

lich der Strahlform und der Entmischung (auch bezüglich der Druckabhängigkeit) keine außerhalb der Fehlergrenze liegende Abweichung von den unter gleichen Versuchsbedingungen mit der konischen Düse gewonnenen Resultaten.

Bei der Verwendung einer *Schlitzdüse* zeigten sich dagegen wesentliche Unterschiede gegenüber den mit rotationssymmetrischen Düsen gewonnenen Ergebnissen: In Abb. 12 ist für einen Argonstrahl, der mit einer konvergenten Schlitzdüse von 0,1 mm Weite erzeugt wurde, bei konstant gehaltener Abschälerweite von $f = 4,2$ mm das Abschälverhältnis und der Elementareffekt der Trennung in Abhängigkeit vom Abstand Düse/Abschäler dargestellt²⁵; der Einlaßdruck betrug $p_0 = 240$ Torr, die Gegendrucke $p_M = p_K = 1,5$ Torr. Das Expansionsverhältnis war mit $p_0/p_M = 160$ genau so groß wie bei dem in Abb. 8 b dargestellten rotationssymmetrischen Fall. Während beim rotationssymmetrischen Strahl eine merkliche Strahleinschnürung und eine negativer Trenneffekt von $\varepsilon_A = -2,2 \cdot 10^{-2}$ für $\vartheta = 0,48$ gefunden wurden, ist im Fall der Schlitzdüse nur eine geringfügige Strahleinschnürung und keine Andeutung einer negativen Entmischung festzustellen.

Messungen, die mit der Schlitzdüse bei festgehaltener Abschälgeometrie und konstantem Expansions-

verhältnis bei verschiedenen Absolutdrücken durchgeführt wurden, zeigten, daß das Abschälverhältnis mit steigendem Einlaßdruck monoton abnimmt und bereits von $p_0 \approx 200$ Torr an konstant wird. Eine Zunahme des Abschälverhältnisses mit steigendem Einlaßdruck, wie sie beim rotationssymmetrischen Strahl gefunden wurde (vgl. Abb. 9), ist bei der Schlitzdüse nicht festzustellen. Diese Beobachtung stimmt mit der gasdynamischen Erfahrung überein, daß in *ebenen* Gasstrahlen nur wesentlich schwächere Verdichtungsstöße auftreten als in rotationssymmetrischen Strahlen²⁶. Das „Fehlen“ der negativen Entmischung im Fall der Schlitzdüse dürfte nach den oben gewonnenen Ergebnissen auf der gleichen Ursache beruhen.

Für die zuverlässige Hilfe bei der Durchführung der Trennversuche danke ich Fräulein B. GEBAUER. Dem Institutsdirektor, Herrn Prof. Dr. E. W. BECKER, danke ich für die stete Förderung der Arbeit; ihm und Herrn Prof. Dr. G. FALK gilt außerdem mein Dank für wertvolle Diskussionen.

²⁵ Das Profil der Schlitzdüse war ähnlich wie das in Abb. 1 a für die rotationssymmetrische Düse angegebene; die Schlitzlänge betrug 20 mm. Der Abschäler war dachförmig mit den halben Öffnungswinkeln 30° (außen) und 20° (innen).

²⁶ L. PRANDTL, Phys. Z. **8**, 23 [1907]; vgl. auch D. C. PACK, Quart. J. Mech. Appl. Math. **1**, 1 [1948], S. 1–17.

Mikrowellenabsorption von Diphenylverbindungen in verdünnter Lösung*

Von FRIEDRICH HUFNAGEL

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Mainz
(Z. Naturforschg. **15 a**, 723–728 [1960]; eingegangen am 8. Juni 1960)

Mit Absorptionsmessungen bei 1,5 und 0,7 cm Wellenlänge sowie bei m-Wellen werden die Lage und Höhe des Absorptionsmaximums von Dipolmolekülen in verdünnter Lösung festgelegt. Für die Chalkogendiphenyle finden wir extrem kurze Relaxationszeiten — eine Bestätigung der FISCHERSchen Messungen am Diphenyläther —, die einen besonderen molekulinternen Orientierungsmechanismus ihres Dipols vermuten lassen. Vergleichsmessungen konstitutionell ähnlicher Diphenylverbindungen führen zur Eingrenzung dieses Effekts.

Absorptionsmessungen mit Mikrowellen versprechen erweiterte Aussagemöglichkeiten zur Relaxation in verdünnter Lösung von Dipolmolekülen, für die am langwelligen Ende ihres Absorptionsgebietes im Vergleich zur Größe und Form der Moleküle extrem kurze Relaxationszeiten gefunden sind. So soll hier das erstmals von FISCHER¹ beobachtete anomale Relaxationsverhalten des Diphenyläthers eingehender untersucht werden.

DIERINGER² verfolgte bereits bei höheren Konzentrationen (20–50 Mol-%) den Verlauf der Absorptionskurve des Diphenyläthers bis in den Dezimeterwellenbereich hinein und fand ebenfalls eine — für ein starres Molekül — viel zu kleine Relaxationszeit.

* Eine Kurzmitteilung erfolgte bereits auf der Physiker-tagung Hessen-Mittelrhein 1958 (Phys. Verh. **9**, 43 [1958]).

¹ E. FISCHER, Z. Naturforschg. **4 a**, 707 [1949].

² F. DIERINGER, Z. Phys. **145**, 184 [1956].



Die von CALDERWOOD und SMYTH³ im Zentimeterwellengebiet durchgeführten Messungen am reinen Diphenyläther bestätigen zwar diese kurze Relaxationszeit, besitzen aber wegen der starken Dipolwechselwirkung kaum Aussagekraft für das Verhalten des Einzelmoleküls selbst. Mit Hilfe von Mikrowellenmessungen an verdünnten Lösungen in unmittelbarer Nähe des Absorptionsmaximums lassen sich Höhe und Lage des Absorptionsmaximums gut approximieren⁴. Man hat damit eine Kontrolle für den aus Messungen bei längeren Wellen abgeleiteten Absolutwert der Relaxationszeit und kann aus der Gestalt der Absorptionskurve eine Aufspaltung in mehrere Relaxationszeiten erkennen.

A. Experimentelles

Die Meßwerte von ϵ'' , die zur Diskussion herangezogen werden, sind nach drei verschiedenen Methoden in voneinander unabhängigen Apparaturen mit einer Genauigkeit von etwa 2% gewonnen. Am langwelligen Ausläufer der Absorption wird bei 3,46 m Wellenlänge der Dipolverlust kalorimetrisch gemessen⁵. Diese Relativmethode ist jetzt über Chlorbenzol, bei dem ϵ'' einer DEBYE-Kurve

$$\epsilon'' = S \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} \quad (1)$$

folgt, mit Hilfe der absoluten Mikrowellenmessungen geeicht. Als „Sprung“ S wird dabei $\Delta\epsilon_0 - \Delta n_D^2$ verwendet (Δ bedeutet die Differenz zwischen Lösung und Lösungsmittel), so daß in bekannter Weise das Ultrarotglied vernachlässigt ist. — Aus der m-Wellenabsorption berechnen wir mit $\epsilon'' = S \omega \tau_L$ die Langwellenrelaxationszeit τ_L , die auch häufig als effektive Relaxationszeit bezeichnet wird, da sie bei einem vorliegenden Relaxationsspektrum die Bedeutung eines Schwerpunkts $\tau_L = \sum G_i \tau_i$ hat. G_i sind die Gewichte der Einzelrelaxationszeiten im Spektrum.

Bei 1,565 cm Wellenlänge wird die Absorption der verdünnten Lösung mit einem Hohlrohrinterferometer⁶ mittels geeichter Dämpfer im Vergleichszweig gemessen, und für 0,710 cm Wellenlänge erhalten wir ϵ'' durch Messung der Mikrowellenleistung, die durch ein schräg-

liegendes, mit der verdünnten Lösung gefülltes Hohlrohr hindurchtritt, in Abhängigkeit von der Füllhöhe⁷.

Die Dipolsubstanzen wurden entweder von Fluka A.G., Chem. Fabr. Buchs S.G. oder von Th. Schuchardt G.m.b.H., München, bezogen^{**}. Soweit sie nicht reinst oder p.a. erhältlich waren, wurden die festen Stoffe aus Benzol oder Tetrachlorkohlenstoff mehrmals umkristallisiert und der Schmelzpunkt mit dem Literaturwert verglichen. Die flüssigen Stoffe wurden über Stickstoff — teils unter vermindertem Druck — mit Chlorcalciumvorlage destilliert. Tetrachlorkohlenstoff und Benzol bezogen wir p.a. von E. Merck, Darmstadt. Letzteres wurde einen Tag vor jeder Messung über Natrium vorgetrocknet. Das von der Ruhrchemie A.G., Oberhausen, zur Verfügung gestellte *n*-Heptan wurde fraktioniert destilliert.

B. Diskussion der Meßergebnisse

Zur Übersicht stellen wir die Meßwerte voran (Tab. 1). Sie beziehen sich auf eine Temperatur von 20 °C und Mol-Konzentrationen x zwischen 0,3 und 4 Mol-%. Es wird keine Konzentrationsabhängigkeit beobachtet, die außerhalb der Meßfehlergrenzen liegt.

Um die Genauigkeit der nach verschiedenen Methoden ausgeführten Messungen zu überprüfen und die Brauchbarkeit des benutzten Auswerteverfahrens, bei dem — wie schon betont — das UR-Glied vernachlässigt wird, zu demonstrieren, wurden zunächst einige starre Moleküle untersucht, die der einfachen DEBYESchen Theorie folgen. Für Benzophenon, Chlorcyclohexan, α -Bromnaphthalin und α -Chlornaphthalin liegen die Mikrowellenmeßwerte innerhalb 5% auf DEBYE-Kurven, die zu den entsprechenden, unabhängig davon bestimmten τ_L -Werten gehören. Weiterhin verhalten sich die Relaxationszeiten von Benzophenon und Chlorbenzol in den verschiedenen Lösungsmitteln in guter Übereinstimmung mit der DEBYESchen Theorie wie die Viskositäten der Lösungsmittel.

Die Relaxationszeiten der Diphenylverbindungen Benzophenon (21,2 ps) und Diphenylchlormethan in Benzol (23,2 ps) sind von der Größe, wie man sie nach PERRIN⁸ ihrem Volumen und ihrer Form nach für starre Moleküle erwartet. Im Gegensatz dazu beträgt die effektive Relaxationszeit des Diphenyl-

³ G. CALDERWOOD u. C. P. SMYTH, J. Amer. chem. Soc. **78**, 1295 [1956].

⁴ G. KLAGES, F. HUFNAGEL u. H. KRAMER, Arch. Sci. **12**, fasc. spéc. 1959.

⁵ E. FISCHER u. F. C. FRANK, Phys. Z. **40**, 345 [1939]. — H. HASE, Z. Naturforschg. **8a**, 698 [1953]. — R. LANGPAPE, Diss., Mainz 1960. Für die Ausführung der Messungen sei R. LANGPAPE sehr gedankt.

⁶ F. HUFNAGEL u. G. KLAGES, Z. angew. Phys. **12**, 202 [1960].

⁷ H. KRAMER, Z. Phys. **157**, 134 [1959]. Diese Messungen verdanke ich H. KRAMER.

^{**} Diphenylenoxyd stellte uns freundlicherweise Prof. HORNER, Mainz, her.

⁸ F. PERRIN, J. Phys. **5**, 497 [1934]. Die Molekülvolumina wurden dazu — soweit sie tabelliert sind — mit Hilfe der VAN DER WAALS-Konstanten b abgeschätzt.

Dipolsubstanz	S/x	ϵ''/x bei $\lambda = 1,56 \text{ cm}$,	ϵ''/x bei $\lambda = 0,71 \text{ cm}$	$\tau_L <$ [ps]
<i>Lösungsmittel Benzol</i>				
Chlorbenzol	3,51	1,69	1,19 ⁵	9,6
Chlorcyclohexan	6,70	3,20	2,15	10,4
α -Bromnaphthalin	3,18	1,17	0,64	18,0
α -Chlornaphthalin	3,32	1,36 ⁵	0,75	
Benzophenon	12,78	4,28	2,20	21,2
Diphenylchlormethan	5,08	1,58	0,83	23,2
Diphenyläther	1,78	0,53 ⁵	0,69 ⁵	4,9
Diphenylsulfid	3,42	1,59	1,21	9,2
Diphenylselen	2,68 ⁵	1,29	0,87	11,1
Dibenzylsulfid	2,40	0,73 ⁵	0,39 ²	22,0
Diphenyldisulfid	4,78	1,67	0,94 ⁵	18,6
Diphenylsulfon	35,1	1,58	0,83	23,2
Diphenylenoxyd	0,93	0,35 ¹	0,16 ⁸	18,3
Diisopropyläther	2,74	1,22	1,00	8,5
Diisopropylketon	10,48	4,92	3,52	9,3
<i>Lösungsmittel Heptan</i>				
Chlorbenzol	1,90 ⁵	0,90 ⁵	0,85	
Benzophenon	6,53	2,88	1,68	
Diphenyläther	0,95	0,20 ³	0,34	2,3
Diphenylsulfid	1,73	0,78 ³	0,75 ⁷	6,2
Dibenzylsulfid	1,27	0,53 ⁷	0,32 ⁴	
Diphenyldisulfid	2,49	1,14 ⁵	0,73 ²	
Diphenylsulfoxyd	11,5	5,00	2,93	
Diphenylenoxyd	0,44	0,191	0,121	
Diisopropyläther	1,42	0,58 ⁵	0,58	
Diisopropylketon	5,49	2,39	2,31 ⁶	
<i>Lösungsmittel Tetrachlorkohlenstoff</i>				
Chlorbenzol	3,04	1,41	0,90	11,4
Benzophenon	11,7	3,04 ⁵	1,52 ⁵	28,7
Diphenyläther	1,56	0,56 ⁵	0,64	6,2
Diphenylsulfid	2,79	1,29	0,95 ⁴	10,5
Diphenylsulfoxyd	21,6	5,53	2,70	

Tab. 1. Meßwerte aus verdünnter Lösung, 20 °C. Spezifischer Sprung $S/x = (\Delta\epsilon_0 - \Delta n^2)/x$. Spezifische Absorptionsgröße ϵ''/x und Langwellenrelaxationszeit τ_L (x =Molenbruch).

äthers in Benzol (4,9 ps) nur etwa ein Viertel des Erwartungswertes für ein starres Molekül von gleicher Form und Größe (98 ÅE³). Aus der Lage der Mikrowellenmeßpunkte in Abb. 1 ergibt sich ein gegenüber der DEBYE-Kurve um 20% verflachter, unsymmetrischer Verlauf der Absorptionskurve – d. h. hier ist im Absorptionsmaximum die „spezifische Absorptionsgröße“ ϵ''/S um 20% kleiner als der Maximalwert 0,5 bei einer einfachen DEBYE-Kurve. Die in Abb. 1 zusätzlich eingetragenen Meßwerte aus verdünnter Lösung von HASSELWANDER⁹ und die Folge der Meßwerte aus höheren Konzentrationen von DIERINGER² bestätigen gut den Kurvenverlauf bei längeren Wellen. Der Meßpunkt bei 0,7 cm liegt

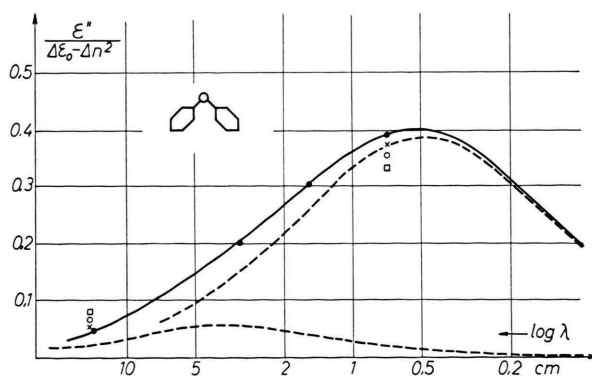


Abb. 1. Absorptionskurve für Diphenyläther in Benzol, 20 °C. (Nach Tab. 2 gezeichnet; die Messungen bei 13,84 cm und 3,12 cm Wellenlänge wurden von HASSELWANDER ausgeführt⁹. Die nicht auf der Kurve liegenden Meßpunkte bei 14,5 und 0,7 cm sind aus höheren Konzentrationen gewonnen: x: 20 Mol-%; o: 30 Mol-%; □: 50 Mol-%.)

⁹ H. HASSELWANDER, private Mitteilung, Freiburg 1957.

Dipolsubstanz	Lösungsmittel Benzol				Lösungsmittel CCl ₄				Lösungsmittel Heptan			
	τ_1	G	b	$\bar{\tau}$	τ_1	G	b	$\bar{\tau}$	τ_1	G	b	$\bar{\tau}$
Diphenyläther	19,3	0,11	2,36	2,5	24,0	0,08	2,36	4,0	12,2	0,08	0,5	1,6
Diphenylsulfid	19,5	0,06	1,27	8,2	24,2	0,08	1,27	8,7	12,1	0,06	1,27	5,5
Diphenylselen	—	0	0	11,1	—	—	—	—	—	—	—	—

Tab. 2. FRÖHLICH-Analyse der Chalkogendiphenyle.

in unmittelbarer Nähe des Absorptionsmaximums, wie aus dem verhältnismäßig raschen Abfall der spezifischen Absorptionsgrößen ε''/S mit der Konzentration hervorgeht.

Eine analytische Darstellung dieses Absorptionsverlaufs auch in den anderen Lösungsmitteln, die sowohl mit den Meßwerten in Einklang steht als auch molekulare Parameter größenordnungsmäßig richtig wiedergibt, gelingt weder mit zwei DEBYE-Termen noch mit einer Relaxationsverteilung von FRÖHLICH¹⁰. Als einfachste Möglichkeit bietet sich formal die Kombination eines DEBYE- mit einem FRÖHLICH-Term an:

$$\frac{\varepsilon''}{S} = \frac{G \omega \tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + (1 - G) \frac{\arctg \omega b \bar{\tau}}{2 \operatorname{Re} \operatorname{Si} \frac{1}{2} b (1 + \omega^2 \bar{\tau}^2)} \quad (2)$$

Inwieweit ihr physikalische Realität zuzuschreiben ist, muß bei diesen wenigen Meßpunkten zunächst offen bleiben. Die zu dem mit G als Gewichtungsfaktor behafteten DEBYE-Term gehörige Relaxationszeit τ_1 ist ihrer Größe nach der Einstellung des ganzen Moleküls zugeordnet, sie ist jeweils im Vergleich zu den bekannten Relaxationszeiten form- und volumenähnlicher Moleküle abgeschätzt. b ist ein Maß für die Verteilungsbreite und $\bar{\tau}$ die „Schwerpunktsrelaxationszeit“ der FRÖHLICH-Verteilung, die dem Maximum des FRÖHLICH-Terms zuzuordnen ist.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse der Analyse für Diphenyläther in den verschiedenen Lösungsmitteln zusammengefaßt, in Abb. 1 ist die entsprechende Kurve für Benzol-Lösung eingezeichnet. Der nach kürzeren Wellen über das Maximum hinaus extrapolierte Kurvenverlauf ist zur Zeit natürlich noch hypothetisch — besonders in Heptan-Lösung — und bedarf noch weiterer Messungen im mm-Wellengebiet zur besseren Festlegung.

Für *Diphenylsulfid*, das zweite Molekül aus der Gruppe der Chalkogendiphenyle, finden wir mit 9,2 ps eine Langwellenrelaxationszeit, die im Ver-

gleich zum Molekylvolumen höchstens die Hälfte des Erwartungswertes beträgt. Wenn wir die Meßwerte wieder nach (2) analysieren (Tab. 2), so bleiben — wie es schon beim Diphenyläther angedeutet ist — Verteilungsbreite b und Gewichtungsfaktor G in allen Lösungsmitteln etwa gleich. Die Schwerpunktsrelaxationszeit $\bar{\tau}$ ist wiederum viskositätsabhängig, jedoch schwächer als linear. Die Absorptionskurve ist beim Sulfid nur noch 7% gegenüber einer DEBYE-Kurve verflacht. Innerhalb der Meßfehlergrenzen liegen beim dritten Diphenylchalkogenid, dem *Diphenylselen* die Mikrowellenpunkte auf der DEBYE-Kurve, die man aus (1) unter der Annahme nur einer Relaxationszeit berechnet, jedoch beträgt diese mit 11,1 ps ebenfalls kaum die Hälfte des Erwartungswertes (~ 23 ps) für das entsprechende starre Molekül.

Zusammenfassend halten wir als bisheriges Ergebnis fest, daß die effektive Relaxationszeit aller Chalkogendiphenyle unter der Hälfte des Erwartungswertes bleibt und daß sie, ebenso wie die beiden Relaxationszeiten, mit denen das Relaxationsspektrum angenähert ist, stark von der Viskosität des Lösungsmittels abhängt. Danach dürfte auch der noch unbekannte schnelle Einstellmechanismus des molekularen Dipols mit der Bewegung größerer Molekülbezirke verbunden sein.

Um nun die Voraussetzungen hinsichtlich der Molekülstruktur für die besondere Beweglichkeit der Chalkogendiphenyle abzugrenzen, sind die Untersuchungen auf ähnliche symmetrische Diphenylverbindungen ausgedehnt. In Tab. 3 findet man die gemessenen Langwellenrelaxationszeiten dieser Substanzen mit den Erwartungswerten verglichen, die sich für ein starres Molekül gleichen Volumens aus dem Meßwert von Benzophenon abschätzen lassen. Für die in Klammern gesetzten Werte liegen nur Mikrowellenmessungen vor, aus denen nach (1) oder gegebenenfalls unter Zugrundelegung einer FRÖHLICH-Verteilung eine Langwellenrelaxationszeit berechnet ist. Man erkennt, daß weitgehende Übereinstimmung besteht, so daß in keiner der anderen

¹⁰ H. FRÖHLICH, Theory of Dielectrics, Oxford 1950.

Dipolsubstanz	V (ÅE) ³	Benzol		Heptan		CCl ₄	
		τ_{rel}	τ_{gem}	τ_{rel}	τ_{gem}	τ_{rel}	τ_{gem}
Benzophenon	105		21,2		13,7	—	28,7
Dibenzylsulfid	128	24,2	22,0	14,5	(13,7)	—	—
Diphenyldisulfid	128	24,0	18,6	14,1	(11,8)	—	—
Diphenylsulfoxyd	113	—	—	14,6	(13,9)	30,9	(29,8)
Diphenylsulfon	119	24,2	24,5	—	—	—	—
Diphenylenoxyd	94	16,7	18,3	12,2	(12,1)	—	—
Diisopropyläther	76	—	8,5	—	5,1	—	—
Diisopropylketon	80	—	9,3	—	5,6	—	—

Tab. 3. Langwellenrelaxationszeiten von symmetrischen Diphenylverbindungen, gemessen (τ_{gem}) und aus dem Volumen relativ zu Benzophenon abgeschätzt (τ_{rel}). Die in Klammern gesetzten Zahlenwerte wurden allein aus Mikrowellenmessungen gewonnen.

Molekeln eine innermolekulare Dipolbeweglichkeit zu entdecken ist. Auch die Form der Absorptionskurven, die wir im einzelnen für die Benzol-Lösung noch diskutieren werden, liefert keinen Anlaß, irgendwelche Besonderheiten bei der Dipolorientierung anzunehmen.

Im *Dibenzylsulfid* sind aliphatische Gruppen zwischen Schwefel und Phenylgruppe gelagert. Alle Meßwerte lassen sich durch eine FRÖHLICH-Kurve befriedigen, deren Maximum nur 4% unter dem der entsprechenden DEBYE-Kurve liegt. Diese geringe Verflachung könnte auf der Flexibilität des Moleküls beruhen, auf Grund der eine Relaxationszeitverteilung geringerer Breite wegen der verschiedenen Molekülformen entstehen dürfte. Bei der Relaxation kann sich eine Flexibilität nicht in einer inneren Beweglichkeit auswirken, wenn durch sie der Dipol im Mittel langsamer umorientiert wird als durch die Rotation des ganzen Moleküls. Die Relaxationszeiten in Benzol und Heptan verhalten sich streng wie die Viskositäten der Lösungsmittel.

Für *Diphenyldisulfid*, mit zwei Schwefelatomen als Brücke, erhält man ebenfalls gegenüber der DEBYE-Kurve eine kleine Verflachung von 6%, die wir wiederum mit der Flexibilität des Moleküls und zum Teil mit der fehlenden UR-Gliedkorrektur in Verbindung bringen. Die effektive Relaxationszeit ist mit 18,6 ps etwa doppelt so groß wie beim Diphenylsulfid.

Die Oxydation des Diphenylsulfids führt in der ersten Stufe zum semipolaren *Diphenylsulfoxyd* und in der zweiten Stufe zum *Diphenylsulfon*. Bei beiden Substanzen liegen die Mikrowellenpunkte gut auf den DEBYE-Kurven, die aus den gemessenen effektiven Relaxationszeiten sich ergeben.

Beim *Diphenylenoxyd* sind die beiden Phenylringe sowohl über das Sauerstoffatom als auch zusätzlich durch eine C—C-Bindung miteinander ver-

knüpft. Wiederum liegen alle Meßpunkte gut auf einer DEBYE-Kurve.

Die Relaxationszeiten der aliphatischen Moleküle Diisopropyläther und Diisopropylketon in Benzol und Heptan (Tab. 3, unten) sind ungefähr von gleicher Größe, im Gegensatz zu den entsprechenden aromatischen Verbindungen Diphenyläther und Benzophenon. Die Absorptionskurven sind beide ungefähr 10% verflacht, so daß man sicher annehmen darf, daß beim aliphatischen Äther der schnelle Einstellmechanismus nicht auftritt.

Damit sind die Voraussetzungen für das Auftreten des schnellen Einstellmechanismus dahingehend zu formulieren, daß ein Atom aus der Chalkogengruppe, der sechsten des Periodischen Systems, direkt und allein mit zwei Phenylringen verbunden sein muß. Es kommt offensichtlich darauf an, daß zwei einsame Elektronenpaare eines Atomes der sechsten Spalte mit den π -Elektronen beider Ringe in Wechselwirkung treten können, damit sich Bindungs- und Potentialverhältnisse einstellen, die einen internen Umklappmechanismus ermöglichen, wie ihn etwa MAIER¹¹ vorgeschlagen hat. Wird nämlich die Wechselwirkung durch zwischengelagerte aliphatische Gruppen (*Dibenzylsulfid*) unterbunden, erhält man ein bezüglich der Dipolorientierung starres Molekül. In den beiden Oxydationsstufen des Diphenylsulfids zum Diphenylsulfoxyd und Diphenylsulfon geht dem Schwefel ein bzw. beide einsame Elektronenpaare verloren. Beim Diphenyldisulfid könnte man dann schließen, daß die einsamen Elektronenpaare der Schwefelatome nur mit den direkt angeschlossenen Ringen Wechselwirkung eingehen können und ihre Verschiebung durch die S—S-Brücke nicht erlaubt ist, da es sich ebenfalls wie starr verhält. Außerdem aber stehen die Benzolringe hier anders als im Sul-

¹¹ W. MAIER, Arch. Sci., Genf **12**, 20 [1959]; fasc. spéc.

fid, so daß die Umklappbewegung vielleicht schon deshalb nicht möglich ist. Auffallend sind Parallelen zwischen dem dielektrischen Verhalten dieser Moleküle und ihren UV-Spektren. So zeichnen sich die Chalkogendiphenyle, gegenüber den übrigen hier besprochenen Diphenylverbindungen, durch starke langwellige Verschiebungen der Hauptbanden¹²

¹² LANDOLT-BÖRNSTEIN, I, 2, Berlin 1951.

(~ 150 AE), was auf starke Mesomerie durch die arom. C – O-Bindung hindeutet.

Für die Anregung zu dieser Arbeit und die rege Anteilnahme möchte ich Herrn Prof. Dr. G. KLAGES meinen besonderen Dank aussprechen. Ebenso danke ich der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung einiger Geräte, welche die Durchführung der Messungen erst ermöglichten.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XXXII. Die Atom- und Elektronenwärme des Vanadins und Niobs zwischen 10° und 273°K^1

VON KLAUS CLUSIUS, PAOLO FRANZOSINI UND ULRICH PIESBERGEN

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **15 a**, 728–734 [1960]; eingegangen am 18. Juni 1960)

Es werden die Atom- und Elektronenwärmen der Elemente Vanadin und Niob zwischen 10 und 273°K gemessen und die Normalentropien für Vanadin zu $6,85 \pm 0,05$ und für Niob zu $8,58 \pm 0,05$ Clausius bestimmt. — Für den Koeffizienten γ (in $\text{cal/Grad}^2 \cdot \text{g-Atom}$) der Elektronenwärme ergibt sich beim Vanadin unterhalb 20°K ein Wert von $16,0 \cdot 10^{-4}$, während oberhalb 100°K ein solcher von $15,5 \cdot 10^{-4}$ gefunden wird. Die zugehörigen charakteristischen Temperaturen Θ betragen 425° bzw. 419° . Dagegen zeigt das Niob eine starke Temperaturabhängigkeit des Koeffizienten γ . Unterhalb von 14°K gilt hier ein γ von $22,5 \cdot 10^{-4}$ bei einem Θ -Wert von 250° , oberhalb von 100°K sind die entsprechenden Werte $5,2 \cdot 10^{-4}$ und 286° .

Nachdem über die Atom- und Elektronenwärme des Tantals bereits früher berichtet wurde², teilen wir jetzt entsprechende Messungen an den homologen leichteren Elementen Vanadin und Niob mit. Diese beiden Metalle sind in den letzten Jahren wiederholt im Bereich des flüssigen Heliums untersucht worden, wobei ihr widerspruchsvolles und schlecht reproduzierbares Verhalten als charakteristisch für „harte“ Supraleiter gelten darf^{3–6}. Messungen oberhalb von Heliumtemperaturen sind spärlich oder fehlen überhaupt.

Der Vanadinstab wurde aus Metallflittern, die durch Reduktion mit Calcium erhalten worden waren, im Hochvakuum erschmolzen und gegossen. Beim Niob handelt es sich um einen Zylinder, den die Fansteel Cop. als Cb 265 geliefert hatte; das Material war bis vor kurzem nur schwierig zu erhalten.

Experimentelles

Die Stäbe wurden wie früher unmittelbar als Kalorimeter benutzt, nachdem sie auf der Drehbank hergerichtet und dann mit Meßdrähten versehen waren. Die $0,08$ mm dicken Bleiwiderstandsthermometer wurden beim Eisschmelzpunkt ($273,16^\circ\text{K}$) sowie mit O_2 - und H_2 -Dampfdruckthermometern sorgfältig geeicht und in ihrem Verhalten laufend überwacht. Tab. 1 enthält die Daten der Versuchskörper und die zur Berechnung der Korrektur ($C_p - C_v$) benutzten Zahlenwerte.

Das Vanadin hatte eine Reinheit von $99,5\%$; der Rest bestand aus Sauerstoff. Die Analyse des Niobs ergab folgende Beimengungen: $0,08\%$ O; $0,02\%$ N; $0,01\%$ C; $0,007\%$ Fe; $0,03\%$ Si; $0,023\%$ Ti und $0,122\%$ Ta. Sie sind geringfügig, so daß für sie keine Korrektur angebracht wurde.

Ergebnisse

I. Die Normalentropien bei 25°C wurden graphisch gefunden zu:

¹ XXXI. Schmelzkurven von CO_2 und N_2O bis 250 Atm. und ihr Volumensprung am Schmelzpunkt. *Helv. Chim. Acta* **43**, 1290 [1960].

² K. CLUSIUS u. C. G. LOSA, *Z. Naturforschg.* **10 a**, 939 [1955].

³ Vanadin: S. A. FRIEDBERG, I. ESTERMANN u. J. E. GOLDMAN, *Phys. Rev.* **85**, 375 [1952].

⁴ Vanadin: R. D. WORLEY, M. W. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **87**, 192 [1952]; **99**, 447 [1955].

⁵ Vanadin: W. S. CORAK, B. B. GOODMAN, C. B. SATTERTHWAITE u. A. WEXLER, *Phys. Rev.* **102**, 656 [1956]; daselbst ältere Literatur.

⁶ Niob: A. BROWN, M. W. ZEMANSKY u. H. A. BOORSE, *Phys. Rev.* **86**, 134 [1952]; **92**, 54 [1953].