

162. Helmuth Kainer und Adolf Überle: Über ionare, magnetisch dekomensierte Molekelverbindungen

[Aus dem Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung Heidelberg,
Institut für Chemie]

(Eingegangen am 4. April 1955)

Es wird über magnetische und optische Untersuchungen an Molekelverbindungen von Chinonen und aromatischen Diaminen berichtet. Die mit der magnetischen Waage gefundenen Suszeptibilitäten stimmen mit den Ergebnissen, zu denen die Messung der paramagnetischen Resonanz geführt hatte, überein. Die 1:1-Verbindung aus Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und Tetrabrom-*o*-chinon zeigt 40% des Paramagnetismus, der sich für den Grenzfall einer völlig ionaren Struktur $A^{\oplus}D^{\ominus}$ mit magnetischer Dekompensation von 2 Elektronen berechnet. Die Absorptionsspektren werden im Lichte der Theorie von R. S. Mulliken erörtert.

Neben Dispersionskräften, Dipolorientierungs- und Polarisierungseffekten¹⁾ sind an der Bindung organischer Molekelverbindungen vom Donor-Acceptortyp auch Kräfte beteiligt, die mit dem teilweise ionogenen Charakter dieser Verbindungen im Zusammenhang stehen. Die Vorstellung eines solchen teilweise polaren Aufbaues stammt wohl ursprünglich von E. Weitz²⁾. Sie wurde am Beispiel der aus Dibenzoldipyridinium und halogenierten Chinonen und der aus Tetramethylphenylendiamin und Chloranil bestehenden Molekelverbindungen vom Chinhydrontypus formuliert. Nach einer von E. Weitz³⁾ am Beispiel der Verbindung Tetramethylphenylendiamin-Chloranil gegebenen Formulierung sind „die Valenzelektronen des kationischen Anteiles noch nicht abgetrennt und auf den anionischen Teil übergegangen, sondern es ist vielmehr eine mehr oder weniger starke Verzerrung der Elektronenwolke, das Hinüberziehen je eines Elektrons von der kationischen in der Richtung zur anionischen Komponente hin eingetreten“. E. Weitz hat auch klar erkannt, daß die tiefe Farbe mit dieser Polarisierung im Zusammenhang stehen müsse.

Die Weitzsche Auffassung, die im Lichte der neueren Anschauungen der chemischen Bindung auf eine Resonanz zwischen ionischen und unpolaren Strukturen hinausläuft, ist von W. Brackman⁴⁾ quantenmechanisch gedeutet und von R. S. Mulliken⁵⁾ zu einer allgemeineren Theorie von Molekelverbindungen erweitert worden. Danach ist der Grundzustand einer Molekel-

¹⁾ Die Bedeutung dieser Kräfte ist besonders von G. Briegleb hervorgehoben worden, vergl. z. B. „Mosbacher Vorträge über zwischenmolekulare Kräfte“, Verlag Braun, Karlsruhe 1949.

²⁾ Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34**, 538 [1928].

³⁾ Angew. Chem. **66**, 658 [1954]. In dieser nachgelassenen Arbeit, die erst nach dem Erscheinen unserer ersten Mitteilung über Paramagnetismus in Molekelverbindungen (vergl. Fußnote 6) zur Veröffentlichung kam, hat E. Weitz für die Verbindung Dibenzoldipyridinium-Chloranil (2:1) eine Ionenformulierung verwendet, die Paramagnetismus erwarten läßt. Auf die Bedeutung der von E. Weitz entwickelten Vorstellungen hat R. Kuhn, Angew. Chem. **66**, 657, 678 [1954], hingewiesen.

⁴⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas **68**, 147 [1949].

⁵⁾ J. Amer. chem. Soc. **72**, 600 [1950]; **74**, 811 [1952]; J. chem. Physics **19**, 514 [1951].

verbindung 1:1 ein „non-bonding“ Zustand, in dem die Komponenten nur durch Dispersionskräfte usw. zusammengehalten werden. Daneben existiert noch ein angeregter Zustand, der durch Übergang eines Elektrons von der Donorkomponente D zur Acceptor-Komponente A entsteht und der aus den Ionen $A^{\ominus} D^{\oplus}$ bestehend gedacht werden kann. Zwischen beiden Zuständen sind optische Übergänge möglich, vorausgesetzt, daß Grund- und Anregungszustand gleiche gruppentheoretische Zuordnung besitzen. Die auffällige Tatsache, daß Molekelverbindungen im allgemeinen langwelliger absorbieren als die Einzelkomponenten, wird nach Mulliken durch Auftreten solcher „charge-transfer“-Übergänge erklärt.

H. Kainer, D. Bijl und A. C. Rose-Innes⁶⁾ haben den angeregten ionischen Zustand einer genaueren Betrachtung unterzogen. Geht man von der Annahme aus, daß beide Komponenten der Molekelverbindung sich in einem Singulett-Zustand befinden, d. h. über aufgefüllte Elektronenoktette verfügen, so besitzen die Ionen A^{\ominus} und D^{\oplus} je ein ungepaartes Elektron. Da zwischen den Ionen eine wegen des großen Abstandes nur schwache kovalente Bindung bestehen kann, ist Aufspaltung in einen Singulett- und einen dicht daneben liegenden Triplett-Zustand zu erwarten. Optische Übergänge erfolgen zwischen den Singulett-Zuständen des „non-bonding“ und des Ionen-Zustandes. Der paramagnetische Triplett-Zustand des Ionen-Zustandes wird im allgemeinen viel zu hoch liegen, um bei Zimmertemperatur nennenswert besetzt zu sein. Der Diamagnetismus aller bisher magnetisch untersuchten Molekelverbindungen steht damit im Einklang⁷⁾. Nach Kainer, Bijl und Rose-Innes⁸⁾ sind aber auch Molekelverbindungen denkbar, bei denen der Ionen-Zustand den Grundzustand darstellt. Sie sollten im Gegensatz zu den Verbindungen vom Mullikenschen Typus ionaren⁹⁾ Charakter tragen. Verbindungen dieser Art waren zu erwarten, wenn sich die Komponenten A und D stark in ihren Ionisierungspotentialen unterscheiden, d. h. wenn A ein starkes Oxydationsmittel, D ein starkes Reduktionsmittel ist. Für solche forderten die Überlegungen Paramagnetismus, auch wenn die einzelnen Komponenten A und D diamagnetisch sind, vorausgesetzt, daß die Ladungswolken der ungepaarten Elektronen nicht oder nur geringfügig überlappen. Im Grenzfall vollständiger Dekompensation der Spins der ungepaarten Elektronen und bei Fehlen von Überlappung sollten die Kristallgitter solcher ionarer Verbindungen aus den mesomer voneinander unabhängigen Radikalkationen A^{\ominus} und D^{\oplus} bestehen.

⁶⁾ Naturwissenschaften **41**, 303 [1954].

⁷⁾ Vergl. z. B. S. Banerjee, Z. Kristallogr., Mineralog. Petrogr., Abt. A **100**, 316 [1938]; R. C. Sahney, S. L. Aggarwal u. M. Singh, J. Indian chem. Soc. **23**, 335 [1946]; S. S. Bhatnagar, M. B. Neogi u. G. Tuli, Indian J. Physics Proc. Indian Assoc. Cultivat. Sci. **9**, 311 [1935]; S. S. Bhatnagar, M. R. Verma u. P. L. Kapur, ebenda **9**, 131 [1934]; B. Puri, R. C. Sahney, M. Singh u. S. Singh, J. Indian chem. Soc. **24**, 409 [1947]; H. Mikhail u. F. G. Baddar, J. chem. Soc. [London] **1944**, 590.

⁸⁾ Das Wort ionar, das auch von H.-J. Bielig u. E. Bayer (Chem. Ber. **88**, 1158 [1955]) verwendet wird, soll dabei den ionenartigen Aufbau dieser Verbindungen kennzeichnen.

Mit Hilfe der paramagnetischen Resonanzmethode konnte am Beispiel einiger Molekelverbindungen von halogenierten Chinonen und *N, N, N', N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin von teilweiser magnetischer Dekompensation herrührender Paramagnetismus nachgewiesen werden⁶⁾. Die Suszeptibilitätsmessungen waren bei einer Temperatur von 90° K ausgeführt worden. Sie erlaubten noch keinen Schluß auf die Natur des magnetischen Zustandes. In der vorliegenden Arbeit werden die Absolutwerte der paramagnetischen Suszeptibilitäten, die wir mit einer magnetischen Waage ermittelt haben, mitgeteilt und mit den paramagnetischen Resonanzwerten verglichen. Außerdem wird über optische Eigenschaften und Leitfähigkeitsmessungen berichtet, die eine Unterscheidung zwischen schwachpolaren und ionaren Molekelverbindungen erlauben.

Magnetische Messungen

In Tafel 1 sind die mit einer magnetischen Waage untersuchten Molekelverbindungen sowie deren Suszeptibilitätswerte zusammengestellt. In Spalte 5

Tafel 1. Magnetische Suszeptibilitätswerte

Vergleich der mit der magnetischen Waage und der paramagnetischen Resonanzmethode erhaltenen Werte

Molekelverbindung von <i>N, N, N', N'</i> -Tetramethyl- <i>p</i> -phenylendiamin mit	Temp. in °K	$\chi_M \cdot 10^6$ gef.	$\chi_{Dia} \cdot 10^6$ ber.	Radikalgehalt in % d. Th. f. ein ungepaartes Elektron	
				Magn. Waage	Resonanz- methode
Chloranil (I)	295	-234	-221		0.2
	200	-234	-221		
	77	-218	-221		
Bromanil (II)	295	-240	-263	2	2
	200	-256	-263		
	77	-226	-263		
Jodanil (III)	295	+78	-345	33	20
	200	+ 5	-345		
	77		-345		
Tetrachlor- <i>o</i> -chinon (IV)	295	+300	-221	40	
	200		-222		
	77	+1625	-221		
Tetrabrom- <i>o</i> -chinon (V)	295	+300	-263	40	40
	200	+615	-263		
	77	+1550	-263		
	295	+ 800	-263	80	
	200	+1290	-263		
	77	+3700	-263		
<i>N, N, N', N'</i> -Tetramethyl- benzidin mit Tetra- brom- <i>o</i> -chinon	295	-235	-312	9	
	200	-160	-312		
	77	-100	-312		
Diaminodurol mit Brom- anil	295	-258	-263	2	
	200	-248	-263		
	77	-228	-263		

der Tafel finden sich die aus den Gesamtsusceptibilitäten berechneten paramagnetischen Werte, die wir nach Abzug der rechnerisch ermittelten diamagnetischen Korrekturen erhielten, ausgedrückt in % der Theorie für ein ungepaartes Elektron. In Spalte 6 sind die mit der paramagnetischen Resonanzmethode erhaltenen bereits veröffentlichten Resultate angeführt. Die Übereinstimmung ist bei der Unsicherheit, die der Berechnung der diamagnetischen Anteile anhaftet, und wegen der unterschiedlichen Fehlergrenzen der beiden Methoden gut. Bei der Substanz I läßt sich mit der magnetischen Waage ein paramagnetischer Anteil nicht mehr nachweisen, während die viel empfindlichere Resonanzmethode noch deutlich Paramagnetismus anzeigt. Dies erinnert an Wurstersche Farbsalze, die sich nach Messungen von L. Michaelis und S. Granick⁸⁾ mit der magnetischen Waage zwar in Lösung magnetisch wie freie Radikale verhalten, im festen Zustand dagegen diamagnetisch sind. Auch hier läßt sich mit der Resonanzmethode⁹⁾ noch ein paramagnetischer Anteil erkennen. Ähnliches gilt nach K. H. Hausser¹⁰⁾ von dem aus Chloranil und NaJ von H. A. Torrey und W. H. Hunter¹¹⁾ erhaltenen Produkt, dessen paramagnetische Resonanzabsorption von D. Bijl, H. Kainer und A. C. Rose-Innes¹²⁾ gemessen wurde.

Die in Tafel 1 angeführten Verbindungen IV und V mit halogenierten *o*-Chinonen fallen durch die viel höheren Werte des Paramagnetismus auf, obwohl auch hier der von der Theorie geforderte Wert $\chi \cdot 10^6 = +1270$ nicht erreicht wird*). Hierbei ist allerdings zu beachten, daß diese Molekelverbindungen wenig haltbar sind, so daß bereits eingetretene teilweise Zersetzung etwas zu niedrige Werte bedingen kann. Ein Präparat von V, nur sehr kurze Zeit getrocknet und unmittelbar darauf gemessen, gab einen Paramagnetismus von 80 % der Theorie, während zwei Präparate, die erst nach 2stdg. Trocknen gemessen wurden, übereinstimmend nur einen Wert von 40 % aufwiesen. Auch im abgeschmolzenen Röhrchen zeigte sich während der Messungen eine deutliche Abnahme des Paramagnetismus.

Von den in Tafel 1 angeführten Verbindungen erwies sich III als so zersetzlich, daß eine Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der Susceptibilität mit Sicherheit nicht möglich war. Die von halogenierten *o*-Chinonen abgeleiteten Verbindungen IV und V folgen in dem untersuchten Meßbereich innerhalb der Fehlergrenze dem Curieschen Gesetz. Eine anomale Temperaturabhängigkeit des magnetischen Momentes, wie sie H. Kainer und K. H. Hausser¹³⁾ bei einigen Aminiumsalsen gefunden haben, tritt hier nicht auf. Dies ist erstaunlich, da das Perchlorat des Wursterschen Blaus nach Messungen mit einer Elektronenresonanzapparatur ein hiervon abweichendes Verhalten ergab¹⁴⁾.

⁸⁾ J. Amer. chem. Soc. 65, 1747 [1943].

⁹⁾ Unveröffentlichte Versuche von A. C. Rose-Innes.

¹⁰⁾ Unveröffentlichte Versuche von K. H. Hausser.

¹¹⁾ J. Amer. chem. Soc. 84, 702 [1912].

¹²⁾ Unveröffentlicht.

^{*}) Bei völliger Dekompensation in A^\ominus und D^\ominus sollte $\chi_M \cdot 10^6 = +2540$ sein.

¹³⁾ Chem. Ber. 86, 1563 [1953]; Z. Naturforsch. 9a, 783 [1954].

¹⁴⁾ T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend u. S. I. Weißman, J. phys. sic. Chem. 57, 504 [1953].

Die Gültigkeit des Curieschen Gesetzes bei den Molekelverbindungen IV und V dürfte eine nennenswerte Singulett-Triplett-Spaltung ausschließen, wie sie von E. Müller und W. Bunge¹⁵⁾ zur Erklärung der magnetischen Eigenschaften des Doppelradikals Porphyrindin angenommen wird. Unser Befund wäre dagegen mit der Annahme im Einklang, daß die vorhandenen ungepaarten Elektronen voneinander unbeeinflusst, d. h. in $^2\Sigma_{1/2}$ Zuständen vorliegen. Ungeklärt bleibt, warum die beobachteten Werte für das magnetische Moment beträchtlich unter dem des theoretischen Wertes von $1,73 \mu_B$ liegen. Auch bei den Verbindungen der Tafel 1 mit nur geringen paramagnetischen Anteilen scheinen die Temperaturabhängigkeiten der paramagnetischen Suszeptibilitäten dem Curieschen Gesetz zu gehorchen*). Es wäre dies unseres Wissens der erste Fall von schwachem Paramagnetismus, der temperaturabhängig ist und dem Curieschen Gesetz ($\chi = C/T$) folgt. Die schwache, von Leitungselektronen herrührende paramagnetische Suszeptibilität in anorganischen Festkörpern ist dagegen temperaturunabhängig¹⁶⁾. Gleiches gilt von dem Van Vleck'schen Hochfrequenzanteil des Magnetismus¹⁷⁾. Eine befriedigende Deutung für die hier beobachteten geringen paramagnetischen Anteile besitzen wir noch nicht. Formal kann man die Verhältnisse durch das Vorliegen von zwei Arten von Molekeln, diamagnetischen und paramagnetischen, im Kristall erklären. Z. B. könnte man daran denken, daß nur ein geringer Teil von Elektronenübergängen „erfolgreich“ war und die Mehrzahl der Molekeln in Form der nur durch schwache Dispersionskräfte zusammengehaltenen Komponenten A und D vorliegt. Dagegen sprechen aber die infrarotspektroskopischen Befunde¹⁸⁾.

Eine weitere Möglichkeit der Deutung wäre die Annahme, daß im Kristall auch Übergänge von zwei Elektronen von der Donorkomponente auf die Acceptorkomponente vorkommen können ($A + D \rightarrow A^{2+} + D^{2+}$). Die dabei entstehenden doppelt geladenen Ionen wären diamagnetisch und ihr Auftreten in nennenswerter Menge könnte den geringen Betrag des magnetischen Momentes erklären. Merkwürdig bliebe jedoch in diesem Fall, warum gerade die Molekelverbindungen mit den am stärksten oxydierend wirkenden Chinonen den höchsten Paramagnetismus zeigen.

Vermutlich ist die eingangs benutzte Modellvorstellung, die nur 1 Molekel A und 1 Molekel D betrachtet, eine der Situation im festen Zustand nur grob angepaßte Annäherung. Röntgenographische Strukturuntersuchungen¹⁹⁾ an

¹⁵⁾ Liebigs Ann. Chem. 521, 81 [1935].

*) Nach Messungen von Hrn. Dr. A. C. Rose-Innes mit einer paramagnetischen Resonanzapparatur folgt die Suszeptibilität der Verbindung Tetramethyl-*p*-phenylen-diamin-chloranil in einem Temperaturbereich von 4° K bis Zimmertemperatur dem Curieschen Gesetz. (Privatmitteilung von Hrn. Dr. A. C. Rose-Innes.)

¹⁶⁾ W. Pauli, Z. Physik 41, 81 [1927].

¹⁷⁾ J. H. Van Vleck, The Theory of Electric and Magnetic Susceptibilities; Oxford University Press 1932, S. 187.

¹⁸⁾ Hierüber soll von dem einen von uns gemeinsam mit W. Otting berichtet werden.

¹⁹⁾ J. S. Anderson, Nature [London] 140, 583 [1937]; H. M. Powell, G. Huse u. P. W. Cooke, J. chem. Soc. [London] 1943, 153; S. C. Wallwork u. T. T. Harding, Nature [London] 171, 40 [1953].

verschiedenen Molekelverbindungen haben ergeben, daß die Kristallgitter im allgemeinen aus alternierenden Schichten der 2 Komponenten aufgebaut sind. Nach orientierenden kristallographischen Untersuchungen ist damit zu rechnen, daß ähnliches auch für die aus halogenierten *p*-Chinonen und Tetramethyl-phenylendiamin bestehenden paramagnetischen Verbindungen gilt²⁰). In diesem Falle ist es nicht mehr möglich, ein Paar AD für sich zu betrachten. Vielmehr erscheint hier die Möglichkeit einer Wechselwirkung — ob durch Dispersionskräfte oder Austauscheffekte sei dahin gestellt — einer herausgegriffenen Molekel der einen Komponente mit zwei oder mehr der sie umgebenden Molekeln der anderen Komponente gleich groß. Die Folge wäre eine kooperative sich ein- oder mehrdimensional über den Kristall erstreckende Wechselwirkung, deren Einfluß auf das magnetische Verhalten sich schwer voraussehen läßt.

Wertvoller Aufschluß über die Konstitution der paramagnetischen Molekelverbindungen war von den Absorptionsspektren zu erwarten. Insbesondere sollte die Annahme, der Ionen-Zustand sei hier der energetisch tiefere, durch den optischen Vergleich mit Verbindungen vom Mullikenschen Typus, erhärtet werden.

Bei den schwach polaren Molekelverbindungen ist nach Mulliken im sichtbaren Gebiet nur mit einer, auf dem intermolekularen Übergang eines Elektrons (charge-transfer) von der Donor- zur Akzeptorkomponente beruhenden Bande zu rechnen²¹). Zahlreiche Literaturangaben sowie eigene Untersuchungen entsprechen dieser Erwartung²²).

In dem von uns behandelten Beispiel stark polarer Molekelverbindungen liegen die Verhältnisse komplizierter. Zunächst erscheint auch hier das Auftreten einer „charge-transfer“-Bande nicht ausgeschlossen. In diesem Falle müßte die Aufnahme des Lichtquanten nicht wie bei Mullikenschen Verbindungen zu Ionen ($AD \rightarrow A^{\ominus}D^{\oplus}$), sondern zu den im wesentlichen nur durch schwache Dispersionskräfte zusammengehaltenen Komponenten führen. Neben diesem charge-transfer-Übergang sollten noch zwei Termserien in Erscheinung treten, die der Lichtabsorption der isolierten Ionen A^{\ominus} und D^{\oplus} entsprechen, die aber je nach Stärke der Störung durch Bildung der Molekelverbindung modifiziert sind. Da es sich bei den Ionen A^{\ominus} und D^{\oplus} in unseren Fällen durchweg um Systeme mit mindestens einer Bande im sichtbaren Gebiet handelt, wären solche Ionenbanden bei den Molekelverbindungen, wenn auch mehr oder weniger stark lageverschoben, gleichfalls zu erwarten. Die Spektren stark polarer Molekelverbindungen im Sichtbaren und eventuell in nahen Infrarot sollten danach, soweit nicht Banden in ihrer Lage zusammen-

²⁰) Für die Mitteilung dieser Ergebnisse sind wir Hrn. Dr. Robertson, Oxford, zu Dank verpflichtet.

²¹) Etwa von den Komponenten stammende Banden im sichtbaren Gebiet sind hierbei natürlich nicht berücksichtigt.

²²) Vergl. hierzu etwa L. J. Andrews u. R. M. Keefer, J. Amer. chem. Soc. **73**, 4169 [1951]; **75**, 3776 [1953]; J. Landauer u. H. McConnell, ebenda **74**, 1221 [1952]; G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58**, 249 [1954]; Naturwissenschaften **41**, 448 [1954]; D. M. G. Lawrey u. H. McConnell, J. Amer. chem. Soc. **74**, 6175 [1952].

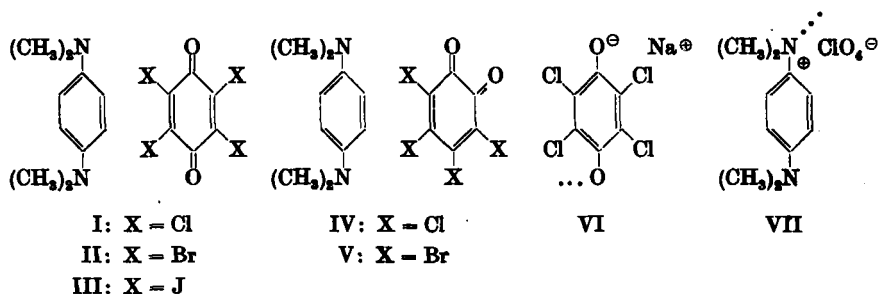
fallen, mindestens zwei, bei Auftreten einer „charge transfer“-Bande drei Absorptionsmaxima aufweisen. Grundsätzlich kann die Eigenabsorption der Ionen A^\ominus und D^\oplus auch bei schwach polaren Molekelverbindungen auftreten. Da hier der niedrigste „ionic state“ aber bereits ein angeregter Zustand ist, werden solche Übergänge im allgemeinen nicht im sichtbaren Gebiet beobachtbar sein. In Abbild. 1 sind die optischen Schwerpunkte der von uns untersuchten Verbindungen im gepreßten Zustand in KBr in Abhängigkeit von den Wellenzahlen dargestellt.

Die Spalten 1 und 2 (Abbild. 1) zeigen die Absorptionsmaxima des stark paramagnetischen Eisencyanids und des diamagnetischen Trijodids von Wursterschem Blau, Spalte 3 die des semichinoiden Chloranil-natriums. In den folgenden Spalten sind die optischen Schwerpunkte paramagnetischer Molekelverbindungen von Tetramethyl-*p*-phenyldiamin mit halogenierten Chinonen und in den letzten Spalten (11 und 12) die der diamagnetischen Trinitrobenzol-Verbindungen von Tetraphenyl-*p*-phenyldiamin und *p*-Phenyldiamin aufgezeichnet.

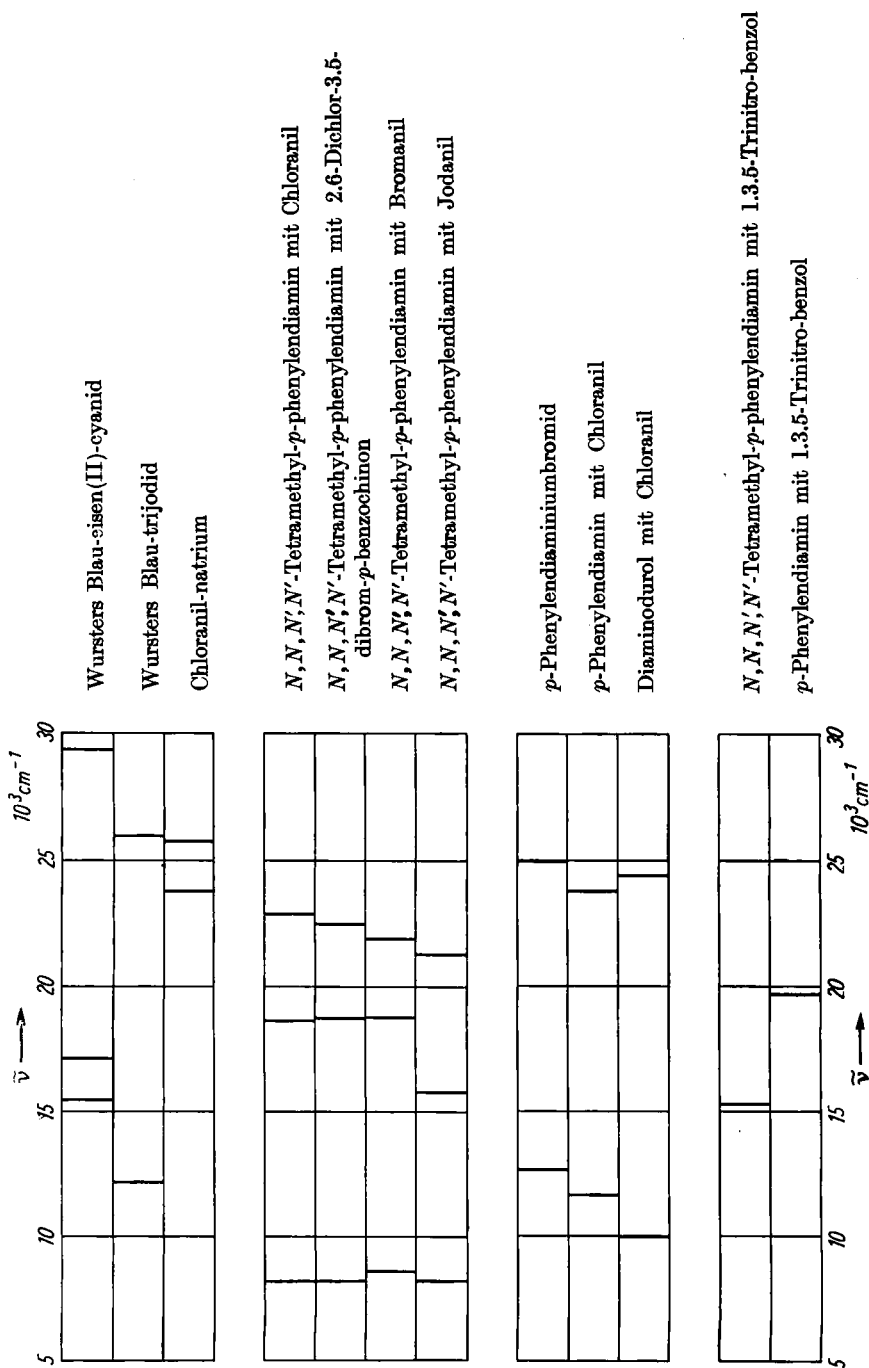
Man erkennt, daß die Spektren sämtlicher in Abbild. 1 angeführter, paramagnetischer Molekelverbindungen mehrbandig sind, während bei den diamagnetischen Trinitrobenzol-Verbindungen nur eine Bande auftritt. Die von halogenierten *p*-Chinonen abgeleiteten Verbindungen zeigen übereinstimmend neben zwei Schwerpunkten im sichtbaren Bereich noch ein Maximum im kurzwelligen Infrarot, das vielleicht von einer „charge-transfer-Bande“ herrühren könnte.

Bei den Verbindungen mit *o*-Chinonen, die ebenfalls im Sichtbaren mehrbandig sind, ist dagegen eine von einem Elektronensprung herrührende Absorption im nahen Infrarot nicht erkennbar.

Wie bereits früher berichtet⁶⁾, werden die von Tetramethyl-*p*-phenyldiamin und halogenierten Chinonen gebildeten Molekelverbindungen von polaren Lösungsmitteln, wie Acetonitril oder Wasser-Alkohol-Gemischen, mit

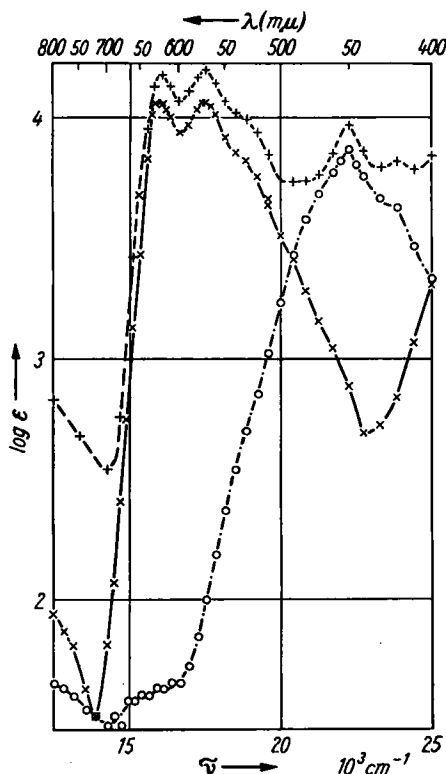


tiefblauvioletter Farbe gelöst, während Lösungen in Benzol oder Dioxan praktisch farblos sind. In Abbild. 2 ist das Absorptionsspektrum einer verdünnten Lösung der Verbindung Tetramethylphenyldiamin-chloranil (I) in Acetonitril mit den Spektren von Natrium-chloranil (VI) und dem Perchlorat von Wursters Blau (VII) verglichen.



Abbild. 1. Optische Schwerpunkte

Man erkennt aus Abbild. 2, daß die Absorptionskurve von I nicht nur die charakteristischen optischen Schwerpunkte von VI (450 $m\mu$) und von VII (575, 620 $m\mu$) aufweist, sondern sich weitgehend als eine Überlagerung der Ionenspektren von VI und VII auffassen läßt. Außerdem fallen beim Vergleich des



Abbild. 2. Absorptionsspektren des Perchlorats von Wursterschem Blau (x-x-x), Chloranil-Na (+--++) und der Molekelverbindung *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-chloranil (o-o-o-o) in Acetonitril

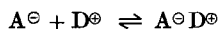
Lösungsspektrums von I mit dem Spektrum im gepreßten Zustand (Abbild. 1) die beträchtlichen Unterschiede hinsichtlich der Lage der Bandenschwerpunkte auf. Diese Befunde sprechen für unsere Auffassung vom Bau dieser Molekelverbindungen. Danach liegen im festen Zustand die durch Wechselwirkung mit Gitternachbarn stark gestörten Ionen vor, während im polaren Lösungsmittel die einfachen Ionen A^{\oplus} und D^{\oplus} in Erscheinung treten. Diese Vorstellung wird durch Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an Lösungen der ionaren Verbindung Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-chloranil in Acetonitril noch weiter gestützt. Demgegenüber zeigte die schwach polare Molekelverbindung Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-1.3.5-trinitrobenzol keine Leitfähigkeit.

In Tafel 2 sind die mit einer einfachen Brückenanordnung gemessenen Widerstände sowie die nach Abzug der Eigenleitfähigkeit des Lösungsmittels erhaltenen molaren Leitfähigkeiten angegeben.

Tafel 2. Molare Leitfähigkeiten von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-chloranil in Acetonitril. Temp. 25°

Konzentration in Mol/l	0.00431	0.00218	0.00110
Widerstand in KΩ	31.5	42	58
Mol. Leitfähigkeit in Ω ⁻¹ cm ²	13.2	17.0	19.1

Die aus Tafel 2 zu ersiehende Konzentrationsabhängigkeit der molaren Leitfähigkeit und deren Temperaturkoeffizient lassen auf ein Gleichgewicht der Art



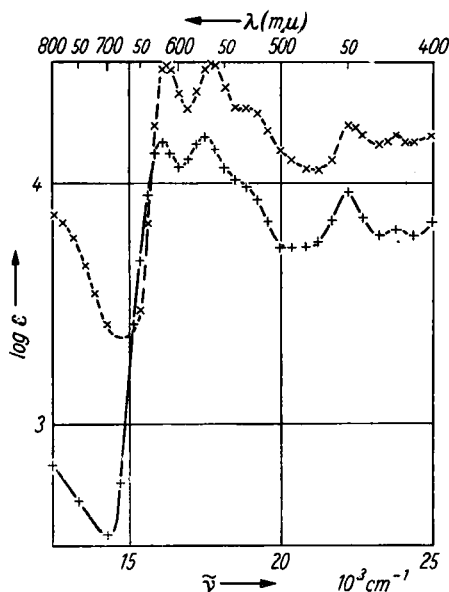
schließen. Erwartungsgemäß leitet die farblose Lösung von I in Dioxan den elektrischen Strom nicht. Die polare Molekelverbindung ist offenbar in dem wenig polaren Lösungsmittel nicht beständig und zerfällt in die ungeladenen Komponenten A und D. In diesem Zusammenhang ist interessant, daß schwach polare Molekelverbindungen in unpolaren Lösungsmitteln stabiler als in polaren Medien sind. Das Verhalten gegenüber Lösungsmitteln läßt offenbar bereits auf die Polarität einer Molekelverbindung schließen.

Wir haben gefunden, daß das Absorptionsspektrum der Molekelverbindung Tetramethylphenylendiamin-chloranil (anders als die Spektren von VI und VII) eine bereits mit freiem Auge erkennbare, ausgeprägte Temperaturabhängigkeit besitzt (Farbumschlag von Blauviolett nach Rot beim Abkühlen). In Abbild. 3 sind die Absorptionskurven gleichkonzentrierter Lösungen bei Zimmertemperatur und bei -35° aufgezeichnet. Man erkennt die beträchtliche Zunahme der Extinktionskoeffizienten sämtlicher Banden bei der tiefen Temperatur. Die Absorptionsmaxima bei 620 mμ und 570 mμ verschieben sich bei dieser Abkühlung um etwa 5 mμ gegen den kurzwelligen Bereich. Außerdem tritt bei -35° noch eine vierte Bande im langwelligen Gebiet auf. Wir glauben diesen Temperatureffekt durch Annahme eines Temperaturgleichgewichtes $A^{\ominus} + D^{\oplus} \rightleftharpoons A^{\ominus}D^{\oplus}$, wie es durch unsere Leitfähigkeitsmessungen nahegelegt wird, deuten zu können. Die bei der tiefen Temperatur vorwiegend absorbierende Form wäre danach das Assoziat $A^{\ominus}D^{\oplus}$. Die Deutung des Spektrums bei -35° erscheint möglich, wenn man annimmt, daß zwischen den Spins der ungepaarten Elektronen im Assoziat Wechselwirkungen zu vernachlässigen sind und die vierte Bande von einem verbotenen „charge-transfer“-Übergang herrührt.

Ein Assoziat $A^{\ominus}D^{\oplus}$ mit zwei Dublettzuständen könnte als echtes Biradikal bezeichnet werden. Zum Unterschied von den Biradikalen von E. Müller²³⁾ werden die beiden Molekelteile, welche die ungepaarten Spins tragen, nicht

²³⁾ Z. B. Fortschr. chem. Forsch. 1, 325 [1949].

durch eine kovalente Bindung, sondern durch Ionen- und Dispersionskräfte zusammen gehalten. Wegen der geringen Löslichkeit unserer Molekelverbindungen in Lösungsmitteln war ein magnetischer Nachweis dieses Zustandes bisher nicht möglich.



Abbild. 3. Absorptionsspektren der Verbindung *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylen-diamin-chloranil bei Zimmertemperatur (+--++) und -35° (x-x-x) in Acetonitril

Wir danken Hrn. Prof. Kuhn herzlich für seine Unterstützung und sein Interesse an dieser Arbeit. Hrn. Dr. K. H. Hausser sind wir für Leitfähigkeitsmessungen, Hrn. A. Leible für Mithilfe bei den magnetischen und optischen Versuchen zu Dank verpflichtet.