vgl. auch F. L. Warren, ebd. 1938, 1100. Eingehende Diskussion der Absorptionsspektren von Nitron und seinen Salzen findet sich bei R. Kuhn und H. Kainer, Z. angew. Chem. 65, 442 [1953].

<sup>11</sup> R. Kuhn, Chem. Ber. 68, 1537 [1935].

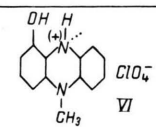
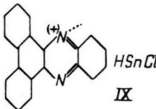
<sup>12</sup> F. Wrede u. E. Strack, Z. physiol. Chem. 140, 1 [1924].

<sup>13</sup> E. Friedheim u. L. Michaelis, J. Biol. Chem. 91, 355 [1931]; L. Michaelis, ebd. 92, 211 [1931].

<sup>14</sup> B. Elema, Rev. Trav. chim. Pays-Bas 50, 807 [1931].

<sup>15</sup> Nach ultrarotspektroskopischen Untersuchungen

in guter Übereinstimmung mit den von Katz<sup>2</sup> gefundenen Werten eine Suszeptibilität von  $\chi_m = +312 \cdot 10^5$  (etwa 38% d. Th.).

Verbindungen	Temp. in °K	$\chi_m \cdot 10^6$ gef.	$\chi_v \cdot 10^6$ gef.	$\chi_v \cdot 10^6$ theor.
 VI	295	+ 312	+ 475	1270
	265	+ 187	+ 350	1400
	200	— 65	+ 98	1860
	77	— 65	+ 98	4800
 IX	295	+ 195	+ 500	1270
	200	— 65	+ 240	1860
	77	— 230	+ 75	4800

Tab. 2. Magnetische Suszeptibilitätswerte.

Die Ergebnisse unserer magnetischen Messung an Pyocyaniniumperchlorat VI und Dibenzophenaziniumtetrachlorostannat IX bei verschiedenen Temperaturen sind in Tab. 2 aufgeführt.

Zur Darstellung von Pyocyaniniumperchlorat stand uns ein Präparat von Pyocyaninchlorid<sup>17</sup> zur Verfügung. Wir reinigten es durch wiederholtes Ausschüteln der wäßrigen Lösung mit Chloroform, wobei sich eine gelbgrün gefärbte Verunreinigung abtrennen ließ. Die wäßrige Lösung des Salzes wurde anschließend mit einem geringen Überschuß von 2*n*-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung versetzt und das tiefblaue Pyocyanin mit Chloroform aufgenommen. Nach Abtrennen und Trocknen der Chloroform-Lösung mit Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> dampfte man ab, kristallisierte das Pyocyanin aus Benzol-Benzin (60–70°C) um und wusch die abfiltrierten Kristalle zunächst mit Benzol-Benzin und dann mit Benzin aus. Der Schmelzpunkt des so erhaltenen Pyocyanins lag nur wenig unter dem von Wrede und Strack angegebenen. Die Darstellung von Pyocyaniniumperchlorat erfolgte nach Kuhn und Schön<sup>11</sup> durch Hydrierung des reinen Pyocyanins und Umsetzung des erhaltenen Dihydropyocyanins mit einer „alten“ Lösung von Jod und Silberperchlorat.

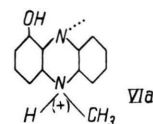
Das Dibenzophenaziniumtetrachlorostannat IX stellen wir durch Umsetzen von Dibenzophenazin mit SnCl<sub>2</sub> in starker Salzsäure her. Über den Paramagnetismus eines Dibenzophenaziniumchlorostannits hat schon Pauling<sup>5</sup> berichtet, jedoch ohne Zahlenangaben.

Außer den genannten haben wir noch zwei andere Pyocyaniniumsalze magnetisch untersucht, deren Konstitution jedoch nicht genügend gesichert werden konnte. In allen Fällen ergaben sich starke Abweichungen vom Curie-Weißschen Gesetz.

<sup>17</sup> Wir sind der Firma Hoffmann-La-Roche für die Überlassung dieses Präparates zu großem Dank verpflichtet.

<sup>18</sup> Dabei ist allerdings zu beachten, daß bei Spek-

Die einfachste Möglichkeit zur Deutung der gefundenen Temperaturabhängigkeit der Suszeptibilitäten läge in der Annahme einer Dimerisierung unter Ausbildung einer normalen kovalenten N-N-Bindung. Man könnte sich z. B. vom Pyocyaniniumperchlorat eine tautomere Form VIa vorstellen, die sich von VI nur durch den Sitz eines H-Atoms unterscheidet und die einem Ammoniumsalz mit „2-wertigem“ Stickstoff im gleichen Molekül entspricht.



Eine solche Dimerisierung im kristallisierten Zustand erscheint uns aber aus sterischen und kristalchemischen Gründen sehr unwahrscheinlich. Dies wurde auch durch Versuche mit Stuart-Kalotten bestätigt. Ebenso spricht auch die nahezu vollständige Identität des Absorptionsspektrums bei Zimmertemperatur und bei –190°C gegen die Bildung einer neuen Hauptvalenz<sup>10,18</sup> (Abb. 4).

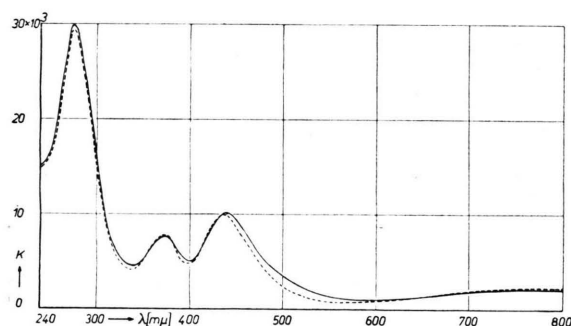


Abb. 4. Absorptionsspektrum von Pyocyaniniumperchlorat in KCl gepreßt (—) bei 22°C; (---) bei –190°C. Ordinate:

$$K = \frac{2,3}{cd} \log \frac{I_0}{I} = 2,3 F \frac{\text{Mol.-Gew.}}{\text{Einwaage}} \cdot \log \frac{I_0}{I} \quad (F \text{ in cm}^2, \text{ Einwaage in g, Abszisse: Wellenlänge } \lambda \text{ in } \mu\text{u.})$$

Auch beim Dibenzophenaziniumtetrachlorostannat bleibt die Lage der Absorptionsbanden, insbesondere der langwelligsten, bei tiefen Temperaturen erhalten.

Die effektiven magnetischen Momente der Radikalsalze der Tab. 2 sind in Abb. 5 als Funktion der

tren, die an in KCl gepreßten Substanzen gemessen sind, die Bestimmung der Höhe der Absorptionsbanden wegen der störenden Lichtstreuung nur viel weniger genau ist als bei Lösungsspektren.



abs. Temperatur aufgetragen. Die Kurven der Abb. 5 unterscheiden sich in auffälliger Weise von den früher für die vom Dimethoxydiphenylamin abgeleiteten Radikalsalze gefundenen  $\mu_{\text{eff}}/T$ -Kurven; der Verlauf derselben ist aber auch untereinander verschieden. Während sich die für IX gefundene Temperaturfunktion des magnetischen

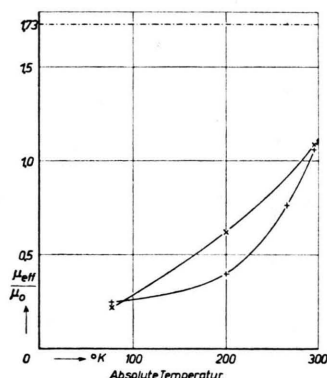


Abb. 5. Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes von Pyocyaniniumperchlorat VI (+ - +) und Dibenzophenaziniumtetrachlorostannit IX (x - x). Ordinate:  $\mu_{\text{eff}}/\mu_0 = 2,84 \sqrt{\chi_p T}$ . Abszisse: Temperatur  $T$  in °K.

Moments zwanglos auf  $\mu_{\text{eff}}=0$  für  $T=0$  extrapolieren läßt, ist dies beim Pyocyaniniumperchlorat nicht ohne weiteres möglich. Wenn die durch den Kurvenverlauf nahegelegte Extrapolation hier erlaubt ist, scheint sich auch bei tiefsten Temperaturen ein restlicher Paramagnetismus zu ergeben.

Eine Erklärung der Temperaturabhängigkeit der magnetischen Suszeptibilität durch Annahme

eines Bahnmomentes erscheint hier wegen des verschiedenartigen Verlaufes der  $\mu_{\text{eff}}/T$ -Kurven noch schwerer verständlich als beim Dimethoxydiphenylaminiumtetrachloroantimonat; bei der geringen Symmetrie der Moleküle ist ein solches auch theoretisch nicht zu erwarten.

Eine endgültige Deutung der experimentell gefundenen  $\mu_{\text{eff}}/T$ -Kurven ist auf Grund des vorhandenen Materials noch nicht möglich. Nach Michaelis und Pauling<sup>5</sup> sind die Pyocyaninium- und Phenazinium-Salze als Semichinone aufzufassen. Bei der Untersuchung einer anderen semichinonartigen Verbindung, Wursters Blau-Perchlorat, mit einer Elektronenresonanzapparatur, wurde qualitativ eine Abnahme des Paramagnetismus unterhalb etwa 200°K festgestellt<sup>19</sup>. Es liegt daher die Vermutung nahe, daß auch andere semichinonartige Radikalsalze eine anomale Temperaturabhängigkeit der paramagnetischen Suszeptibilität aufweisen, die auf ein Gleichgewicht zwischen einem energiereicheren, bei höherer Temperatur bevorzugten paramagnetischen und einem energieärmeren, bei tiefen Temperaturen bevorzugten diamagnetischen Molekülzustand zurückzuführen ist.

Wir danken Herrn Professor Richard Kuhn für sein Interesse an dieser Arbeit und für ihre stete Förderung. Bei der Durchführung der magnetischen und optischen Messungen haben uns die Herren A. Ueberle und F. Leible in dankenswerter Weise unterstützt.

<sup>19</sup> T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend u. S. I. Weißmann, J. Phys. Chem. **57**, 504 [1953].