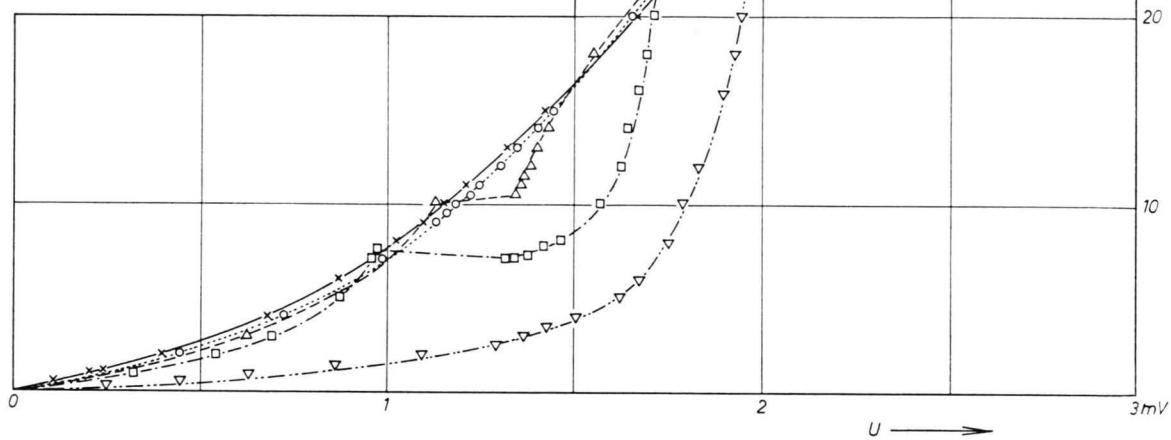


Einfluß auf die Energielücke, wenn Proben gleicher Reinheit vorlagen.

In Abb. 5 sind noch ε -Werte für Zinn eingezeichnet, die an einer Zinn-Tantal-Probe gemessen wurden. Die Übereinstimmung mit den Ergebnissen anderer Autoren an Zinn-Aluminium-Proben ist gut.

Abb. 5. Breite der verbotenen Zone in Abhängigkeit von der Temperatur.

	T_c °K	10^{-3} eV	$2 \varepsilon_0$ $k T_c$
▽ Ta (rein)	4,42	0,71	3,72
○ Ta (techn.)	4,30	0,68	3,64
× Sn	3,70	0,56	3,50



Absorptionsmessungen an Diphenylverbindungen im Mikrowellenbereich

Von F. HUFNAGEL, G. KLAGES und P. KNOBLOCH

Physikalisches Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 17 a, 96—97 [1962]; eingegangen am 22. Dezember 1961)

Bei Diphenyläther in verdünnter Lösung fand FISCHER¹ im Vergleich zu form- und volumenähnlichen starren Molekülen eine extrem kurze dielektrische Relaxationszeit und vermutete für diesen besonderen Orientierungsmechanismus des molekularen Dipoles einen Umlapprozess oder eine Umorientierung mesomerer Moment-

komponenten². Eine ähnlich kurze Relaxationszeit haben auch Diphenylsulfid und Diphenylselen, wie kürzlich durch Mikrowellenmessungen in der Umgebung des Absorptionsmaximums bestätigt wurde³. Aus den damaligen Messungen an einer Reihe von Diphenylätherderivaten wurde abgeleitet, daß die Voraussetzung für den schnellen Orientierungsmechanismus die Wechselwirkung der beiden einsamen Elektronenpaare des Zentralatoms (O, S, Se) mit den π -Elektronensystemen bei der Ringe ist.

Jetzt können neue Meßergebnisse der dielektrischen Absorptionsgröße ε'' bei 0,7; 1,5; 10,1 und 60 cm Wellenlänge an weiteren Diphenylverbindungen in verdünnter Benzollösung bei 20 °C diskutiert werden. Wir be-

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

² E. FISCHER, Naturwiss. 7, 153 [1956].

³ F. HUFNAGEL, Z. Naturforschg. 15 a, 723 [1960].



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 digitized 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.

nutzen dazu wieder die „Langwellenrelaxationszeit“ τ_L , die bei einer Relaxationszeitverteilung als Schwerpunkt aufzufassen ist, und die Verflachung v der Absorptionskurve gegenüber der DEBYE-Kurve für eine einzige Relaxationszeit.

Dipolsubstanz	μ D	v %	τ_L psec
Benzophenon	2,98	0	21,2
Diphenyläther	1,12	15	4,0
Diphenylsulfid	1,55	7	9,2
4,4'-Dibromdiphenylsulfid	0,68	42	8,2
<i>o</i> -Pyridylphenyläther	1,96	24	17,7
<i>m</i> -Nitrodiphenyläther	4,04	6	41,0
<i>p</i> -Pyridylphenyläther	2,46	5	52,2
Diphenylmethan	0,36	0	20,1
Dinaphthyläther	1,14	24	15,4
Biphenylphenyläther	1,07	14	10,1
Hydrochinondiphenyläther	1,43	25	10,6
Resorcindiphenyläther	1,50	26	9,1
Phenoxathiin	0,97	14	7,0

Tab. 1. Dipolmoment μ , Langwellenrelaxationszeit τ_L und Verflachung v gegenüber der DEBYE-Kurve mit einer diskreten Relaxationszeit. Lösungsmittel: Benzol, 20 °C.

Danach entspricht das Relaxationsverhalten von Phenylbenzyläther und Diphenylcarbonat früheren Ergebnissen an aliphatischen Äthern und Ketonen³: τ_L ist länger als bei vergleichbaren Molekülen, deren Struktur oben erwähnte Bedingung erfüllt. Die beobachtete Verflachung der Absorptionskurven wird daher einer normalen Flexibilität der Moleküle durch Drehungen um O—C-Bindungen zuzuschreiben sein.

Die Tabelle bringt noch einmal *Diphenyläther* und als volumenähnliches starres Vergleichsmolekül Benzophenon. Trotz der Verflachung kann bei Diphenyläther eine Dispersionsstufe, die sich der Drehung des ganzen Moleküls zuordnen läßt, mit nennenswerter Amplitude aus den Meßwerten nicht abgeleitet werden. Bei 4,4'-Dibromdiphenylsulfid bleibt der schnelle Orientierungsmechanismus des unsubstituierten Sulfids erhalten, wie ein Vergleich der beiden Werte für τ_L zeigt. Wenn auch hier die große Verflachung der Absorptionskurve auffällig und vorerst nicht zu deuten ist, so könnte doch nach dem Absorptionsverlauf eine Relaxationszeit, die der Einstellung des ganzen Moleküls im Feld entspricht, höchstens mit einem Gewicht von 15% an der Orientierung des Moments beteiligt sein, während dies bei Diphenylsulfid 7% sind. Aus der vergleichbaren Langwellenrelaxationszeit der beiden Moleküle ist der Schluß naheliegend, daß mit der *p*-Substitution die Elektronenverteilung in der Schwefelbrücke nicht we-

sentlich geändert wird. Dem geht parallel, daß das Dipolmoment des 4,4'-Dibromdiphenylsulfids (0,68 D) sich vektoriell aus denen von Diphenylsulfid und Brombenzol zusammensetzen läßt. Das gilt unter der Voraussetzung, daß das Sulfidmoment vornehmlich in der Symmetrieachse, d. h. in Richtung der kleinen Molekülachse liegt. Der schnelle Mechanismus ist dann eher durch einen Klapp-Prozeß zu deuten, während das Modell von SMYTH⁴ durch Simultandrehung beider Ringe nur die Orientierung mesomerer Momentkomponenten in Richtung der großen Achse erfaßt.

Bei den in der Tabelle folgenden *Pyridyl*- und *Nitro*-Verbindungen muß man in der Diskussion ihre Unsymmetrie beachten. Danach könnte, selbst wenn der besondere Orientierungsmechanismus des Äthers uneingeschränkt weiterbestände, ihm nur ein Bruchteil des Moments folgen. Andererseits führt jetzt die Drehung des geänderten Ringes allein schon — von der *p*-Verbindung abgesehen — zur Umorientierung einer Momentkomponente. Bei Berücksichtigung dieser Gesichtspunkte folgt aus den Meßergebnissen, daß beim *o*-Pyridylphenyläther die Ringe zum mindesten stark drehbehindert sind und daß die beiden anderen Molekülen sich starr orientieren. Ihre gegenüber Benzophenon stark verlängerte Relaxationszeit dürfte damit zusammenhängen, daß der Dipol hier zum größten Teil in der großen Molekülachse liegt. Für *Diphenylmethan* finden wir mit 20,1 psec als einzige Relaxationszeit die des starren Moleküls, während SMYTH aus seinen Messungen in der reinen Dipolflüssigkeit auf einen ähnlich schnellen Mechanismus wie beim Diphenyläther schloß⁵.

Bei den Molekülen im zweiten Abschnitt der Tabelle ist nach der Analyse der wieder etwas verflachten, symmetrischen Absorptionskurven keine Dispersionsstufe vorhanden, die von der Einstellung des ganzen Moleküls herrühren könnte. Wenn sie starr wären, würde man aus den Molekülvolumina Relaxationszeiten über 30 psec erwarten, die gemessenen liegen aber bei 10 psec. Damit deutet sich die Existenz eines Orientierungs-Mechanismus wie beim Diphenyläther an. Hierfür kann wiederum ein Klapp-Prozeß in Frage kommen, andererseits erscheint eine Deutung nach den Modellvorstellungen von SMYTH bei Hydrochinondiphenyläther und Resorcindiphenyläther problematisch.

Werden die beiden Ringe des Diphenyläthers über eine C—C-Valenzbindung zusammengeschlossen (Diphenylenoxyd), so erhält man mit 18,6 psec die Relaxationszeit des starren Moleküls³. Dagegen erniedrigt sie sich bei Ringschluß über eine Schwefelbrücke (Phenoxathiin) überraschend auf 7 psec, denn bei Starrheit des Moleküls müßte eine Relaxationszeit wie beim Diphenylenoxyd auftreten. Damit ist also ein weiteres Molekül entdeckt, das einen besonderen inneren Orientierungs-Mechanismus für seinen Dipol besitzt. Hier kann man ihn sich modellmäßig nur als eine Klappung der beiden Ringe gegeneinander vorstellen.

⁴ K. HIGASI u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 4759 [1960].

⁵ D. M. ROBERTI, O. KALMAN u. C. P. SMYTH, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 3523 [1960].

Die Meßergebnisse an einigen neu untersuchten Diphenylverbindungen (Dinaphthyläther, Biphenylphenyläther) lassen zwar eine befriedigende Deutung mit verschiedenen Modellvorschlägen zu, bei Hydrochinon-

diphenyläther und Resorcindiphenyläther, besonders aber bei 4,4'-Dibromdiphenylsulfid und Phenoxathiin sollte dagegen eher eine Umklappung des Moments annehmen sein.

Comment on: "I.R. Absorption Spectra of Platinum (II) Nitrohalides in the NaCl-Prism Range" and an Assignment of the Anomalous NO_2^- -Vibrations in the Complexes

By C. J. H. SCHUTTE

Chemical Physics Group of the National Chemical and Physical Research Laboratories, C.S.I.R., Pretoria, South Africa
(Z. Naturforsch. 17 a, 98 [1962]; eingegangen am 21. November 1961)

BABAEVA and KHARITONOV¹ report considerable fine structure in the ν_2 (bending) region of the NO_2^- ion in various platinum (II) nitrohalides, but do not attempt to assign these bands. An assignment of these bands is given below.

(a) *The ν_2 Satellites*

(i) The platinum-chloride-nitrite complexes: The occurrence of so many satellite bands in the ν_2 (bending) region of these nitrite complexes is puzzeling, especially in the spectrum of $\text{K}_2\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)$. It was pointed out by KETELAAR and SCHUTTE² that the sharp ν_2 -vibration can readily be used for the identification of the alkali nitrites. It is here suggested that the strongest band in the I.R. spectrum of each complex¹ must be assigned to the ν_2 -vibration of the ion in the complex. This leads to the following assignment:

	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_4$	$\text{K}_2\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3$	$cis\text{-K}_2\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2$	$\text{K}_2\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)$
$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$	840	832	843	849

Consequently, the satellite bands of ν_2 in each complex must be due to either coupling between the NO_2^- vibrations in the unit cell, or impurities. An analysis of BABAEVA's spectra immediately shows that the second possibility explains the observed satellite bands. For example, the following satellites are found in the spectrum of

$cis\text{-K}_2\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2$:
828 m.- ν_2 of NaNO_2
834 m.- ν_2 of $\text{K}_2\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3$

¹ A. V. BABAEVA and Y. Y. KHARITONOV, Russ. J. Inorg. Chem. 6, 1196 [1960].

843 s.- ν_2 of $cis\text{-K}_2\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2$
849 m.- ν_2 of $\text{K}_2\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)$.

The presence of the impurities can be accounted for in two ways: The method of synthesis of these complexes is such that although the *average* constitution of the complex may be, say, $\text{K}_2\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2$, the real composition is a *mixture* of the abovenamed complexes. In addition, these complexes are not very stable and can take part in exchange-reactions with the NaCl (or KBr) during the mulling-operation². This then also accounts for the 828 cm^{-1} band, which can be assigned to the ν_2 -vibration of NaNO_2 (l. c.²). The reaction-scheme is, for example:



(ii) The platinum-bromide (iodide) nitrite complexes: The same applies in this case. A possible assignment is:

	$trans\text{-K}_2\text{PtI}_2(\text{NO}_2)_2$	$cis\text{-K}_2\text{PtBr}_2(\text{NO}_2)_2$	$trans\text{-K}_2\text{PtBr}_2(\text{NO}_2)_2$
$\nu_2 \text{ cm}^{-1}$	836	840	839

(b) The ν_3 - (asymmetric stretching) region: The situation is less clear in this region because of the high intensities and the overlapping of the broad bands. The band which occurs at ca. 1386 cm^{-1} in practically all the spectra can be assigned to a NO_3^- vibration (MASLAKOVEZ³ showed that KNO_3 is invariably contaminated by KNO_3).

No unambiguous assignment of the ν_3 -satellite bands can be given, although the following assignment is indicated by the analysis:

	$\text{K}_2\text{Pt}(\text{NO}_2)_2$	$\text{K}_2\text{PtCl}(\text{NO}_2)_3$	$cis\text{-K}_2\text{PtCl}_2(\text{NO}_2)_2$	$\text{K}_2\text{PtCl}_3(\text{NO}_2)$
$\nu_3 \text{ cm}^{-1}$	1413	1434	1400	1421

It is clear from the assignments given above that in the spectra of the platinum (II) nitrohalides the satellite bands around ν_2 and ν_3 which were reported by BABAEVA and KHARITONOV¹ are due to impurities.

² J. A. A. KETELAAR and C. J. H. SCHUTTE, Rec. Trav. Chim. 80, 721 [1961].

³ I. MASLAKOVEZ, Z. Phys. 51, 696 [1928].

BERICHTIGUNG

Zu H.J. MATZKE, Diffusion von Kr-85 in ThO_2 , Band 16 a, 1255 [1961].

Auf Seite 1256, linke Spalte, zweite Zeile, muß von $n=1$ bis $n=\infty$ summiert werden.