

Als Beispiel aus einer anderen Substanzklasse wurden die Spektren von Kreatin und seinem Hydrat verglichen und auch hier Bandenverschiebungen und Intensitätsunterschiede oberhalb von 6μ festgestellt.

Zum Präparieren der kristallwasserhaltigen Substanzen ist zu bemerken, daß beim Pressen der Pastillen unter Vakuum, wie es zum Erhalten klarer Preßlinge notwendig ist⁸⁾, durchweg Spektren der hydratfreien Verbindung oder Mischspektren erhalten wurden. Aus der Intensität der Wasserbande bei 2.9μ kann man abschätzen, daß nicht das gesamte Kristallwasser beim Evakuieren vom Kaliumbromid adsorbiert wird. Deshalb wurden die Hydrate ohne Vakuum in Kaliumbromid präpariert. Die Pastillen wurden dabei meistens ebenso klar und haltbar wie sonst; und der gelegentlich etwas erhöhte Streulichtanstieg störte die Auswertung der Spektren nicht, wie Abbild. 1 und 3 zeigen.

Die Kaliumsalze wurden durch Neutralisation der Säuren mit der ber. Menge $2n\text{KOH}$, Eindampfen i. Vak., Umkristallisieren aus wäßr. Äthanol und Trocknen i. Hochvak. erhalten. Alle Spektren wurden im Perkin-Elmer Doppelstrahlspektrographen Mod. 21 gemessen.

Frl. S. Scheibe danke ich für die sorgfältige Aufnahme der Spektren und Hrn. Dr. B. Franck für anregende Diskussionen.

274. Helmuth Kainer und Walter Otting: Infrarotspektroskopische Unterscheidung schwach-polarer und ionarer Molekelverbindungen

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

(Eingegangen am 13. September 1955)

Es wurden die IR-Spektren von 20 Molekelverbindungen aufgenommen. Während sich die Spektren schwach polarer Verbindungen, abgesehen von NH-Banden, in guter Näherung als Überlagerung der Spektren der beiden Komponenten darstellen lassen, ist dies bei ionaren Verbindungen nicht möglich. Die Anionkomponente wird wesentlich stärker beeinflusst als die Kationkomponente. Ihre Banden werden bis zu 150 cm^{-1} langwellig verschoben. Im kurzwelligen Infrarot um 1μ treten bei den ionaren Verbindungen Absorptionen auf, die durch Elektronensprünge verursacht werden.

Die IR-spektroskopische Unterscheidung zwischen schwach-polaren und ionaren Molekelverbindungen deckt sich mit der auf magnetischem Wege erhaltenen Zuordnung.

Für organische Molekelverbindungen (AD) wurde von W. Brackman¹⁾ und von R. S. Mulliken²⁾ ein Bindungsmechanismus vorgeschlagen, der auf Resonanz zwischen einer unpolaren Form (AD), in der die Komponenten durch van der Waalssche Kräfte, Dispersionseffekte usw. zusammengehalten werden, und einer angeregten polaren Form ($A^{\ominus}D^{\oplus}$) beruht:



Für solche Molekelverbindungen ist Diamagnetismus zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Komponenten A und D über aufgefüllte Elektronenschalen

⁸⁾ U. Schiedt u. H. Reinwein, Z. Naturforsch. 7b, 270 [1952]; B. Franck, Z. Naturforsch. 9b, 276 [1954]. ¹⁾ Recueil Trav. chim. Pays-Bas 68, 147 [1949].

²⁾ J. Amer. chem. Soc. 72, 600 [1950]; 74, 811 [1952].

verfügen. Die Auffindung von Paramagnetismus³⁾ bei einigen Molekelverbindungen von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin und halogenierten Chinonen hatte zu der Vorstellung geführt, daß neben den oben erwähnten schwach polaren Molekelverbindungen von Brackman und Mulliken auch solche stark polarer Natur existenzfähig seien. Für solche ionare Verbindungen ist auch theoretisch ein paramagnetischer Anteil der Suszeptibilität zu erwarten, der im Grenzfall vollständiger magnetischer Dekompensation der Spins der ungepaarten Elektronen und Fehlen von Überlappung $\chi_m = 2 \cdot 1270 \cdot 10^{-6}$ betragen sollte.

Es lag nahe zu untersuchen, ob den ausgeprägten Unterschieden zwischen ionaren und schwach polaren Molekelverbindungen, die sich im magnetischen Verhalten ausdrücken, ähnlich große Unterschiede in anderen physikalischen Eigenschaften entsprechen. In der vorliegenden Arbeit werden die Infrarotspektren verschiedener Molekelverbindungen mitgeteilt und die erhaltenen Ergebnisse mit den Resultaten magnetischer und anderer physikalischer Messungen verglichen.

Schwach polare Molekelverbindungen

a) Molekelverbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol

Wegen der geringen Elektronenaffinität des Trinitrobenzols ist zu erwarten, daß Molekelverbindungen hiermit nur schwach polaren Charakter aufweisen. In Übereinstimmung damit wurde bei der magnetischen Untersuchung, selbst mit einer sehr empfindlichen paramagnetischen Resonanzapparatur, an den Verbindungen *p*-Phenylendiamin-Trinitrobenzol und *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylendiamin-Trinitrobenzol keinerlei Anzeichen von Paramagnetismus gefunden⁴⁾. Auch die Absorptionsspektren im sichtbaren Gebiet folgen bei den uns bekannten Beispielen den Mullikenschen Vorstellungen²⁾, wonach für die Molekelverbindungen eine zusätzliche Bande gefordert wird, die auf dem intermolekularen Übergang eines Elektrons von der Donor- zur Acceptor-Komponente beruht. Weitgehendes Überwiegen der unpolaren Form am Grundzustand der Verbindung Hexamethylbenzol-Trinitrobenzol folgt auch aus Dipolmoment-Messungen von G. Briegleb und J. Czekalla⁵⁾.

Wir untersuchten die Infrarotspektren folgender Molekelverbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol:

Tafel 1. Molekelverbindungen mit 1.3.5-Trinitro-benzol

Hexamethylbenzol-Trinitrobenzol	Dimethylanilin-Trinitrobenzol
<i>p</i> -Phenylendiamin-Trinitrobenzol	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl- <i>p</i> -phenylendiamin-Trinitrobenzol
Benzidin-Trinitrobenzol	<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-benzidin-Trinitrobenzol

Die Spektren der in Kaliumbromid gepreßten Molekelverbindungen wurden mit den Spektren der sie aufbauenden reinen Komponenten verglichen. Dabei haben wir festgestellt, daß die Absorptionskurven der in Tafel 1 aufgeführten

³⁾ H. Kainer, D. Bijl u. A. C. Rose-Innes, *Naturwissenschaften* **41**, 303 [1954]; H. Kainer u. A. Überle, *Chem. Ber.* **88**, 1147 [1955].

⁴⁾ Unveröffentlichte Versuche von H. Kainer u. A. C. Rose-Innes.

⁵⁾ *Naturwissenschaften* **41**, 448 [1954].

Verbindungen sich in sehr guter Annäherung als Überlagerung der Spektren der jeweiligen Komponenten darstellen lassen. Das Auftreten zusätzlicher Banden durch Bildung der Trinitrobenzol-Verbindungen ist in keinem Fall zu erkennen. Es werden lediglich geringfügige Änderungen der Bandenlagen und der relativen Intensitäten beobachtet, die jedoch im Rahmen der Unterschiede liegen, die auch durch Änderungen des Aggregatzustandes oder Kristallsystems bewirkt werden. Eine scheinbare Ausnahme bilden die Molekelverbindungen von am Stickstoff unsubstituierten Diaminen mit Trinitrobenzol. Hier lassen sich auf den ersten Blick merkliche Unterschiede zwischen den Spektren der Molekelverbindungen und denen der entsprechenden Komponenten feststellen. Diese Unterschiede betreffen aber lediglich Banden, die zu den NH_2 -Gruppen gehören.

In allen Spektren (Abbild. 1) erkennt man die NH-Valenzschwingungen an den 2 bis 4 Banden um 3μ . Die jeweils langwelligste NH-Bande der Diamine wird in den entsprechenden Molekelverbindungen sehr stark geschwächt, während die anderen Banden um etwa 0.05μ kurzweilig verschoben auftreten. Vielleicht ist in den Molekelverbindungen die NH-Valenzschwingung weniger stark durch Assoziation beeinflusst als in den kristallisierten Diaminen. In den Absorptionskurven der Diamine erkennt man fernerhin zwischen 12 und 15μ drei breite Banden, die wir Torsionsschwingungen der NH_2 -Gruppen zuschreiben. Diese Banden fehlen in den Spektren der entsprechenden Trinitrobenzol-Verbindungen. Man könnte diesen Befund damit erklären, daß im Kristall der Molekelverbindungen Torsionsschwingungen der NH_2 -Gruppen infolge der räumlich benachbarten polaren Nitrogruppen des Trinitrobenzols unterbunden werden. Wir halten es jedoch für wahrscheinlicher, daß in den kristallisierten Molekelverbindungen die Behinderung der Aminogruppen so gering ist, daß eine Rotation um die CN-Bindung möglich wird.

b) Schwach polare Molekelverbindungen von tetrahalogenierten *p*-Chinonen

Als weitere Beispiele haben wir die folgenden Verbindungen untersucht, an deren Zugehörigkeit zu dem Typ schwach polarer Molekelverbindungen auf Grund magnetischer Messungen⁴⁾ und Bestimmungen der Dipolmomente⁶⁾ kein Zweifel besteht:

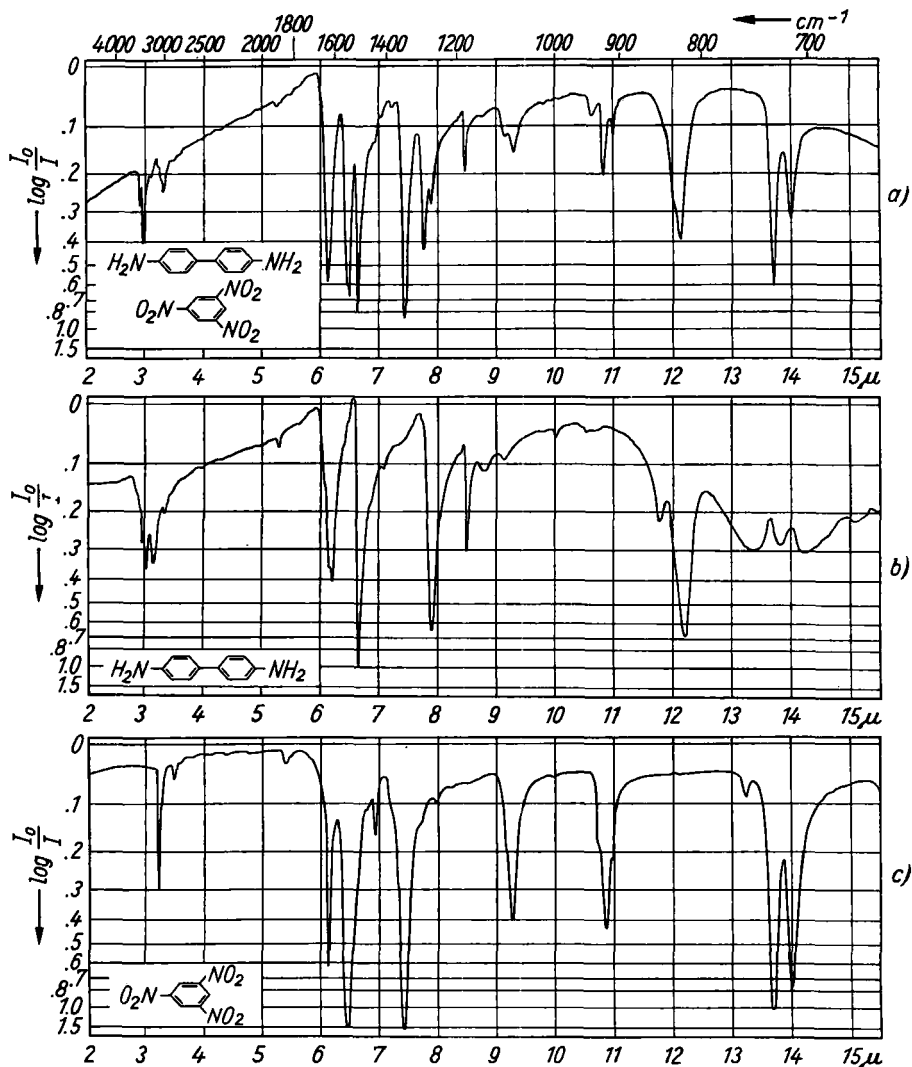
Tafel 2. Molekelverbindungen von tetrahalogenierten *p*-Chinonen

Dimethylanilin-Chloranil (1:1)	Dimethylanilin-Bromanil (1:1)
Hexamethylbenzol-Chloranil (1:1)	Hexamethylbenzol-Bromanil (1:1)

Auch in diesen Fällen findet man in den Absorptionskurven der Molekelverbindungen diejenigen der sie aufbauenden Komponenten fast unverändert wieder. Geringe Unterschiede betreffen die C=O- und C-Halogen-Valenzschwingungen. Als Beispiel sind die Spektren der Verbindung Dimethylanilin-Chloranil und der Komponenten Dimethylanilin und Chloranil angeführt (Abbild. 2a-c).

Während bei den *p*-Chinonen normalerweise die C=O-Absorptionen um 6μ als deutlich aufgespaltene Bande beobachtet werden, ist diese Aufspaltung bei den tetrahalogenierten Chinonen nur sehr gering. Sie nimmt von Chloranil über Bromanil zu Jodanil ab, wo sie nicht mehr beobachtet wurde (vergl. die Abbild. 2c, 5a-c). In den Molekel-

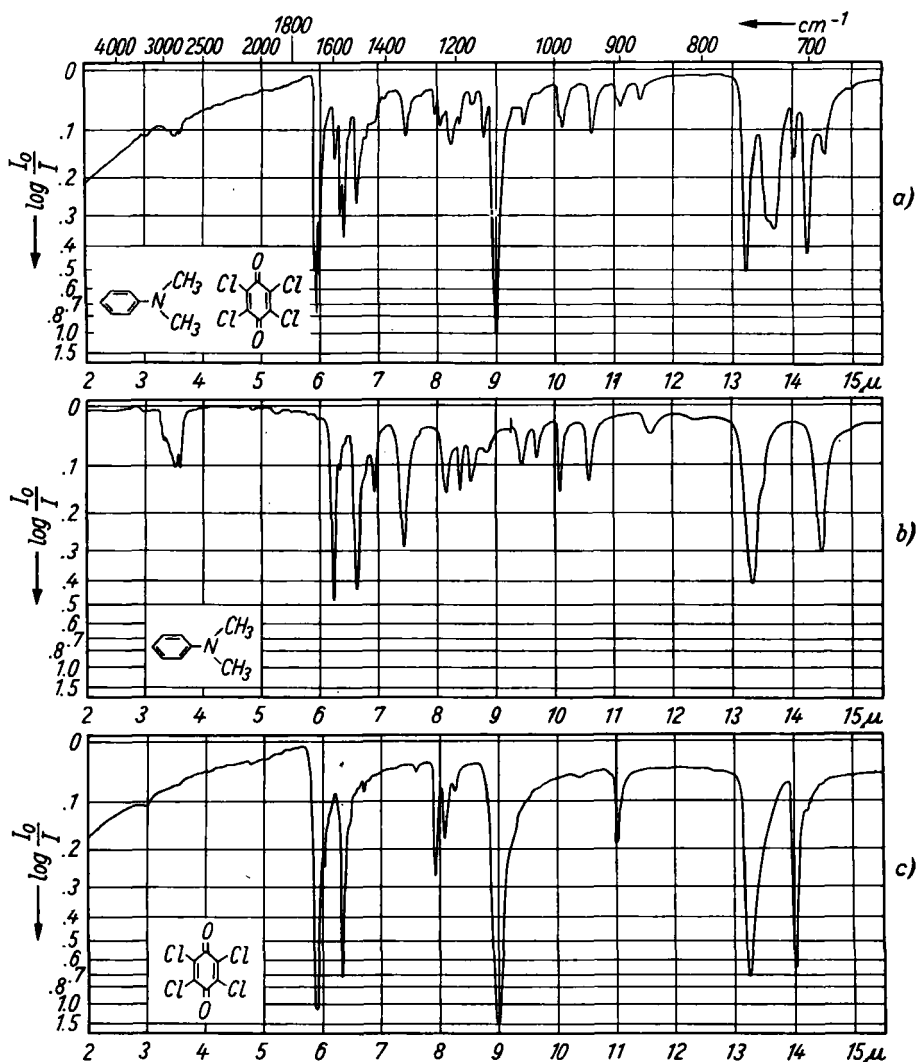
⁶⁾ G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Elektrochem., Ber. Bunsenges. physik. Chem. 58, 249 [1954].



Abbild. 1. IR-Spektren. a) Benzidin-1.3.5-Trinitro-benzol; b) Benzidin; c) 1.3.5-Trinitro-benzol

verbindungen Dimethylanilin-Chloranil und Dimethylanilin-Bromanil ist eine Aufspaltung ebenfalls zu erkennen, in denen mit Hexamethylbenzol dagegen nicht.

Die infrarotspektroskopischen Befunde an den von uns untersuchten schwach polaren Molekelverbindungen fügen sich in den Rahmen der von Brackman und Mulliken entwickelten Vorstellungen. Da der Grundzustand in diesen Fällen ein „non-bonding“ Zustand ist, liegen in der Molekelverbindung die nur durch sehr schwache Beteiligung von angeregten Ionenzuständen beeinflussten Komponenten vor. Die geringen Abweichungen der Gerüstschwingungen lassen sich verstehen, wenn man Störungen durch Dispersionskräfte usw. zwischen den beiden Komponenten in Betracht zieht.



Abbild. 2. IR-Spektren. a) Dimethylanilin-Chloranil (I); b) Dimethylanilin; c) Chloranil

Ionare Molekelverbindungen

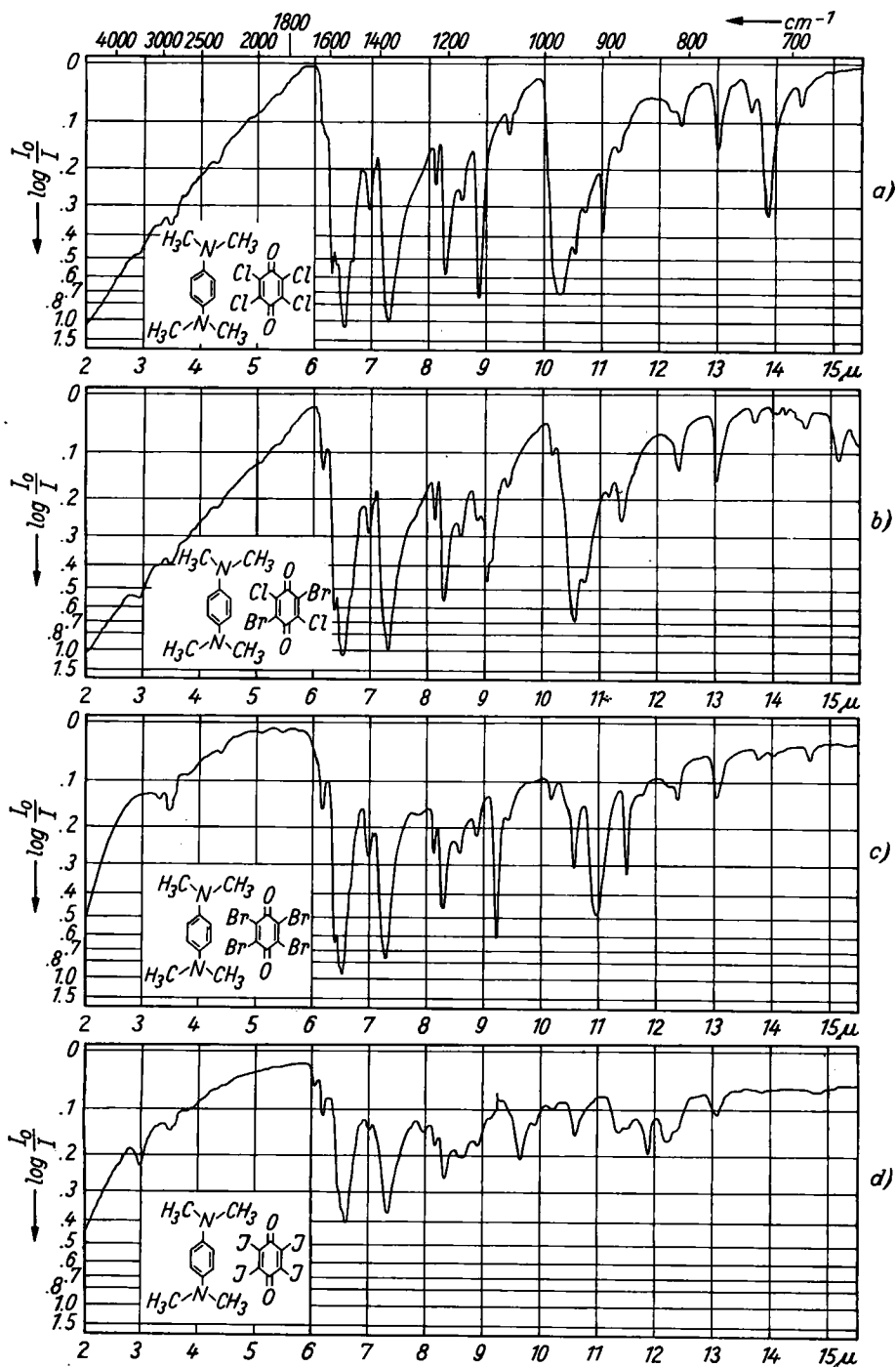
Andere Verhältnisse waren zu erwarten, wenn sich Donorkomponente D und Aczeptorkomponente A stark in ihren Redoxpotentialen unterscheiden, wenn also D ein starkes Reduktions-, A ein starkes Oxydationsmittel ist. In diesem Fall sollte der Ionenzustand energetisch vor dem „non-bonding“-Zustand begünstigt sein. Die Unterschiede lassen sich am Beispiel der schwach polaren Molekelverbindung Dimethylanilin-Chloranil (I) und der ionaren Verbindung N,N,N',N' -Tetramethyl-*p*-phenyldiamin-Chloranil (II) veranschaulichen. In der schwach polaren Verbindung (I) liegt der Ionenzustand infolge der geringen Resonanzstabilisierung des Dimethylanilinium-

Kations energetisch viel höher als der „non-bonding“-Zustand, während in der ionaren Verbindung (II) der Ionenzustand wegen der großen Stabilität des Tetramethylphenylendiaminium-Kations energetisch begünstigt wird. Das Tetramethylphenylendiaminium-Kation vermag auch mit anorganischen Anionen stabile Radikalsalze zu bilden (Farbsalze von Wursterschem Blau). Dieser Unterschied zwischen I und II zeigt sich sehr deutlich in den magnetischen Eigenschaften und in den Ultraviolettpektren dieser Verbindungen (I: diamagnetisch, eine Bande im sichtbaren Gebiet; II: zeigt Paramagnetismus, mehrere Banden im sichtbaren Gebiet). Nach diesen Vorstellungen sollten auch die Unterschiede zwischen den Spektren der Komponenten im freien Zustand und als Bestandteil der ionaren Molekelverbindung viel größer sein als die entsprechenden Unterschiede bei schwach polaren Molekelverbindungen. Dies ist tatsächlich der Fall. Die Spektren sämtlicher ionarer Verbindungen, die wir bis jetzt daraufhin untersuchten, zeigen auf den ersten Blick beträchtliche Abweichungen von den Spektren ihrer beiden Komponenten. Sie lassen sich in keinem Falle als eine Überlagerung der beiden Komponenten-Spektren auffassen. Als Beispiele für die von uns untersuchten ionaren Molekelverbindungen von aromatischen Diaminen und tetrahalogenierten *p*-Chinonen geben wir die Spektren der entsprechenden Verbindungen mit Tetramethyl-*p*-phenylendiamin wieder (Abbild. 3a–d). Das Spektrum von Tetramethyl-*p*-phenylendiamin ist in Abbild. 4 angegeben, die Spektren der verwendeten *p*-Chinone zeigen die Abbild. 2c, 5a–c.

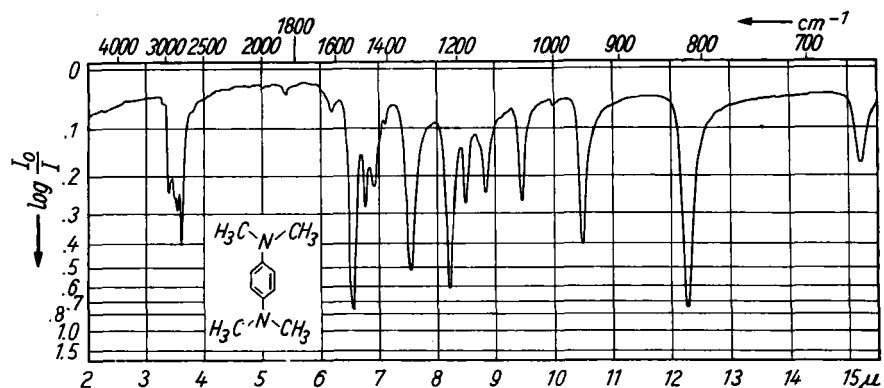
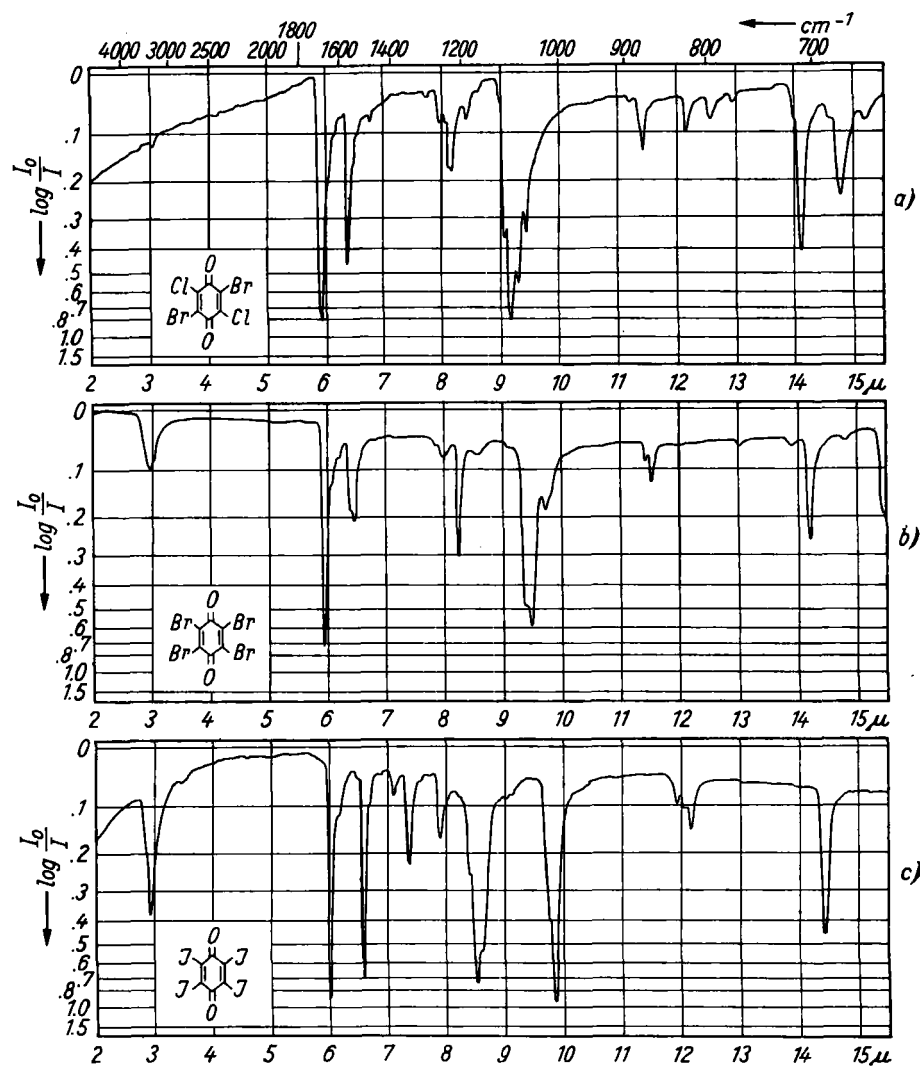
Obwohl die Spektren der Molekelverbindungen (Abbild. 3) keine Überlagerung der beiden Komponenten-Spektren darstellen, zeigt die feinere Untersuchung gewisse Regelmäßigkeiten, die besonders deutlich beim Aufsuchen spektraler Übergänge in den homologen Serien werden. Betrachtet man zunächst die Serie der tetrahalogenierten Chinone für sich, so beobachtet man eine langwellige Verschiebung praktisch aller Banden beim Übergang von Chloranil über Dichlor-dibromchinon und Bromanil zu Jodanil. Dies ist besonders auffällig bei den Bandengruppen A um 8–8.5 μ und B 9–10 μ , zeigt sich aber, allerdings weniger ausgeprägt, auch an der C=O-Bande um 6 μ .

Die bekannte Tatsache, wonach sich die Banden der C-Halogen-Valenzschwingungen mit zunehmender Masse des Halogens langwellig verschieben, kann in unseren Spektren, die mit einem NaCl-Prisma aufgenommen wurden, nur teilweise beobachtet werden (Banden mit $\lambda > 13 \mu$).

Beim Vergleich der Spektren der Molekelverbindungen untereinander fällt auf, daß auch hier zwei relativ starke Bandengruppen eine ausgeprägte Tendenz der langwelligen Verschiebung mit zunehmender Masse der Halogenatome aufweisen: Bandengruppe C 8.9–9.7 μ ; D 10–12 μ . Wie es zu erwarten war, verschieben sich auch die C-Halogen-Banden beim Übergang von Cl \rightarrow J gegen den langwelligen Bereich. Abgesehen von diesen 3 Bandengruppen, sind die Spektren der 4 ionaren Verbindungen auffallend ähnlich. Die Vermutung liegt nahe, daß den Bandengruppen C und D der Molekelverbindungen die Bandengruppen A und B der zugehörigen *p*-Chinone entsprechen, daß also diese Chinonbanden in den Molekelverbindungen um 100 bis 150 cm^{-1} langwellig verschoben auftreten. Nachdem auch die C-Halogen-



Abbild. 3. IR-Spektren. a) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamin-Chloranil (II); b) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamin-Dichlor-dibrom-chinon; c) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamin-Bromanil; d) *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenylenediamin-Jodanil


Abbild. 4. IR-Spektrum von *N,N,N',N'*-Tetramethyl-*p*-phenyldiamin


Abbild. 5. IR-Spektren. a) Dichlor-dibrom-quinon; b) Bromanil; c) Jodanil

Valenzschwingungsbande im Spektrum 3 a) langwellig verschoben bei 13.9μ auftritt, nehmen wir an, daß Ähnliches auch für andere Banden der Chinone zutreffen kann. Da in den Molekelverbindungen die für Chinone charakteristische starke Bande bei 6μ an dieser Stelle nicht mehr beobachtet wird, das kurzwelligste Mitglied der Bandengruppe um 6.5μ sich aber in der Serie Abbild. 3a–d mit steigender Masse der Halogenatome ebenfalls langwellig verschiebt, vermuten wir, daß diese Bande der C=O-Frequenz der Chinone bei 6μ entspricht. Dies ist die kurzwelligste stärkere Absorption im Doppelbindungsbereich. Alle übrigen Banden zwischen 6.3 und 8.6μ , die theoretisch noch als C–O-Frequenzen zur Diskussion stehen könnten, lassen sich dagegen zwanglos als der Kation-Komponente zugehörig deuten. Wir beobachten also die auffällige Tatsache, daß in dieser Reihe im Bereich von 5 – 12μ die starken Banden der halogenierten Chinone in den entsprechenden ionaren Molekelverbindungen um 100 – 150 cm^{-1} langwellig verschoben wieder auftreten. Da die an diesen Schwingungen beteiligten Massen die gleichen geblieben sind, müssen die entsprechenden Kraftkonstanten geschwächt worden sein. Durch diese Schwächung kommen die C=O-Frequenzen der Molekelverbindungen in einen Bereich, in dem die antisymmetrische C–O-Frequenz des Carboxylat-Anions gefunden wird. Im Carboxylat-Anion kann man mit einem Bindungsgrad von etwa 1.7 der beiden gleichwertigen C–O-Bindungen rechnen.

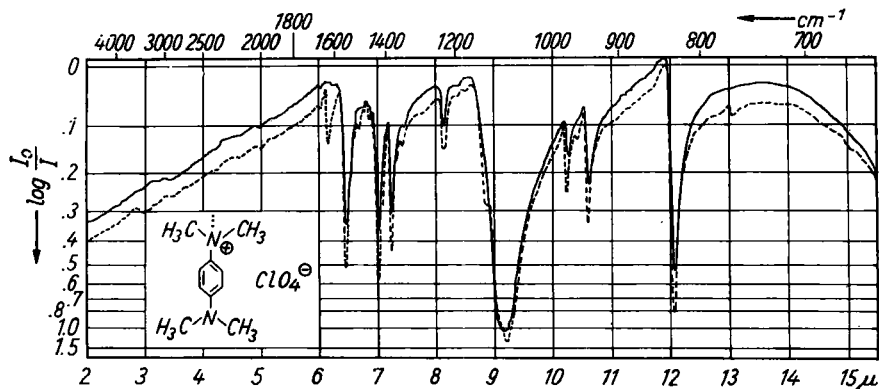
Im Gegensatz zu den Gerüstschwingungen der Chinon-Komponente, die, wie oben gezeigt, bei Bildung der ionaren Verbindungen die beschriebenen beträchtlichen Änderungen erleiden, ist dies bei der Amin-Komponente nur in weniger ausgeprägtem Maße der Fall. Wie nämlich der Vergleich des Spektrums von Tetramethyl-*p*-phenylendiamin (Abbild. 4) mit denen der Molekelverbindungen (Abbild. 3a–d) zeigt, lassen sich hier die meisten Banden des Diamins als relativ wenig lageverschoben wiedererkennen. Freilich sind alle diese Änderungen deutlich stärker als im Falle der schwach polaren Molekelverbindung von Tetramethylphenylendiamin mit Trinitrobenzol. Die auffallendsten Änderungen beobachtet man bei den ν - und γ -CH-Frequenzen um 3.5 und 12.3μ , deren Intensitäten in den Molekelverbindungen bemerkenswert gering sind, sowie an der relativ starken Verschiebung der δ -CH₃-Bande bei 7.55μ .

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß auch die Unterschiede zwischen dem Infrarotspektrum von Tetramethylphenylendiamin und demjenigen des daraus durch Verlust eines Elektrons entstandenen Radikalsalzes Wursters-Blau-perchlorat (Abbild. 6) gering sind. Sie halten sich in der gleichen Größenordnung wie bei den Molekelverbindungen.

Von Wursters-Blau-perchlorat, das bei tiefen Temperaturen eine Abnahme des Paramagnetismus zeigt⁷⁾, haben wir das Infrarotspektrum auch bei tiefer Temperatur untersucht (Abbild. 6, punktierte Kurve). Außer den üblichen spektroskopischen Änderungen bei tiefer Temperatur (schärfere Banden, Aufspaltung und geringfügige Verschiebung mancher Banden) beobachtet man hier das Auftreten einer neuen Bande bei 6.15μ , die ab -100° sichtbar wird und bei -195° die Intensität mittelstarker Banden erreicht. Dieser

⁷⁾ T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend u. S. I. Weissman, J. phys. Chem. 57, 504 [1953].

Effekt ist reversibel. Die Bande liegt in einem Bereich, wo C=N-Bindungen absorbieren. Auch die Oberschwingung der Bande bei $12.1\ \mu$ kann hier auftreten. Wir halten es aber für wahrscheinlicher, daß eine Ringschwingung durch Änderung des Dipolmomentes bei



Abbild. 6. IR-Spektrum von Wursters-Blau-perchlorat

tiefer Temperatur sichtbar wird, die bei Zimmertemperatur nicht absorbiert. Ein ähnlicher Effekt wurde bei Radikalsalzbildung von aromatischen Aminen beobachtet⁸⁾. Für diese Deutung spricht auch das Auftreten einer allerdings sehr schwachen Bande bei $8.5\ \mu$ bei tiefer Temperatur.

Alle diese infrarotspektroskopischen Befunde passen gut zu den entwickelten Vorstellungen³⁾ über den Bau ionarer Molekelverbindungen und ergänzen das aus magnetischen Suszeptibilitätsmessungen gewonnene Bild. Paramagnetische Resonanzmessungen und Messungen mit der magnetischen Waage hatten übereinstimmend eine Zunahme des Betrages der paramagnetischen Suszeptibilität in der Reihe Tetramethylphenylendiamin-Chloranil (0.2 %) über Tetramethylphenylendiamin-Bromanil (2 %) zu Tetramethylphenylendiamin-Jodanil (33 %) ergeben. Es mußte offenbleiben, ob diese unterschiedlichen Werte des Paramagnetismus auf dem Vorliegen von 2 durch eine genügend hohe Potentialschwelle voneinander getrennten Modifikationen beruhen, wobei in der einen die Molekel durch den von Mulliken diskutierten Bindungsmechanismus (schwach polar) zusammengehalten werden, während in der anderen Elektronenübergänge erfolgt sind (ionar). Die unterschiedlichen paramagnetischen Suszeptibilitäten ließen sich durch einen verschiedenen Gehalt an ionarem Anteil erklären. In diesem Falle sollten aber die für schwach polare Molekelverbindungen geltenden Verhältnisse für den schwach polaren Anteil in unseren Fällen ebenfalls zutreffen. Für einen solchen schwach polaren Anteil, für den u. a. das Vorhandensein der charakteristischen C=O-Frequenzen der Chinone bei $6\ \mu$ zu fordern wäre, geben unsere Spektren indessen keinen Anhalt. Auch für das Vorliegen doppelt geladener Ionen ($A + D \rightarrow A^{2+} + D^{2+}$), die diamagnetisch sind, finden wir keinen Hinweis. Wie die spektroskopische Untersuchung eines solchen doppelt geladenen Chinon-diimoniumsalzes, des von S. Hünig und W. Daum⁹⁾ dargestellten *N,N*-Dimethyl-*p*-benzochinon-diimonium-di-perchlorats, zeigt, tritt hier, wie zu erwarten, bei $5.9\ \mu$ eine starke Bande auf, die der chinoiden

⁸⁾ W. Otting u. H. Kainer, Chem. Ber. 87, 1205 [1954].

⁹⁾ Chem. Ber. 88, 1238 [1955].

C=N-Bindung zugeschrieben werden muß. Diese charakteristische Bande bei 5.9μ wird aber in keiner der von uns untersuchten ionaren Molekelverbindung beobachtet. Die auffallende Ähnlichkeit der Spektren der Verbindungen von Abbild. 3 untereinander spricht vielmehr dafür, daß diesen Substanzen unabhängig von dem Betrag des beobachteten Paramagnetismus ein gleichartiger ionarer Bindungsmechanismus zugrunde liegt. Der geringe Paramagnetismus ist vermutlich durch Wechselwirkung der ungepaarten Elektronen mit denen benachbarter Molekeln bedingt. Diese Auffassung erscheint auch durch das Auffinden von Halbleiter-Eigenschaften bei einigen dieser Verbindungen experimentell gestützt¹⁰⁾.

Auch bei anderen merichinoiden Verbindungen und einigen Phenaziniumsalzen sind im festen Zustand paramagnetische Suszeptibilitäten gefunden worden, die beträchtlich unter denen nach der Strukturformel zu erwartenden liegen. Das Erreichen des theoretischen Suszeptibilitätswertes ($\chi_m = +1270 \cdot 10^{-6}$; $T = 293^\circ\text{K}$) scheint bei diesen Verbindungen nur dann möglich, wenn durch genügend große Substituenten eine Wechselwirkung zwischen den benachbarten Molekeln verhindert wird¹¹⁾.

Außer den hier besprochenen Substanzen haben wir die ebenfalls schwach paramagnetischen Verbindungen von *p*-Phenylendiamin mit Chloranil, Bromanil und Jodanil sowie die Verbindung Diaminodurol-Chloranil untersucht. Wir fanden hier analoge Gesetzmäßigkeiten: langwellige Elektronensprungsbande um 1μ , langwellige Verschiebung von Banden der Chinonkomponente. Wie bei den schwach polaren Molekelverbindungen von *p*-Phenylendiamin und Diaminodurol fallen auch hier die langwelligen Banden der Torsionsschwingungen der NH_2 -Gruppen weg.

Für die Verbindung Tetramethylphenylendiamin-2.5-Dibrom-*p*-xylochinon (1:1) war mit der paramagnetischen Resonanzapparatur der allerdings verschwindend geringe Paramagnetismus von 0.05 % d. Th. für ein ungepaartes Elektron gefunden worden. Die Ergebnisse von Leitfähigkeitsmessungen und das Spektrum im sichtbaren Gebiet, das zum Unterschied von denen ionarer Verbindungen nur eine Bande aufweist, sprechen aber für schwach polaren Charakter. Hierzu paßt auch das Infrarotspektrum, das sich wie die Spektren der im ersten Abschnitt behandelten Verbindungen als einfache Überlagerung der Komponenten-Spektren beschreiben läßt. Vielleicht handelt es sich hier um einen Übergangstyp zwischen schwach polaren und ionaren Molekelverbindungen. Wir halten es jedoch für viel wahrscheinlicher, daß der geringfügige Paramagnetismus von einer spurenweise vorhandenen paramagnetischen oder ferromagnetischen Verunreinigung herrührt.

Die infrarotspektroskopische Untersuchung vermag danach, soweit das jetzige Untersuchungsmaterial reicht, eine einfache Möglichkeit zur Unterscheidung schwach polarer und ionarer Molekelverbindungen zu bieten. Dies dürfte besonders in solchen Fällen von Nutzen sein, wo eine Entscheidung auf magnetischem Wege nur durch die sehr empfindliche Elektronen-Resonanzmethode zu erreichen wäre.

Wir danken Hrn. Professor Kuhn herzlich für sein Interesse an der vorliegenden Arbeit sowie für wertvolle Ratschläge.

¹⁰⁾ A. C. Rose-Innes, D. Phil. Thesis, Oxford 1954.

¹¹⁾ H. Kainer u. K. H. Hausser, Chem. Ber. **86**, 1563 [1953].