

## Infrared Absorption Spectrum of Germanium Periodate

K. S. VAJANDAR and M. A. NABAR

Department of Chemical Technology, University of Bombay  
Bombay 19, India

(Z. Naturforsch. **23 a**, 950 [1968]; received 4 December 1967)

Recently LOBANOV<sup>1</sup> has reported the basic periodate of germanium. Based on chemical analysis the compound was formulated either as meta periodate  $\text{Ge}(\text{OH})_3 \text{IO}_4 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  or as ortho periodate  $\text{Ge}(\text{OH})\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ . Though it was mentioned that the latter formula was more probable, no confirmatory evidence was given. In order to clarify the point (tetrahedral or octahedral form of the periodate ion) the present infrared absorption spectral study of germanium periodate was undertaken.

The compound was prepared by the method of LOBANOV<sup>1</sup> and was chemically analysed. (Analysis calculated for  $\text{Ge}(\text{OH})\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ : Ge 20.70%, I 36.21% and  $\text{H}_2\text{O}$  10.28%; Experimentally found: Ge 20.5%, I 35.48% and  $\text{H}_2\text{O}$  10.63%.) The spectra of solid salt in the region 4000–650  $\text{cm}^{-1}$  were recorded with a Perkin-Elmer 21-IR spectrophotometer using the nujol and fluorolube mulls. It was not possible to scan the spectrum using KBr disc technique as there was definite indication of some chemical reaction. The observed frequencies and their probable assignments are given in Table 1.

According to SIEBERT<sup>2</sup>, the infrared active IO-stretching vibration band for the tetrahedral monovalent anion  $\text{IO}_4^-$  (Point group  $T_d$ ) is located at 850  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>1</sup> N. I. LOBANOV, Russ. J. Inorg. Chem. **11**, 129 [1966].

<sup>2</sup> H. SIEBERT, Z. Anorg. Allgem. Chem. **303**, 162 [1960]; **304**, 366 [1960].

<sup>3</sup> N. KEEN and M. C. R. SYMONS, Proc. Chem. Soc. **1960**, 383.

Frequency ( $\text{cm}^{-1}$ )	Assignment
3350 s. b.	$\nu$ -OH
2885 s.	$\nu$ -OH
2340 v. w.	2 $\delta$ -IOH
1700 w.	
1690 w.	
1640 w.	$\delta$ -H <sub>2</sub> O
1170 w. b.	$\delta$ -IOH
960 w.	$\delta$ -IOH
880 s.	$\nu$ -GeO
730 v. s.	$\nu$ -IO

Table 1. Infrared absorption bands of Germanium Periodate. Abbreviations: s=strong; w=weak; b=broad; v=very.

However, for an octahedral  $\text{IO}_6^{5-}$  ion (Point group  $O_h$ ), this absorption band appears at about 700  $\text{cm}^{-1}$ . Several other workers have confirmed these band positions<sup>3-5</sup>. Hence it is easy to assign a strong band at 730  $\text{cm}^{-1}$  to the IO stretching vibration, indicating the presence of  $\text{IO}_6^{5-}$  in germanium periodate.

The assignment of the remaining bands is quite simple. The bands at 3350  $\text{cm}^{-1}$  and 1640  $\text{cm}^{-1}$  are due to water of crystallisation while that at 2885  $\text{cm}^{-1}$  is due to the stretching of the hydroxyl group suggesting strong hydrogen bonding. The bands at 960 and 1170  $\text{cm}^{-1}$  fall in the IOH deformation region and the band at 2340  $\text{cm}^{-1}$  is due to the first overtone of latter. Out of the remaining bands, the one at 880  $\text{cm}^{-1}$  probably originates from the Ge—O stretching vibration<sup>6</sup>.

This study indicates that germanium periodate is an ortho periodate and could be correctly formulated as  $\text{Ge}(\text{OH})\text{H}_2\text{IO}_6 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ .

<sup>4</sup> J. K. KYRKI, Suomen Kemistilehti, **B**, **38**, 192 [1965].

<sup>5</sup> M. HARMELIN, C. R. Acad. Sci. Paris **262 B**, 620 [1966].

<sup>6</sup> F. DACHILLE and R. ROY, Z. Krist. **111**, 462 [1959].

## Über die Phosphoreszenz des N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazols

M. ZANDER

Laboratorium der Rütgerswerke und Teerverwertung A.G.,  
Castrop-Rauxel

(Z. Naturforsch. **23 a**, 950–952 [1968]; eingegangen am 28. März 1968)

Im Rahmen von lumineszenzspektroskopischen Untersuchungen in der Carbazol-Reihe interessierte uns das Verhalten des N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazols (Strukturformel siehe Abb. 1 e). Die bislang nicht bekannte Verbindung wurde durch Umsetzung von Carbazol-Natrium mit 1-Brom-naphthalin synthetisiert. Ihre Konstitution ergibt sich aus Bildungsweise, Elementaranalyse, UV-Spektrum (Carbazol-Typ) und IR-Spektrum (keine NH-Absorption).

In anderen Fällen wurde gefunden, daß N-Arylierung praktisch keinen Einfluß auf die Phosphoreszenz von Carbazolen hat. So sind die Phosphoreszenzspektren (in EPA, 77 °K) von N-Methyl-carbazol und N-Phenyl-carbazol nahezu identisch (siehe Abb. 1 a und b). Auch die Phosphoreszenzlebensdauern beider Verbindungen stimmen weitgehend überein (N-Methyl-carbazol: 7,8 sec, N-Phenyl-carbazol: 6,9 sec). Das gleiche findet man beim 3,4;5,6-Dibenzo-carbazol und seiner N-( $\alpha$ -Naphthyl)-Verbindung. Die Phosphoreszenzspektren (Abb. 1 c und d) entsprechen sich sehr weitgehend und die Phosphoreszenzlebensdauern sind praktisch gleich (3,4;5,6-Dibenzo-carbazol: 2,1 sec, N-Naphthyl-Verbindung: 2,0 sec).

Ein völlig anderes Verhalten beobachtet man nun beim N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazol. Sein Phosphoreszenzspektrum (Abb. 1 e) liegt gegenüber dem von N-Methyl-carbazol erheblich längerwellig und weist eine an-



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.

dere Schwingungsstruktur auf. Die Phosphoreszenzlebensdauer (1,5 sec) ist wesentlich kürzer als die des N-Methyl-carbazols.

Auffällig ist, daß das Phosphoreszenzspektrum des N-Naphthyl-carbazols in Lage und Schwingungsstruktur weitgehend dem Spektrum des 1-Methylnaphthalins entspricht (Abb. 1 f). Auch die Phosphoreszenzlebensdauern der beiden Verbindungen sind ähnlich (1-Methylnaphthalin: 2,3 sec). — Eine mögliche Deutung des anomalen Phosphoreszenzverhaltens von N-Naphthyl-carbazol besteht in der Annahme einer *intramolekularen* Triplett-Energieübertragung vom Chromophor „Carbazol“ zum Chromophor „Naphthalin“, der sich eine *sensibilisierte* Phosphoreszenz des Naphthalin-Kerns anschließt (zum Phänomen der „sensibilisierten Phosphoreszenz“ siehe <sup>1</sup>). Es sei noch erwähnt, daß die Verdünnung der untersuchten Lösungen groß genug war ( $m/1000$ ), um intermolekulare Triplett-Energieübertragung (zwischen Carbazol- und Naphthalin-Kern aus zwei verschiedenen Molekülen) sicher ausschließen zu können.

Die versuchte Deutung der Phosphoreszenz des N-Naphthyl-carbazols setzt zunächst voraus, daß die Chromophore „Carbazol“ und „Aryl-Rest“ in N-Aryl-carbazolen weitgehend isoliert sind, so daß zwei getrennte Termsysteme vorliegen. Tatsächlich findet man, daß die UV-Spektren von N-Aryl-Derivaten des Carbazols und Carbazolbenzologen praktisch den Spektren der unsubstituierten Carbazole entsprechen <sup>2</sup>. Das gleiche gilt für die Fluoreszenzspektren (in EPA, 77 °K, siehe Spektren auf der linken Seite der Abb. 1). Beides deutet darauf hin, daß in diesen Systemen Carbazol-Kern und Aryl-Rest „nicht konjugiert“ sind. Daß die UV-Banden des Phenyl- oder Naphthyl-Chromophors in den Spektren der N-Aryl-carbazole nicht hervortreten, läßt sich auf die kurzwellige Lage und relativ niedrige Intensität dieser Banden zurückführen. Nur die intensive  $\beta$ -Bande des Naphthalin-Systems ist im UV-Spektrum des N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazols deutlich zu erkennen. — Eine sehr weitgehende Isolierung von Carbazol-Kern und Aryl-Rest in N-Aryl-carbazolen ist auf Grund der sterischen Verhältnisse in diesen Verbindungen durchaus plausibel.

Triplett-Energieübertragung im N-Naphthyl-carbazol setzt ferner voraus, daß der niedrigste Triplett-Zustand des Donators (Carbazol) höher liegt als der des Acceptors (Naphthalin); das ist der Fall. In den anderen in Abb. 1 zusammengestellten Verbindungen liegt der niedrigste Triplett-Zustand der Carbazol-Komponente durchweg niedriger als der der Aryl-Komponente, so daß verständlich ist, daß hier nur die Phosphoreszenz der Carbazol-Komponente beobachtet wird. — An  $m/10$  Lösungen (EPA, 77 °K) von 1:1-Gemischen von N-Methyl-carbazol und Naphthalin konnte intermolekulare Triplett-Energieübertragung durch das Auftreten der sensibilisierten Phosphoreszenz des Naphthalins bei Erregung in die längstwellige Absorptionsbande des N-Methyl-carbazols (diese Wellenlänge wird vom

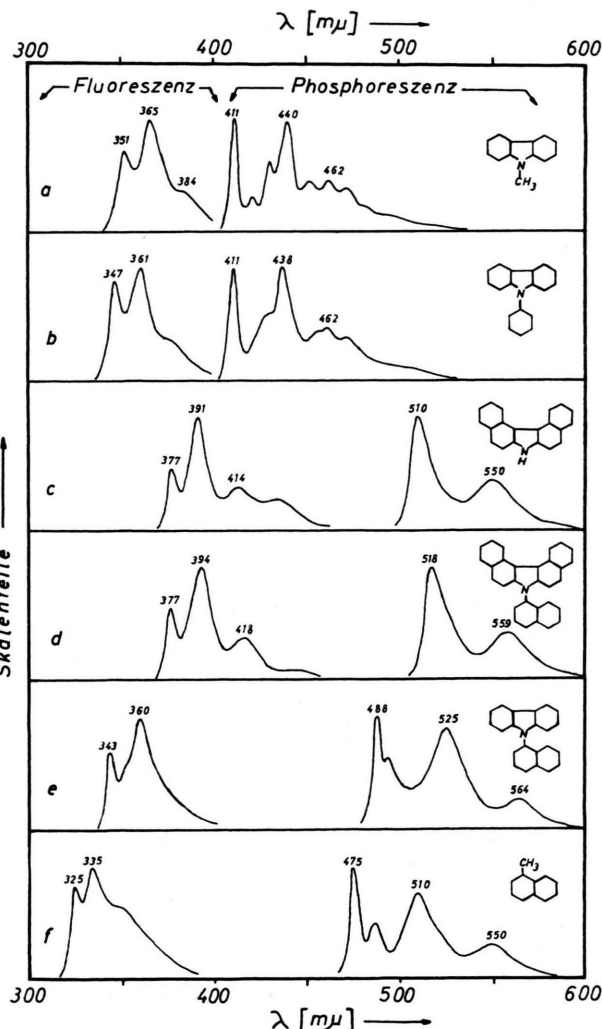


Abb. 1. Fluoreszenzspektren (links) und Phosphoreszenzspektren (rechts) von verschiedenen Verbindungen der Carbazol-Reihe (alle in EPA bei 77 °K). — Die Zahlen über den Banden bezeichnen die Wellenlängen in  $m\mu$ . Die jeweils zusammengehörenden Fluoreszenz- und Phosphoreszenzspektren wurden auf gleiche Höhe der intensivsten Bande normiert, d. h. den Kurven ist das Intensitätsverhältnis von Fluoreszenz zu Phosphoreszenz nicht zu entnehmen.

Naphthalin nicht absorbiert) eindeutig nachgewiesen werden. Das intramolekulare Analogon dieser sensibilisierten Phosphoreszenz dürfte bei Einstrahlung in die längstwellige Absorptionsbande (337  $m\mu$ ) des N-Naphthyl-carbazols gegeben sein, während bei Einstrahlung in die kürzerwelligen Absorptionsbereiche die Phosphoreszenz des Naphthalin-Kerns zum Teil direkt, zum Teil via Triplett-Energieübertragung vom Carbazol aus angeregt werden kann. Der zweite Anregungstyp (Triplett-Energieübertragung) sollte jedoch auch hier überwie-

<sup>1</sup> A. TEREIN u. V. ERMOLAEV, Trans. Faraday Soc. **52**, 1042 [1956].

<sup>2</sup> M. ZANDER u. W. H. FRANKE, Chem. Ber. **99**, 2449 [1966].

gen, da der Carbazol-Chromophor stärker absorbiert als der Naphthalin-Chromophor<sup>3</sup>. Bei keiner Anregungswellenlänge (und bei Messung mit sehr hoher Geräteempfindlichkeit) wurde das Auftreten einer Carbazol-ähnlichen Phosphoreszenz beobachtet. Das Phosphoreszenzspektrum des N-Naphthyl-carbazols ist von der Anregungswellenlänge vollkommen unabhängig.

Der intramolekulare Fall von Triplett-Energieübertragung und sensibilisierter Phosphoreszenz ist bisher nur an Systemen bekannt geworden, bei denen die Donator-Komponente (z. B. Benzophenon-Rest) und die Acceptor-Komponente (z. B. Naphthalin-Rest) durch CH<sub>2</sub>-Gruppen isoliert sind<sup>4</sup>. Bei dem hier untersuchten N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazol scheint nun erstmalig der Fall einer intramolekularen Triplett-Energieübertragung und sensibilisierten Phosphoreszenz vorzuliegen, bei dem die Donator- und die Acceptor-Komponente auf Grund sterischer Faktoren voneinander isoliert sind. — Über den Mechanismus der Energieleitung können noch keine Aussagen gemacht werden.

Die Untersuchungen sollen an anderen N-Aryl-carbazolen fortgeführt werden.

<sup>3</sup> Das gilt für Wellenlängen  $> 230 \text{ m}\mu$ . Mit kürzeren Wellenlängen wurde nicht angeregt.

*Experimentelles:* N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazol): Aus Carbazol-Natrium (aus Carbazol und Natriumamid) durch Umsetzung mit 1-Bromnaphthalin bei 180°. Reinigung durch Chromatographie an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Benzin, Reinheitsprüfung spektroskopisch und durch Papierchromatographie. N-( $\alpha$ -Naphthyl)-carbazol bildet (aus Benzin) farblose Nadeln vom Schmp. 127–128°. Charakteristische IR-Banden (KBr): 801, 775, 763, 725/cm ( $\gamma$ -CH).

C<sub>22</sub>H<sub>15</sub>N (293,1) Ber. C 90,07 H 5,15 N 4,78,  
Gef. C 89,72 H 5,27 N 5,01.

*Durchführung der Messungen:* Für die Messungen verwendete man ein Aminco-Keirs-Spektrophosphorimeter (Empfänger: Multiplier RCA 1P28). Das Lösungsmittel war in allen Fällen eine Mischung von Alkohol-Isopentan-Äther 2 : 5 : 5 (EPA). Meßtemperatur: 77 °K.

Für experimentelle Hilfe danke ich den Herren K. BULLIK und D. KAMPF.

<sup>4</sup> A. A. LAMOLA, P. A. LEERMAKERS, G. W. BYERS u. G. S. HAMMOND, J. Amer. Chem. Soc. **87**, 2322 [1965].

## Scattering Cross Section of a Particle Beam

MICHAL LENC

Institute of Instrument Technology,  
Laboratory of Electron Optics,  
Czechoslovak Academy of Sciences, Brno

(Z. Naturforsch. **23 a**, 952–953 [1968]; received 1 March 1968)

Using usual methods the scattering cross section of a beam of wave packets is derived.

The scattering cross section for a beam of wave packets was shown to be the superposition of cross sections of plane wave components of the wave packet<sup>1</sup>. We derive this interesting result in a more usual way. The transition probability per unit time into the state defined by quantum numbers ( $a, E_a$ ) is (see e. g. NEWTON<sup>2</sup>)

$$w_a(t) = -i \int db \int dc \int dE_b \int dE_c f(E_b, b) f^*(E_c, c) \tau_{ab}^{(+)} \tau_{ac}^{(+)} \cdot \exp(i(E_c - E_b)t) \quad (1)$$

$$[ (E_c - E_a - i\varepsilon)^{-1} - (E_b - E_a + i\varepsilon)^{-1} ] .$$

Here  $\tau_{ab}^{(+)}$  is the off-the energy shell extension of the transition matrix,

$$\psi_0(t) = \int db \int dE_b \exp(-iE_b t) \psi_0(E_b, b)$$

is the incoming wave packet.

The total transition probability is  $W_a'' = \int dt w_a(t)$ ,  
 $W_a'' = (2\pi)^2 \int db \int dc \int dE_b \int dE_c f(E_b, b) f^*(E_c, c) \tau_{ab}(E_a) \tau_{ac}(E_a) .$  (2)

<sup>1</sup> A. KATZ, J. Math. Phys. **7**, 1802 [1966].

An "usual" packet is described by

$$f(E_b, b) = m k_b f(k_b) .$$

The transition probability into the state with the momentum in an element of solid angle  $d\Omega$  is

$$W_a' = \int dE_a \varrho(k_a) W_a'' ,$$

where with the wave function

$$\psi_0(\mathbf{x} | E_a, a) = \exp(i \mathbf{k}_a \mathbf{x})$$

the density of states is

$$\varrho(k_a) dE_a = (2\pi)^{-3} k_a^2 dk_a d\Omega_a .$$

The  $z$ -axis is chosen along some median flux direction. The beam is considered to be composed of packets displaced relative to each other in the  $xy$ -plane. Denoting the displacement by  $\mathbf{h}$ , we obtain

$$\tau_{k_a k_b}^{(+)}(\mathbf{h}) = \tau_{k_a k_b}^{(+)} \exp(i \mathbf{k}_b \mathbf{h}) .$$

Then the distribution of the total flux in the  $z$ -axis direction is homogeneous

$$j_z = \int dh_x \int dh_y \int dt j_z(\mathbf{h}) = (2\pi)^3 \int d\mathbf{k} |f(\mathbf{k})|^2 . \quad (3)$$

Similar calculations lead to the expression for the transition probability

$$W_a = \int dh_x \int dh_y W_a'(\mathbf{k}) \quad (4)$$

$$= 2\pi m^2 d\Omega_a \int d\mathbf{k} \frac{k}{k_z} |f(\mathbf{k})|^2 |\tau_{k_a k}(\mathbf{k})|^2 .$$

<sup>2</sup> R. G. NEWTON, Scattering Theory of Waves and Particles, McGraw-Hill, New York 1966, p. 215.