

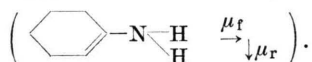
Dielektrische Relaxationsuntersuchung über die Beweglichkeit der NH₂-Gruppe und ihrer Beeinflussung durch weitere Substituenten am Benzol

Von ERICH FISCHER und MÜBECEL ERGUN *

Aus dem Institut für Allgemeine Physik der Universität Ankara
(Z. Naturforsch. 12 a, 241—247 [1957]; eingegangen am 22. Dezember 1956)

Durch Messung der effektiven dielektrischen Relaxationszeit $\tau(\text{eff})$ wurde der Einfluß weiterer Substituenten auf die Beweglichkeit der am Benzol substituierten NH₂-Gruppe untersucht. Dabei zeigte Substitution einer zweiten NH₂-Gruppe nur im Falle der *m*-Stellung einen gewissen beweglichkeits-hemmenden Einfluß. Substitution von ein oder zwei CH₃-Gruppen blieb ohne deutlich erkennbare Einwirkung. Dagegen schränkt Substitution von —Cl in *o*-Stellung und stärker noch die Besetzung der beiden *o*-Stellungen durch —Cl und —Br die Beweglichkeit der NH₂-Gruppe ein. Substitution von CH₃ in der NH₂-Gruppe selbst (zu N-Methyl- und Dimethylanilin) führt zu $\tau(\text{eff})$ -Werten, die im Unterschied zu Anilin eine Eigenbeweglichkeit der Gruppe kaum noch erkennen lassen. In diesen Molekülen zeigt sich damit erhebliche Verstärkung der Mesomerie gegenüber Anilin und Wirkung in Richtung auf eine ebene Struktur der Gruppen —NHCH₃ und —N(CH₃)₂.

Unter den Benzolderivaten mit gewinkelten polaren Gruppen weist Anilin (in verdünnter Lösung in einem unpolaren Lösungsmittel) eine besonders kleine effektive dielektrische Relaxationszeit auf¹. Das erklärt sich dadurch, daß vom Gesamtmoment des Moleküls nur eine (kleinere) Komponente μ_t (in Richtung der Bindung C_{ar}—N) mit dem Molekül starr verbunden ist, während die dazu senkrechte (größere) Momentkomponente μ_r unabhängig von der Bewegung des Molekülgerüsts sich drehen bzw. umklappen kann



Weiterhin ist bereits ein Fall einer Beeinflussung dieser Eigenbeweglichkeit der Gruppe durch einen weiteren Substituenten beobachtet worden².

Im folgenden wurde eine mehr systematische Untersuchung dieser Beeinflussungsmöglichkeit der NH₂-Gruppenbeweglichkeit durchgeführt, und zwar unter Anwendung von —CH₃, —NH₂, —Cl und —Br als weitere zu —NH₂ am Benzolring hinzutretende Substituenten. Die Beispiele von Substitution mit —CH₃ wurden nicht auf diejenigen am Benzolring beschränkt; es schien auch interessant zu sehen, wie Beweglichkeit und Momentwinkelung sich beim Übergang von —NH₂ zu —NHCH₃ und —N(CH₃)₂ verhalten.

* Ergebnisse der Ende 1955 abgeschlossenen Diplomarbeit von Frl. M. ERGUN. Eine kurze Mitteilung erfolgte als Vortrag von E. FISCHER auf dem intern. Kongreß für Reine u. Angew. Chemie, Zürich 1955.

I. Zur Durchführung und Auswertung der Messungen

Die effektive dielektrische Relaxationszeit $\tau(\text{eff})$ der verdünnt gelösten Dipolmoleküle wurde wie früher^{1, 2} aus dem dielektrischen Verlust im m-Wellengebiet ($\nu = 63,44$ MHz) bei 25° C ermittelt, indem man mittels einer an dem Flüssigkeitskondensator angesetzten Kapillare die Ausdehnung infolge der Verlustwärme bestimmte. Bezeichnet man bei vorgegebener Hochfrequenzspannung mit Δs die Erhöhung der Steiggeschwindigkeit des Meniskus für eine Lösung der Konzentration c gegenüber dem Fall des reinen Lösungsmittels, so ist Δs proportional $c \cdot \mu^2 \cdot \tau(\text{eff})$; das bedeutet einen linearen Anstieg mit c unter der Voraussetzung, daß bei kleinen Konzentrationen noch keine Assoziation der Dipolmoleküle erfolgt. Im Falle bereits beginnender Assoziation wird der Anstieg Δs mit c stärker als linear [durch Zunahme von $\tau(\text{eff})$, evtl. auch von μ^2 mit c], und es war dann der Anfangsanstieg $\Delta s/c$ bei hinreichend kleinen Konzentrationen zugrunde zu legen. Der Vergleich mit einer Messung $\Delta s/c$ für Chlorbenzol ($\mu = 1,56$ D) und die Bezugnahme auf die für dieses Molekül bereits bestimmten $\tau(\text{eff})$ -Werte ($1,03 \cdot 10^{-11}$ sec in Benzol, $1,26 \cdot 10^{-11}$ sec in CCl₄ bei 25° C) erlaubte es, für jedes Molekül mit bekanntem Moment μ in einfacher Weise seine Re-

¹ E. FISCHER, Z. Naturforsch. 9 a, 904 [1954].

² E. FISCHER, Z. Naturforsch. 9 a, 909 [1954]; Comm. Fac. Sci. Univ. Ankara VI, 193 [1954].



laxationszeit $\tau(\text{eff})$ zu erhalten. Dabei wurden für die Momente die Resultate eigener Messungen verwandt, wobei sich bei Vorliegen von Literaturdaten Übereinstimmung innerhalb der Fehlergrenzen ergab. Die Dipolsubstanzen wurden als Präparate der Firmen Merck, Fluka, Dr. Schuchardt, British Drughouses in der reinsten erhältlichen Qualität bezogen und in üblicher Weise weiter gereinigt (Destillation z. Tl. unter vermindertem Druck, Umkristallisieren).

Um aus dem gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Wert eines Moleküls eine Aussage über die Beweglichkeit seiner substituierten Gruppe zu erhalten, ist auf die Zusammensetzung von $\tau(\text{eff})$ aus Einzelrelaxationszeiten zurückzugreifen. Ist im Falle einer beweglichen Gruppe (oder zweier gleicher) die Aufteilung des Gesamtmoments μ des Moleküls in molekül-feste und bewegliche Komponente in der Form $\mu^2 = \mu_F^2 + \mu_r^2$ (oder $\mu^2 = \mu_F^2 + 2\mu_r^2$) gegeben, so ist³

$$\tau(\text{eff}) = \frac{\mu_F^2}{\mu^2} \tau_F + (2) \frac{\mu_r^2}{\mu^2} \tau_r, \quad \frac{2}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_g}. \quad (1)$$

Dabei ist τ_F die Relaxationszeit für die Drehbewegung von μ_F , welche das ganze Molekül erfaßt, und τ_g die Relaxationszeit für Drehung von μ_r um seine zu μ_r senkrechte Drehachse. Ist die Gruppe und damit μ_r frei drehbar, so ist wegen des im Vergleich zum ganzen Molekül kleineren Volumens dieser Gruppe $\tau_g < \tau_F$ und damit auch $\tau_r < \tau_F$. Erkennbar wird dies dadurch, daß nach Formel (1) $\tau(\text{eff})$ kleiner wird als die Relaxationszeit $\tau_{\text{starr}} \approx \tau_F$, die für den Fall zu erwarten wäre, daß die Momente im Molekül vollständig starr festliegen. Wenn neben der Aufteilung des Gesamtmoments auch der für das starre Molekül zu erwartende Wert τ_{starr} bekannt ist oder sich genügend genau berechnen läßt, so kann, falls $\tau(\text{eff})$ merklich kleiner als τ_{starr} ist, die für die Gruppenbeweglichkeit maßgebende Größe τ_g aus der Beziehung (1) ausgerechnet werden.

Für die Aufteilung des Moments $\mu = 1,52$ D der NH_2 -Gruppe am Benzol (Anilin) in die Komponenten μ_f , μ_r konnte ein Momentwinkel von $\alpha = 60^\circ$ ($\mu_f = 0,76$ D, $\mu_r = 1,33$ D) zugrunde gelegt werden¹. Tritt als zweiter Substituent eine NH_2 -Gruppe oder noch ein bzw. mehrere der ungewinkelten Substituenten $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$, $-\text{Br}$ am Benzolring hinzu, so hat man bei der Momentaufteilung noch eine oder mehrere weitere feste Komponenten μ_f zu berücksichtigen

(0,37; 1,56; 1,53 D für $-\text{CH}_3$, $-\text{Cl}$ und $-\text{Br}$), und sämtliche μ_r -Komponenten addieren sich vektoriell zur gesamten mit dem Molekül starr gekoppelten Komponente μ_F . Damit wird auch für diese Moleküle die Aufteilung von μ in der Form $\mu^2 = \mu_F^2 + \mu_r^2$ bzw. $\mu^2 = \mu_F^2 + 2\mu_r^2$ (bei 2NH_2 -Gruppen) festgelegt.

Zur Berechnung von τ_F wurde wie in früheren Arbeiten^{1,2} die Form eines jeden Moleküls durch ein Ellipsoid mit den Halbachsen a, b, c angenähert (in Å in Spalte 2, 3, 4 der Tab. 1), womit sich Formfaktoren f_a, f_b, f_c für die Momentkomponenten in den Achsenrichtungen ergeben^{4,5}. τ_F für ein Moment in Richtung der Achse a ist dann proportional $f_a \cdot abc$, für ein Moment senkrecht dazu proportional $f_{bc} \cdot abc$ (dabei wurde für f_{bc} ein Mittelwert der sich wenig unterscheidenden Werte f_b, f_c genommen). Die absoluten Werte τ_{F1}, τ_{F2} (in 10^{-11} sec, Spalte 6, 7 der Tab. 1) für Momente in Richtung a und senkrecht dazu ergeben sich nach der Formel

$$\tau_F = \frac{4\pi\eta abc}{kT} f_{a,bc} f_\eta.$$

Sie sind für das Lösungsmittel CCl_4 (25°C) mit $\eta = 0,905 \cdot 10^{-2}$ angegeben. f_η bedeutet das Verhältnis von innerer (η_{mikro}) und makroskopischer (η) Viskosität; es hängt von dem Verhältnis der Molekülvolumina der Dipol- und der Lösungsmittel-Moleküle ab und ist durch eine umfangreiche Reihe von Meßdaten empirisch gegeben^{1,2}. Die Spalten 8 und 9 der Tab. 1 geben die Aufteilung des Quadrats des Gesamtmoments (μ^2) in den mit dem Molekül starr verbundenen Anteil μ_F^2/μ^2 und den möglicherweise beweglichen Anteil μ_r^2/μ^2 (bzw. $2\mu_r^2/\mu^2$). Für den Fall, daß auch dieser letzte Anteil starr mit dem Molekül verbunden wäre, würde die in Spalte 10 angegebene Relaxationszeit τ_{starr} als Meßergebnis $\tau(\text{eff})$ zu erwarten sein.

Diesen für die starren Moleküle zu erwartenden Werten τ_{starr} sind nun in Spalte 11 die gemessenen Werte $\tau(\text{eff})$ gegenübergestellt. — Soweit sie für Benzol (25°C) als Lösungsmittel gemessen wurden, sind sie mit dem Faktor 1,24 (Verhältnis der τ -Werte von Chlorbenzol in CCl_4 und Benzol), der sich auch in allen anderen untersuchten Beispielen bestätigte, auf das Lösungsmittel CCl_4 (25°C) umgerechnet. — Wenn die gemessenen Werte $\tau(\text{eff})$ merklich kleiner als τ_{starr} sind, ist das ein Anzeichen

³ A. BUDÓ, Phys. Z. **39**, 706 [1938].

⁴ E. PERRIN, J. Phys. Radium (7) **5**, 497 [1934].

⁵ A. BUDÓ, E. FISCHER u. S. MIYAMOTO, Phys. Z. **40**, 337 [1939].

| Molekül | <i>a</i> | <i>b</i> | <i>c</i> | f_η | τ_{F1} | τ_{F2} | μ_F^2/μ^2 | (2) μ_r^2/μ^2 | τ_{starr} | τ (eff) | τ_r | τ_g |
|--------------------------------|----------|----------|----------|----------|-------------|-------------|-----------------|---------------------|----------------|--------------|-----------|----------|
| Anilin | 3,6 | 3,0 | 1,21 | 0,183 | 1,08 | 0,93 | 0,25 | 0,75 | 0,97 | 0,35 | < 0,27 | < 0,2 |
| <i>p</i> -Phenylendiamin | 4,1 | 3,1 | 1,16 | 0,195 | 1,48 | 1,18 | 0 | 2 · 0,5 | 1,18 | < 0,3 | < 0,3 | < 0,2 |
| <i>o</i> -Phenylendiamin | 3,6 | 3,2 | 1,27 | 0,181 | 1,16 | 1,03 | 0,5 | 2 · 0,25 | 1,10 | 0,70 | 0,3 | < 0,2 |
| <i>m</i> -Phenylendiamin | 3,9 | 3,2 | 1,18 | 0,190 | 1,39 | 1,16 | 0,12 | 2 · 0,44 | 1,19 | 0,56 | 0,48 | 0,30 |
| <i>p</i> -Toluidin | 4,1 | 3,1 | 1,20 | 0,200 | 1,54 | 1,25 | 0,08 | 0,92 | 1,27 | 0,25 | < 0,2 | < 0,2 |
| <i>o</i> -Toluidin | 3,6 | 3,2 | 1,33 | 0,186 | 1,19 | 1,06 | 0,4 | 0,6 | 1,12 | 0,57 | 0,2 | < 0,2 |
| <i>m</i> -Toluidin | 3,9 | 3,2 | 1,23 | 0,194 | 1,41 | 1,18 | 0,2 | 0,8 | 1,22 | 0,61 | 0,41 | 0,24 |
| 2,6-Dimethylanilin | 3,6 | 4,2 | 1,19 | 0,201 | 1,65 | 1,70 | 0,38 | 0,62 | 1,69 | 0,75 | 0,20 | < 0,2 |
| 2,4-Dimethylanilin | 4,1 | 3,6 | 1,22 | 0,196 | 1,74 | 1,57 | 0,2 | 0,8 | 1,53 | 0,73 | 0,48 | 0,28 |
| 2,3-Dimethylanilin | 3,6 | 3,6 | 1,39 | 0,180 | 1,58 | 1,49 | 0,2 | 0,8 | 1,47 | 0,61 | 0,36 | 0,2 |
| 2,5-Dimethylanilin | 3,6 | 4,2 | 1,19 | 0,201 | 1,65 | 1,70 | 0,25 | 0,75 | 1,69 | 0,70 | 0,40 | 0,23 |
| <i>o</i> -Tolidin | | | | | 5,5 | 5,5 | ≈ 0,1 | ≈ 2 · 0,45 | 5,5 | 0,63 | | < 0,2 |
| <i>p</i> -Chloranilin | 4,3 | 3,0 | 1,22 | 0,200 | 1,63 | 1,26 | 0,79 | 0,21 | 1,56 | 1,38 | | |
| <i>m</i> -Chloranilin | 4,1 | 3,1 | 1,24 | 0,190 | 1,49 | 1,20 | 0,76 | 0,24 | 1,43 | 1,40 | | |
| <i>o</i> -Chloranilin | 3,9 | 3,9 | 1,31 | 0,185 | 1,31 | 1,11 | 0,51/0,42 | 0,49/0,58 | 1,23 | 0,91 | 0,49/0,61 | 0,3/0,4 |
| 2,5-Dichloranilin | 3,6 | 4,2 | 1,23 | 0,210 | 1,74 | 1,79 | 0,37 | 0,63 | 1,76 | 1,09 | 0,70 | 0,44 |
| 2,4,6-Trichloranilin | 4,4 | 4,2 | 1,16 | 0,220 | 2,51 | 2,35 | 0,39 | 0,61 | 2,44 | 2,20 | | |
| 2,4,6-Tribromanilin | 4,6 | 4,4 | 1,27 | 0,241 | 3,30 | 3,00 | 0,43 | 0,57 | 3,15 | 3,21 | | |
| N-Methylanilin | 4,3 | 3,1 | 1,16 | 0,206 | 1,72 | 1,30 | | | 1,41—1,72 | 1,40 | | |
| N-Dimethylanilin | 4,3 | 3,1 | 1,35 | 0,211 | 1,85 | 1,44 | | | 1,56—1,85 | 1,70 | | |
| Dimethyl- <i>p</i> -toluidin | 4,8 | 3,1 | 1,39 | 0,234 | 2,53 | 1,90 | | | 2,53 | 2,5 | | |
| Dimethyl- <i>m</i> -toluidin | 4,4 | 3,3 | 1,42 | 0,222 | 2,18 | 1,74 | | | 1,92—2,18 | 1,75 | | |
| <i>p</i> -Dimethylamino-Anilin | 4,8 | 3,1 | 1,32 | 0,227 | 2,43 | 1,74 | 0,15 | 0,85 | 1,84 | 0,68 | 0,38 | 0,2 |

Tab. 1. Werte τ in 10^{-11} sec.

einer Eigenbeweglichkeit der Gruppe. Durch Bildung der Differenz $\tau(\text{eff}) - (\mu_F^2/\mu^2) \tau_F$ erhält man einen Wert τ_r (Spalte 12), der kleiner als τ_{starr} bzw. τ_F ist. Schließlich ergibt sich aus

$$\frac{2}{\tau_r} = \frac{1}{\tau_F} + \frac{1}{\tau_g}$$

als Endresultat in Spalte 13 die Relaxationszeit τ_g , welche die rotatorische Eigenbeweglichkeit der Gruppe kennzeichnet.

II. Diskussion der Ergebnisse

An den Endergebnissen der Tabelle sieht man, daß für die meisten der untersuchten Moleküle die gemessenen Werte $\tau(\text{eff})$ beträchtlich kleiner sind als die für starre Moleküle zu erwartenden Werte τ_{starr} . Für die Umorientierung der Momentkomponente μ_r der NH_2 -Gruppe folgen daraus in vielen Fällen Werte $\tau_g < 0,2 \cdot 10^{-11}$ sec. Das entspricht dem früher erhaltenen Resultat für Anilin¹, das zum Vergleich am Beginn der Tab. 1 mit aufgeführt ist. Darüber hinaus lassen sich in den verschiedenen Gruppen von Beispielen Besonderheiten erkennen, die im einzelnen zu diskutieren sind.

1. Substitution einer zweiten NH_2 -Gruppe



Die Phenylendiamin-Moleküle (mit *p*-, *o*- und *m*-Stellung der beiden NH_2 -Gruppen) wurden im Lösungsmittel Benzol untersucht, weil sie sich darin besser lösen als in CCl_4 . Durch Multiplikation der hierfür gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Werte mit dem Faktor 1,24 ergeben sich die in der Tabelle einheitlich für das Lösungsmittel CCl_4 angegebenen Werte. Die Messung an *p*-Phenylendiamin erforderte wegen der kleinen Lösungskonzentrationen (nur bis zu 0,25 mol-proz. löslich) besondere Sorgfalt und bestätigte das bereits früher erhaltene Ergebnis⁶, daß in diesem Molekül ebenso wie in Anilin eine große Eigenbeweglichkeit der NH_2 -Gruppen vorliegt. Von den beiden anderen erstmalig untersuchten Molekülen ist für *o*-Phenylendiamin bemerkenswert, daß die Nachbarstellung der beiden NH_2 -Gruppen offenbar die Beweglichkeit ihrer μ_r -Momente nicht unwesentlich beeinträchtigt, da eine Vergrößerung von τ_g gegenüber Anilin und *p*-Phenylendiamin nicht erkennbar ist. Dagegen ergibt sich für die *m*-Stellung

ein etwas größerer τ_g -Wert, was eine gegenseitige Beeinflussung der Gruppen im Sinne einer Einschränkung ihrer Beweglichkeit andeutet. Das würde den Beobachtungen^{2,7} an Dimethoxybenzolen und Anisidinen entsprechen, bei denen man im Falle der *m*-Stellung zweier OCH_3 -Gruppen bzw. je einer NH_2 - und OCH_3 -Gruppe eine Einschränkung von deren Eigenbeweglichkeit bemerkte. Ein solcher Effekt kann nur als Folge mesomerer Wechselwirkung erklärt werden.

2. Substitution von ein oder zwei CH_3 -Gruppen



Die Moleküle, welche eine einzige CH_3 -Gruppe als weiteren (ungewinkelten) Substituenten am Benzolring neben der NH_2 -Gruppe aufweisen (Toluidine), wurden in CCl_4 als Lösungsmittel bis zu so kleinen Konzentrationen gemessen, daß ein Einfluß von Assoziation auf das Ergebnis ausgeschaltet war. Die Ergebnisse sind damit genauer als ältere Messungen⁶ in Benzol, welche trotzdem den Effekt $\tau(\text{eff}) < \tau_{\text{starr}}$ bereits deutlich erkennen ließen. Nach Aussage der τ_g -Werte ergibt sich, daß die Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe durch eine weitere CH_3 -Substitution nicht wesentlich beeinflusst wird. (Der etwas höhere Wert für die *m*-Stellung muß noch als an der Fehlergrenze der Auswertung liegend angesehen werden, wenn auch eine Analogie zu dem Ergebnis für *m*-Phenylendiamin naheliegt.) Dieser Befund ist noch insofern von Bedeutung, als die Bestimmung des Momentwinkels $\alpha = 60^\circ$ der NH_2 -Gruppe^{1,2} sich darauf stützte, daß die CH_3 -Gruppe in *p*-Stellung die Momentverteilung in der gegenüberliegenden NH_2 -Gruppe nicht wesentlich beeinflusst.

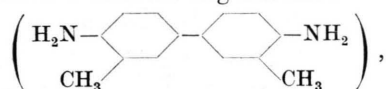
Weiterhin wurden vier isomere Moleküle untersucht, welche zwei CH_3 -Gruppen als Substituenten am Benzolring neben der NH_2 -Gruppe aufweisen (Dimethylaniline). Für die Verbindungen 2,3 und 2,5, für welche Momentdaten in der Tabelle des neuen LANDOLT-BÖRNSTEIN fehlen, wurden die Werte $\mu = 1,47$ und $1,44$ D bestimmt. Bei der Auswertung der $\tau(\text{eff})$ -Messungen wurde als beweglicher Anteil μ_r^2 an μ^2 (gemessen) der Wert $\mu_r^2 = 1,33^2$ angenommen. Da die geringen beobachteten Abweichungen der gemessenen Momente von den nach der Vektoraddition berechneten in Richtung einer Momentverringern gehen, wird bei diesem Verfahren

⁶ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **4a**, 707 [1949].

⁷ A. HASE, Z. Naturforschg. **8a**, 695 [1953].

die Abweichung als eine Verringerung von μ_F angesehen, und damit lassen wir eine Unsicherheit bez. der Momentverteilung sich in Richtung auf eine Erhöhung der τ_g -Werte auswirken. Wie Tab. 1 zeigt, bleiben die τ_g -Werte trotzdem in der Größenordnung $0,2 \cdot 10^{-11}$ wie bei Anilin und den Toluidinen, d. h. auch bei Substitution zweier CH₃-Gruppen ist ein wesentlicher Einfluß auf die Beweglichkeit der Momentkomponente μ_r der NH₂-Gruppe nicht erkennbar. Das ist besonders bemerkenswert für das Molekül 2,6-Dimethylanilin, in welchem die beiden CH₃-Gruppen die benachbarten *o*-Stellungen in bezug auf die Aminogruppe einnehmen.

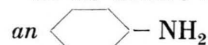
Diesen Meßreihen wurde noch die Untersuchung des Moleküls *o*-Toluidin angeschlossen



weil es sich von dem früher bereits untersuchten Benzidin⁶ nur durch zwei zusätzliche CH₃-Gruppen unterscheidet. Lösungsmittel war Benzol, und das bisher nicht bekannte Moment ergab sich zu $\mu = 1,52$ D. Aus dem gemessenen Wert $0,51 \cdot 10^{-11}$ folgt die in der Tabelle für das Lösungsmittel CCl₄ geltende Angabe $\tau(\text{eff}) = 0,63 \cdot 10^{-11}$ sec. Als Vergleichswert τ_{starr} zieht man in diesem Falle an Stelle einer Abschätzung besser einen von HASE⁷ gemessenen Wert für das Molekül *m*, *m'*-Ditoly her (s. Formel für *o*-Toluidin ohne die NH₂-Gruppen). Dieses hat ein Moment $\mu = 0,50$ D, und es wurde $\tau(\text{eff}) = 5,5 \cdot 10^{-11}$ sec in CCl₄ gemessen. Wegen der *p*-Stellung der NH₂-Gruppen im *o*-Toluidin-Molekül heben sich deren Momentkomponenten μ_t auf, und es bleibt von ihnen nur der bewegliche Anteil $2\mu_r^2/\mu^2$ am Gesamtmomentquadrat μ^2 übrig. Dazu kommt ein Anteil vom Moment der CH₃-Gruppen, welcher mit der Relaxationszeit $5,5 \cdot 10^{-11}$ in den $\tau(\text{eff})$ -Wert von *o*-Toluidin eingeht. Dem Moment $0,5$ D von *m*, *m'*-Ditoly entsprechend sollte er etwa $0,5^2/\mu^2$ betragen. Nun ist aber $\mu^2 = 1,52^2 = 2,31 < 0,5^2 + 2\mu_r^2$, wenn man $\mu_r = 1,33$ setzt ($0,5^2 + 1,33^2 \cdot 2 = 3,71$), d. h. die Momentverteilung in der NH₂-Gruppe ist am Diphenyl offenbar gegenüber den Verhältnissen beim Benzol geändert infolge einer mesomeren Wechselwirkung der beiden Ringe. Als derjenige Anteil am Gesamtmomentquadrat, welcher mit $\tau = 5,5 \cdot 10^{-11}$ eingeht, kommt maximal $0,5^2 = 0,25$ von $\mu^2 = 2,31$ in Frage, also $\mu_F^2/\mu^2 \approx 0,11$, als minimaler Anteil $0,25/3,71 \approx 0,07$. Für beide Annahmen folgt, wenn man aus $\tau(\text{eff}) = 0,63 \cdot 10^{-11}$ nach (1) τ_r und dar-

aus τ_g ausrechnet, $\tau_g < 0,2 \cdot 10^{-11}$ sec. Die Beweglichkeit der beiden in *p*, *p'*-Stellung am Diphenyl befindlichen NH₂-Gruppen bleibt also auch im *o*-Toluidin-Molekül von gleicher Größenordnung wie für den Fall der Substitution am Benzol (Beispiel Anilin), obwohl die Ladungs- und Momentverteilung in den Phenylringen des Diphenyls gegenüber derjenigen in Benzol verändert sein dürfte. Dies Ergebnis stimmt mit dem früheren Resultat an Benzidin⁶ überein, woraus wiederum folgt, daß die gegenüber Benzidin im *o*-Toluidin hinzukommenden zwei CH₃-Gruppen auf die Beweglichkeit der benachbarten NH₂-Gruppen ohne wesentlichen Einfluß sind.

3. -Cl und -Br als weitere Substituenten



Bei den Molekülen mit -Cl als einzigem weiteren Substituenten (Chloraniline) zeigen die Dipolmomente bereits merkliche Abweichungen gegen die Momente, die man durch vektorielle Addition der angenommenen Teilmomente und mit einem Momentwinkel $\alpha = 60^\circ$ für die NH₂-Gruppe berechnet. Das deutet auf eine gegenseitige Beeinflussung von Cl und NH₂ hin, bei welcher auch der Winkel α verkleinert wird infolge stärkerer Beteiligung der einsamen Elektronen der NH₂-Gruppe an der Ringkonjugation (die gemessenen Momente sind größer als die berechneten für die *p*- und *m*-Stellung). Sowohl durch diesen Effekt als auch dadurch, daß die durch Substitution von -Cl und -NH₂ entstehender Momente entgegengesetzte Richtungen in bezug auf den Benzolring haben, überwiegt die feste Komponente μ_F stark gegenüber μ_r bei den Beispielen mit *p*- und *m*-Substitution von -Cl, und daher kann sich eine etwa noch verbleibende Beweglichkeit von μ_r bei diesen Molekülen in $\tau(\text{eff})$ nur geringfügig auswirken. Es liegen daher die gemessenen Werte sehr nahe den für starre Moleküle berechneten Werten τ_{starr} . Wegen der geringen Differenz $\tau_{\text{starr}} - \tau(\text{eff})$ ist hier eine Auswertung von τ_g nicht möglich, zumal *p*- und *m*-Chloranilin auch Assoziation zeigten und die $\tau(\text{eff})$ -Werte sich daher nicht mit derselben Genauigkeit messen ließen wie z. B. für *o*-Chloranilin, das keine merkliche Assoziation zeigte. Für *o*-Chloranilin ist dagegen $\tau(\text{eff})$ noch deutlich kleiner als τ_{starr} , weil der Anteil μ_r^2 an μ^2 beträchtlich ist. Zur Auswertung von τ_g wurde der Anteil $\mu_r^2 = 1,33^2$ sowohl zu $\mu^2(\text{gemessen}) = 1,75^2$ als auch zu $\mu(\text{berechnet}) = 1,92^2$ in Beziehung gesetzt, um die Feh-

lergrenze der Auswertung von τ_g aufzuzeigen. Es ergeben sich die Werte $\tau_g = 0,40$ bzw. $0,30 \cdot 10^{-11}$, welche jedenfalls gegenüber dem bei Anilin gefundenen Wert von max. $0,2 \cdot 10^{-11}$ erhöht sind. Durch den benachbarten Substituenten $-\text{Cl}$ tritt also eine Einschränkung der Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe ein.

Es wurden noch Moleküle untersucht, bei denen eine zweifache Substitution von $-\text{Cl}$ und eine dreifache von $-\text{Cl}$ und $-\text{Br}$ derart vorgenommen ist, daß die Momente dieser Substituenten sich aufheben sollten, wenn sie untereinander und mit $-\text{NH}_2$ keine Wechselwirkung ausübten. Damit bleibt die Aufteilung von μ^2 im wesentlichen wie bei Anilin und somit der Einfluß der Eigenbeweglichkeit von μ_r im $\tau(\text{eff})$ -Wert deutlich erkennbar, wenn auch die Aufteilung nach Aussage der gemessenen Momente etwas abweicht. Wir nehmen zur Berechnung von τ_{starr} und zur Auswertung von τ_g für 2,5-Dichloranilin $\mu_r^2 = 1,33^2$ an, da in diesem Fall die Abweichung des gemessenen Moments 1,68 D vom Werte 1,52 D (Anilin) zunächst einer Änderung von μ_F zuzuschreiben sein dürfte. Dann erhält man $\tau_g = 0,44 \cdot 10^{-11}$, was nahe dem τ_g -Wert für *o*-Chloranilin liegt und ebenso wie dort eine gewisse Einschränkung der Beweglichkeit der NH_2 -Gruppe durch den benachbarten Substituenten $-\text{Cl}$ bedeutet. Für 2,4,6-Trichloranilin ist $\tau(\text{eff})$ nur wenig kleiner als τ_{starr} , d. h., die zwischen zwei *o*-ständigen Substituenten $-\text{Cl}$ eingeschlossene NH_2 -Gruppe ist in ihrer Beweglichkeit weitgehend eingeschränkt. Bei 2,4,6-Tribromanilin ist dieser Effekt wegen der räumlichen Ausdehnung der Br-Atome, welche das Wirksamwerden von H-Brückenbindung zwischen $-\text{NH}_2$ und $-\text{Br}$ noch wahrscheinlicher macht als im Falle der $-\text{Cl}$ -Substituenten, so stark, daß innerhalb der Fehlergrenzen $\tau(\text{eff})$ gleich τ_{starr} ist.

4. Substitution von $-\text{CH}_3$ in der Aminogruppe



Besonders aufschlußreich war die Untersuchung der $-\text{CH}_3$ -Substitution in der Aminogruppe selbst. Die gemessenen $\tau(\text{eff})$ -Werte liegen nämlich nahe den für starre Moleküle zu erwartenden Werten τ_{starr} . Demgegenüber lassen sich die $\tau(\text{eff})$ -Werte abschätzen, welche zu erwarten wären, wenn die Gruppen $-\text{NHCH}_3$ (N-Methylanilin) und $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ (N-Dimethylanilin und die Dimethyltoluidine) denselben Momentwinkel $\alpha = 60^\circ$ und dieselbe Freiheit

der Beweglichkeit wie $-\text{NH}_2$ in Anilin hätten. Entsprechend den Volumina der Gruppen wäre τ_g mit $0,3 \cdot 10^{-11}$ für $-\text{NHCH}_3$ und mit $0,5 \cdot 10^{-11}$ für $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ anzusetzen, und damit erhielt man aus den Daten (τ_F) der Tabelle die τ_r -Werte und daraus (mit der entsprechend angenommenen Momentverteilung) die unter dieser Voraussetzung zu erwartenden $\tau(\text{eff})$ -Werte. Es folgen so $\tau(\text{eff}) = 0,81 \cdot 10^{-11}$ für N-Methylanilin und 1,0 bis $1,1 \cdot 10^{-11}$ für die anderen drei Moleküle. Dem stehen die erheblich größeren gemessenen Werte 1,40; 1,70; 2,5; 1,75 ($\cdot 10^{-11}$) gegenüber. Durch die Substitution von $-\text{CH}_3$ in der Aminogruppe wird also deren Beweglichkeit weitgehend eingeschränkt. Dabei ist anzunehmen, daß eine Verkleinerung des Momentwinkels α in Richtung auf eine komplanare Struktur der Gruppen $-\text{NHCH}_3$ und $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ am Benzol eintritt. Das bedeutet eine Verstärkung der Mesomerie gegenüber Anilin, was mit den Anschauungen der theoretischen Chemie übereinstimmt. Der besonders kleine Momentwert 1,30 D von Dimethyl-*p*-Toluidin kann auch nur durch eine weitgehend ebene Struktur von $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ erklärt werden. (Der im LANDOLT-BÖRNSTEIN fehlende Wert des Moments von Dimethyl-*m*-Toluidin wurde zu 1,59 D bestimmt.) Als Werte τ_{starr} für die vier Moleküle sind in der Tabelle als Maximalwerte diejenigen für $\alpha = 0$ (τ_F) angeführt, als Minimalwerte diejenigen für $\alpha = 60^\circ$. Werte τ_{starr} , die zwischen diesen liegen, werden den tatsächlichen Verhältnissen entsprechen. Ihnen kommen die gemessenen Werte $\tau(\text{eff})$ sehr nahe bzw. gleich, während die oben unter Voraussetzung freier Beweglichkeit (wie bei Anilin) abgeschätzten $\tau(\text{eff})$ -Werte weit darunter liegen. Der Effekt der Einschränkung der Beweglichkeit bei gleichzeitiger Verminderung von α kann also als sicher festgestellt gelten.

Nach diesen Erfahrungen erfolgte für das Molekül *p*-Dimethylamino-Anilin [$-\text{NH}_2$ und $\text{N}(\text{CH}_3)_2$ in *p*-Stellung] die Auswertung so, daß die Gruppe $-\text{N}(\text{CH}_3)_2$ als im wesentlichen eben ($\alpha \rightarrow 0$) angenommen wird, so daß sie das Moment μ_t der gegenüberliegenden gewinkelten $-\text{NH}_2$ -Gruppe ($\alpha = 60^\circ$) zu einem festen Gesamtmoment μ_F überkompensiert. Der Anteil μ_r^2 der $-\text{NH}_2$ -Gruppe wird wieder gleich $1,33^2$ gesetzt. Es folgt dann aus dem Wert $\tau(\text{eff}) = 0,68 \cdot 10^{-11}$ ($0,55 \cdot 10^{-11}$ in Benzol gemessen) wiederum ein Wert $\tau_g = 0,2 \cdot 10^{-11}$ für die Drehbarkeit der Komponente μ_r der $-\text{NH}_2$ -Gruppe im Molekül.

III. Schlußbemerkung

Bei einer Anzahl der in der Tabelle aufgeführten Moleküle (Anilinderivate) haben wir für einen Teilbetrag ihrer Momente Eigenrelaxationszeiten τ_g bzw. τ_r festgestellt, die um fast eine Größenordnung kleiner sind als diejenigen Werte, welche für die Orientierung der mit den Molekülen festverbundenen Momente üblich sind. Diese Moleküle erscheinen daher als bestens geeignete Beispiele, wenn man inmitten des Dispersions- und Absorptions-Gebietes, d. h. im cm- und mm-Wellengebiet, mehr direkt jene Abweichungen von den einfachen DEBYE-Kurven beobachten will, welche als Folge der durch die Molekülstruktur bedingten Aufspaltung in mehrere Relaxationsmechanismen auftreten sollten. Es läßt sich

allerdings nicht absehen, wieweit die Schlußfolgerungen aus solchen Messungen im Dispersionsgebiet wesentlich über die hier nach der $\tau(\text{eff})$ -Methode gewonnenen Resultate hinausgehen werden; denn dazu müßten die ϵ' , ϵ'' -Messungen an den sehr verdünnten Lösungen bis zum mm-Wellengebiet mit sehr großer Genauigkeit durchgeführt werden. Weil aber die Umorientierung der Momentkomponente μ_r , welche wir mit Eigenrelaxationszeiten $\tau_g < 0,2 \cdot 10^{-11}$ sec charakterisieren konnten, bei der $-\text{NH}_2$ -Gruppe nicht nur in einer Drehung, sondern auch in einem Umklappmechanismus bestehen kann, wären genaue Ausmessungen der Frequenzabhängigkeit für diese Art von Molekülen auf jeden Fall lohnend.

Über supraleitende Verbindungen des Niob*

VON ERICH SCHRÖDER

Aus dem Institut für technische Physik der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. 12 a, 247—256 [1957]; eingegangen am 27. Dezember 1956)

Durch magnetische Übergangsmessungen an 15 Nb—N-Proben unterschiedlichen Stickstoffgehalts ist es möglich, dem von BRAUER und JANDER aufgestellten Phasendiagramm des Systems Nb—N die Übergangstemperaturen zur Supraleitung zuzuordnen^{1, 2}. Dabei erweisen sich die hexagonalen Modifikationen NbN I und Nb₂N bis 1,94° K als nicht supraleitend. Die höchsten Sprungpunkte kommen der Phase mit Steinsalzgitter — NbN III — zu. Präparate, die mit geringen Sauerstoffbeimengungen verunreinigt sind, durchlaufen die Übergangskurven reversibel, dagegen zeigen die von Sauerstoff völlig freien Proben einen Hysteresiseffekt, wie er bei einer Überhitzung auftreten sollte. Die Ursache dieser Erscheinung kann noch nicht eindeutig aufgeklärt werden. Die Sprungpunkte der Präparate mit kubischem Gitter sind gemäß $T_k = a V^{1/3}$ von dem Volumen der Elementarzelle abhängig.

Die Anfangssteigungen der Schwellwertkurven liegen bei äußeren Feldern bis zu 150 Oe zwischen —120 und —240 Oe/Grad in guter Übereinstimmung mit kalorischen Messungen von ARMSTRONG. Im Gegensatz dazu werden an einem Sinterstäbchen Steigungen der Schwellwertkurve bis —11 500 Oe/Grad gemessen, die mit einer netzartigen Aufspaltung der s-leitenden Bereiche bei großen äußeren Feldern zu erklären sind.

Die reine β -Phase des NbD und NbH wird oberhalb 1,94° K nicht supraleitend, doch wird der Sprungpunkt des Nb bei geringem Einbau von Deuterium (bis 9 Atom-%) etwas erhöht. Parallel dazu läuft eine Gitteraufweitung.

Die Übergangsmetalle der 4. und 5. Periode bilden nach HÄGG^{3, 4} mit den Elementen Bor, Kohlenstoff, Wasserstoff und Stickstoff Einlagerungsverbindungen, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Metalloidatome in den Zwischenräumen des Metallgitters aufgenommen werden. Die Elemente H, B, C, N und O haben die kleinsten Atomradien unter den Metalloiden, wenn man das Atom in erster Näherung

als kugelförmig ansieht, und sind damit zum Einbau in Gitterlücken besonders geeignet. Der Sauerstoff kommt allerdings als Einlagerungselement nicht in Betracht, weil er mit allen Metallen Ionenverbindungen eingeht und das O²⁻-Ion einen ungleich größeren Ionenradius besitzt.

Von dem in der 5. Spalte des Periodensystems stehenden Niob sind Verbindungen mit allen ge-

* Von der Naturwissenschaftlich-Philosophischen Fakultät der Technischen Hochschule in Braunschweig genehmigte gekürzte Fassung einer Dissertation.

¹ G. LAUTZ u. E. SCHRÖDER, Z. Naturforschg. 11 a, 517 [1956].

² G. LAUTZ u. E. SCHRÖDER, Z. Naturforschg. 11 a, 767 [1956].

³ G. HÄGG, Z. phys. Chem., Abt. B, 6, 221 [1929].

⁴ G. HÄGG, Z. phys. Chem., Abt. B, 12, 33 [1931].