

WILHELM KUCHEN, ARTUR JUDAT¹⁾ und JOSEF METTEN

Metallkomplexe der Dialkyldithiophosphinsäuren, II 2)

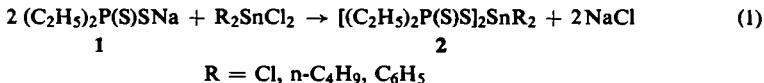
Synthese und Dipolmomente einiger Diäthyldithiophosphinato-Komplexe

Aus dem Institut für Anorganische Chemie und Elektrochemie der
Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

(Eingegangen am 28. Mai 1965)

Bei der Umsetzung von Natriumdiäthylthiophosphinat ($(C_2H_5)_2P(S)Na$ mit R_2SnCl_2 entstehen Chelatkomplexe des Typs $\left[(C_2H_5)_2P\begin{array}{c} S \\ \diagup \\ R_2Sn \\ \diagdown \\ S \end{array}\right]_2SnR_2$ ($R = Cl, C_6H_5, n-C_4H_9$), deren Dipolmomente auf eine *cis*-Konfiguration von R in diesen höchstwahrscheinlich oktaedrischen Komplexen des hexakoordinierten Sn^{IV} schließen lassen. — Die für einige Diäthylthiophosphinato-Verbindungen

Im Verlaufe unserer Untersuchungen über Komplexverbindungen der Dialkyl-dithiophosphinsäuren fanden wir, daß Zinntetrachlorid bzw. Diorganozinndichloride beim Erwärmen mit Natriumdiäthylthiophosphinat (1) in Benzol glatt nach



reagieren³⁾. Hierbei entstehen in ca. 90-proz. Ausbeute die Verbindungen **2** als gut kristallisierende, luftunempfindliche Stoffe. Sie besitzen scharfe Schmelzpunkte und lösen sich ziemlich leicht in einer Reihe organischer Lösungsmittel. Von Wasser werden sie nicht benetzt. Thermisch sind sie einigermaßen beständig.

Während ihre Lösungen, z. B. in trockenem Benzol oder Toluol, auch nach längerem Erhitzen unter Rückfluß keine merkliche Veränderung zeigen, zersetzt sich das Dichlorobis(diäthyldithiophosphinato)-zinn(IV) (**2**, R = Cl) beim Schmelzpunkt allmählich unter Abscheidung von SnS_2 . Die Diorganoverbindungen (**2**, R = n-C₄H₉, C₆H₅) hingegen lassen selbst nach $\frac{1}{2}$ stdg. Erhitzen ihrer Schmelze auf ca. 180° nur eine geringfügige Zersetzung erkennen.

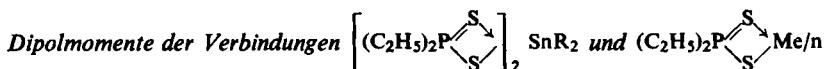
Es liegt nahe, die Verbindungen 2, die den 2-zähnigen Liganden $(C_2H_5)_2P(S)^\ominus$ enthalten, aufgrund ihrer stöchiometrischen Zusammensetzung als Chelatkomplexe

¹⁾ Teil der Dissertat. *A. Judat*, Techn. Hochschule Aachen 1964.

2) I. Mitteil.: *W. Kuchen, J. Metten und A. Judat*, Chem. Ber. 97, 2306 (1964).

³⁾ *W. Kuchen und A. Judat, Angew. Chem. 75, 679 (1963); Angew. Chem. internat. Edit. 2, 554 (1963).*

des Typs $\left[(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})_2\right]_2\text{SnR}_2$ mit hexakoordiniertem Zinn(IV) aufzufassen. Dies gilt offensichtlich auch für die Dichloroverbindung; denn Leitfähigkeitsmessungen in Dimethylformamid zeigen, daß es sich bei ihr um einen Nichteletkolyten handelt.



Bei oktaedrischer Anordnung der Liganden ergibt sich für die Verbindungen 2 die Möglichkeit einer *cis-trans*-Isomerie. Die *cis*-Formen können darüber hinaus noch als Bild-Spiegelbild-Isomere vorliegen.

Die scharfen Schmelzpunkte der nach Gl. (1) in hoher Ausbeute erhaltenen Stoffe lassen darauf schließen, daß bei dieser Umsetzung praktisch nur eines der beiden möglichen geometrischen Isomeren entsteht. Um welche der beiden Formen es sich hierbei handelt, versuchten wir durch Messung ihrer Dipolmomente zu klären.

Die Ergebnisse, die nach dem vereinfachten Auswerteverfahren von *Guggenheim*⁴⁾ und *Smith*⁵⁾ aus Dielektrizitätskonstante und Brechungsindex sowie im Falle der Dichloroverbindung zusätzlich nach *Debye* aus Dielektrizitätskonstante, Brechungsindex und Dichte der benzolischen Lösungen dieser Substanzen ermittelt wurden, zeigt Tab. 1.

Tab. 1. Eigenschaften und Dipolmomente (in Benzol, 20°) der Verbindungen 2.
 μ^* ermittelt nach Guggenheim, μ^{**} nach Debye (ohne Berücksichtigung der Atompolarisation)

R	Schmp.	Farbe	$\mu^* [D]$	$\mu^{**} [D]$
Cl	171–172°	gelb	7.71	7.62
C_6H_5	149.5°	farblos	3.32	—
n-C ₄ H ₉	40.5°	farblos	3.22	—

Die gefundenen Dipolmomente, die sich im Einklang mit dem abnehmenden Gruppenmoment von R in der Reihenfolge Cl, C_6H_5 , n-C₄H₉ verringern, scheinen zunächst eindeutig für das Vorliegen der *cis*-Formen zu sprechen. Es ist hierbei jedoch zu berücksichtigen, daß verschiedentlich für Chelatkomplexe z. T. beträchtliche Dipolmomente ermittelt wurden, obwohl bei ihnen nach Art und sterischer Anordnung ihrer Liganden kein Gesamtmoment auftreten sollte.

Diese Erscheinung wurde u. a. besonders eingehend an einigen Metallacetylacetonaten untersucht und auf eine anomal hohe Atompolarisation zurückgeführt^{6,7)}. Letztere ist vermutlich eine Folge von Knickschwingungen, zu denen die Chelatringe durch das elektrische Wechselfeld angeregt werden, so daß es zu einer Deformation der bei Abwesenheit des Feldes unpolaren Moleküls kommt⁸⁾. Daß diese Verbindungen höchstwahrscheinlich kein permanentes Dipolmoment besitzen, läßt sich aus Ergebnissen schließen, die bei der Untersuchung des Berylliumacetylacetonats erhalten wurden; denn die Gesamtpolarisation, die für diese

4) E. A. Guggenheim, Trans. Faraday Soc. **45**, 714 (1949).

5) J. W. Smith, Trans. Faraday Soc. **46**, 394 (1950).

6) J. W. Smith und W. R. Angus, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **137**, 372 (1932).

7) A. E. Finn, G. C. Hampson und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1254.

8) I. E. Coop und L. E. Sutton, J. chem. Soc. [London] **1938**, 1269.

thermisch hinreichend stabile Substanz in der Dampfphase innerhalb eines weiten Temperaturbereiches gemessen wurde, erwies sich als temperaturunabhängig⁸⁾. Beim Fehlen einer Orientierungspolarisation läßt sich die Atompolarisation jedoch aus der Differenz der experimentell ermittelten Gesamt- und Elektronenpolarisation errechnen. Wie sich zeigte, beträgt sie bei den Metallacetylacetonaten ca. 30–60% der Elektronenpolarisation, ein Prozentsatz, der wesentlich höher ist als der Erfahrungswert von ca. 10–20%, der häufig bei der Berechnung von Dipolmomenten für die Atompolarisation näherungsweise in Rechnung gestellt wird.

Im Hinblick auf die Dipolmomente der Verbindungen **2** bemühten wir uns daher festzustellen, ob auch bei Chelatkomplexen der Diäthyldithiophosphinsäure solch relativ hohe Atompolarisationen auftreten, und inwieweit sich bei ihrer Berücksichtigung die in Tab. 1 aufgeführten Werte verändern.

Hierzu ermittelten wir die Dipolmomente verschiedener Komplexe des Typs $(C_2H_5)_2P=S\text{---}S\text{---}Me/n$ (Tab. 2) und errechneten für einige dieser Substanzen aus der Differenz von Gesamt- und Elektronenpolarisation die Atompolarisation (Tab. 3) unter der Voraussetzung, daß diese Chelatkomplexe in Analogie zu den Metallacetylacetonaten kein permanentes Dipolmoment besitzen, was allerdings nur bei koplanarer, oder doch zumindest annähernd ebener Anordnung der 4 Chelatringatome zu erwarten ist.

Im vorliegenden Fall war es nicht möglich, z. B. durch Messung der Polarisation in der Dampfphase bei verschiedenen Temperaturen einen direkten Hinweis für das Vorliegen oder Fehlen einer Orientierungspolarisation zu erhalten, da die untersuchten Substanzen sich nicht unzersetzt verdampfen lassen.

Tab. 2. Dipolmomente von Komplexen des Typs $(C_2H_5)_2P=S\text{---}S\text{---}Me/n$ (in Benzol, 20°).

μ^* ermittelt nach Guggenheim und Smith, μ^{**} nach Debye (ohne Berücksichtigung der Atompolarisation), $\mu_{15\%}$ (Atompolarisation mit 15% der Elektronenpolarisation berücksichtigt)

Me	$\mu^* [D]$	$\mu^{**} [D]$	$\mu_{15\%} [D]$
Pb ^{II}	1.94	1.97	1.76
Zn ^{II}	1.37	1.37	1.08
Ni ^{III9)}	1.49	1.49	1.23
Co ^{II}	1.43	—	—
Bi ^{III}	2.52	2.47	2.17
Cr ^{III}	1.38	1.43	1.01

Die Ergebnisse in Tab. 2 zeigen, daß nach beiden Auswerteverfahren für die Diäthyl-dithiophosphinato-Komplexe endliche Dipolmomente resultieren. Führt man die ermittelten Momente lediglich auf eine hohe Atompolarisation zurück, so erhält man für letztere Werte, die, wie aus Tab. 3 hervorgeht, ca. 30–70% der gemessenen Elektronenpolarisation betragen. Sie liegen damit in der gleichen prozentualen Größenordnung wie die für die Metallacetylacetonate und für eine Reihe anderer Chelatkomplexe berechneten Atompolarisationen^{8, 10)}.

⁹⁾ L. Malatesta fand für $[(C_2H_5)_2P(S)S]_2Ni$, Schmp. 140.5°, ein Moment von 1.66 D (in Benzol bei 31°, ohne Berücksichtigung der Atompolarisation): Gazz. chim. ital. 76, 182 (1946).

¹⁰⁾ J. MacQueen und J. W. Smith, J. chem. Soc. [London] 1956, 1821.

Tab. 3. Gesamtpolarisation P , Elektronenpolarisation P_E , Atompolarisation $P - P_E$ und Atompolarisation in % der Elektronenpolarisation für Komplexe des Typs $(C_2H_5)_2P\begin{array}{c} \backslash S \\ \diagup \\ Me/n \end{array}$

Me	P [ccm]	P_E [ccm]	$P - P_E$ [ccm]	$\frac{100(P - P_E)}{P_E}$ [%]
Pb ^{II}	193	112	81	72
Zn ^{II}	137	98	39	40
Ni ^{II}	146	99	47	47
Bi ^{III}	318	191	127	66
Cr ^{III}	184	142	42	30

Diese Ergebnisse erlauben naturgemäß keine definitive Aussage, ob und inwieweit die $P - P_E$ -Werte eine Orientierungspolarisation beinhalten. Bemerkenswert ist jedoch, daß sie ihrer Größe nach durchaus mit solchen Werten vergleichbar sind, die im Falle anderer Chelatkoplexe lediglich der Atompolarisation zugeschrieben wurden.

Mit ziemlicher Sicherheit läßt sich hingegen sagen, daß der diamagnetische¹¹⁾ und daher planare Ni^{II}-Komplex kein permanentes Dipolmoment besitzt. Selbst bei nicht koplanarer Anordnung der Chelatringatome, z. B. bei Herausragen der Phosphoratome aus der Molekülebene, dürfte für diese Verbindung kein permanentes Moment resultieren, es sei denn — was sehr unwahrscheinlich ist — dieser Komplex läge in einer *cis*- bzw. Wannenform vor. Eine solche Konfiguration wäre jedoch sicherlich energetisch weniger begünstigt als die entsprechende unpolare *trans*- bzw. Sesselform und müßte sich demnach leicht in letztere umwandeln lassen. Irgendwelche Anzeichen dafür, daß der von uns untersuchte Ni^{II}-Komplex, z. B. beim Erhitzen, eine Umwandlung erfährt, haben wir jedoch nicht beobachtet. So verändert sich sein Schmelzpunkt weder nach Umkristallisation aus hochsiedenden Lösungsmitteln, noch nach wiederholtem Schmelzen. In diesem Falle dürfte also mit großer Wahrscheinlichkeit der Wert $P - P_E = 47$ ccm = 47 % P_E allein auf die Atompolarisation entfallen, zu der neben den bereits erwähnten Knickschwingungen vielleicht auch noch im elektrischen Feld erfolgende Deformationsschwingungen innerhalb der Chelatringe beitragen.

Wir haben daraufhin das Dipolmoment der Dichloroverbindung (2, R = Cl) erneut berechnet, indem wir nunmehr 70 % der für diesen Komplex ermittelten Elektronenpolarisation als Atompolarisation veranschlagten.

Tab. 4. Dipolmoment von $[(C_2H_5)_2PS_2]_2SnCl_2$ (in Benzol, 20°)

$$P = 1331 \text{ ccm}; P_E = 125 \text{ ccm}; P_{At} = 70\% P_E = 87.5 \text{ ccm}; \\ P_{Or} = P - P_E - P_{At} = 1118.5 \text{ ccm}; \mu_{70\%} = 7.3 \text{ D}$$

Tab. 4 zeigt, daß selbst unter Berücksichtigung einer hohen Atompolarisation für das Dichloro-bis(diäthyldithiophosphinato)-zinn(IV) ein erhebliches Moment resultiert, wie es in dieser Größenordnung für eine *cis*-Konfiguration der beiden Chloratome im oktaedrischen Komplex zu erwarten wäre. Obwohl wir analoge Berechnungen im Falle der beiden Diorganoverbindungen (2, R = n-C₄H₉, C₆H₅) nicht durchgeführt haben, nehmen wir an, daß auch diese beiden Verbindungen in Analogie zur Dichloroverbindung und im Einklang mit den für sie ermittelten beträchtlichen Dipolmomenten als *cis*-Formen vorliegen.

¹¹⁾ Teil der Dissertation. A. Judat, Techn. Hochschule Aachen 1964.

In diesem Zusammenhang sei noch auf kürzlich erschienene Arbeiten über Chelatkomplexe des Typs Ch_2SnR_2 verwiesen, in denen auf eine *trans*-Konfiguration der Substituenten R geschlossen wird^{12, 13)}.

Wir danken der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* und dem *Fonds der Chemischen Industrie* für die Unterstützung dieser Arbeit.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

1. Darstellung der Verbindungen 2

a) *Dichloro-bis(diäthylthiophosphinato)-zinn(IV)*: Einer Suspension von 84.8 g (400 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 300 ccm Benzol wird tropfenweise unter kräftigem Rühren innerhalb von 1 Stde. eine Lösung von 47 ccm (400 mMol = 100 % Überschuß) SnCl_4 in 100 ccm Benzol zugefügt. Das Reaktionsgemisch erwärmt sich hierbei und nimmt zunächst eine orangefarbene, späterhin eine gelbe Färbung an. Nach beendigter Zugabe wird noch $1/2$ Stde. bei Raumtemperatur gerührt und dann kurz zum Sieden erwärmt und filtriert. Aus der klaren, tiefgelben Lösung scheiden sich beim Abkühlen gelbe Kristalle ab, die abgesaugt, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet werden. Ausb. 94.3 g (95%, bez. auf $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), Schmp. 171–172° (Zers.).

$\text{SnC}_8\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{P}_2\text{S}_4$ (496.1) Ber. Sn 23.93 Cl 14.30 P 12.49 S 25.86
Gef. Sn 23.86 Cl 14.37 P 12.51 S 26.04
Mol.-Gew. 491, 496 (kryoskop. in Benzol)

Die Substanz löst sich leicht in warmem Benzol, Toluol und Xylol.

Molare Leitfähigkeit einer frisch bereiteten Lösung von *Dichloro-bis(diäthylthiophosphinato)-zinn(IV)* in Dimethylformamid bei 20° und $c = 0.01 \text{ Mol/l}$: $\lambda = 7.0 \text{ Ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{Mol}^{-1}$. Nach einiger Zeit verfärbt sich die Lösung und ihre Leitfähigkeit steigt an.

b) *Di-n-butyl-bis(diäthylthiophosphinato)-zinn(IV)*: Zu einer Lösung von 12.15 g (40 mMol) $(n\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{SnCl}_2$ in 100 ccm Benzol gibt man 16.98 g (80 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ und erhitzt das Gemisch unter Rühren während 1 Stde. zum Rückfluß des Lösungsmittels. Die Lösung wird sodann heiß filtriert und eingedampft, der feste Rückstand mehrfach aus wenig Methanol umkristallisiert. Ausb. 20.8 g (96.4 %) farblose Tafeln, Schmp. 40.5°.

$\text{SnC}_{16}\text{H}_{38}\text{P}_2\text{S}_4$ (539.4) Ber. C 35.63 H 7.10 S 23.78 Gef. C 35.43 H 7.22 S 23.70
Mol.-Gew. 512, 508 (osmometr. in Benzol)

Die Verbindung ist in nahezu allen organischen Lösungsmitteln, ausgenommen Methanol, gut löslich.

c) *Diphenyl-bis(diäthylthiophosphinato)-zinn(IV)*: Einer Suspension von 14.65 g (69 mMol) $(\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{P}(\text{S})\text{SNa} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ in 50 ccm Benzol wird unter kräftigem Rühren während 10 Min. tropfenweise eine Lösung von 11.87 g (34.5 mMol) $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{SnCl}_2$ in 50 ccm Benzol zugefügt. Sodann wird das Reaktionsgemisch während 20 Min. unter Rückfluß erwärmt und anschließend heiß filtriert. Der Filterrückstand wird mehrfach mit wenig heißem Benzol gewaschen und die Waschlüssigkeit mit dem Filtrat vereinigt. Beim Eindampfen bleibt ein Kristallbrei zurück, der aus Isopropylalkohol umkristallisiert wird. Ausb. 16.6 g (83 %) farblose Nadeln, Schmp. 149.5°.

$\text{SnC}_{20}\text{H}_{30}\text{P}_2\text{S}_4$ (579.4) Ber. C 41.46 H 5.22 S 22.14 Gef. C 41.32 H 5.22 S 22.03
Mol.-Gew. 575, 571 (osmometr. in Benzol)

¹²⁾ R. Okawara, Y. Kawasaki und T. Tanaka, Proc. 8. Internat. Conference on Coordination Chemistry, S. 432 (1964).

¹³⁾ W. H. Nelson und D. F. Martin, J. inorg. nuclear Chem. **27**, 89 (1965).

Die Substanz löst sich leicht in Dioxan, Benzol, Toluol sowie in heißem Äthanol, Isopropylalkohol und Ligroin (90–100°), weniger gut hingegen in Äther und Methanol.

2. Zur Darstellung der Komplexe des Typs $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$



Die Diäthyldithiophosphinato-Komplexe wurden aus $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ und den Chloriden bzw. Nitraten der betreffenden Metalle hergestellt²⁾.

Eine Darstellungsvorschrift für die in 1. c.²⁾ nicht aufgeführten Ni^{II} - und Co^{II} -Verbindungen sei nachstehend angegeben:

a) *Bis(diäthyldithiophosphinato)-nickel(II)*¹⁴⁾: Eine Lösung von 21.2 g (100 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$ in 50 ccm Wasser wird tropfenweise unter Rühren einer Lösung von 14.1 g (50 mMol) $NiSO_4 \cdot 7H_2O$ in 30 ccm Wasser zugefügt. Hierbei entsteht ein violetter Niederschlag, der abgesaugt und im Vakuumexsikkator getrocknet wird. Das Filtrat wird mehrfach mit wenig Benzol ausgeschüttelt, die Benzollösung nach dem Trocknen über $CaCl_2$ eingedampft. Niederschlag und Eindampfrückstand werden sodann aus Isopropylalkohol umkristallisiert. Ausb. 17.3 g (94.5%) violette Nadeln, Schmp. 142.5° (Lit.¹⁵⁾: 140.5°).

$NiC_8H_{20}P_2S_4$ (365.1) Ber. Ni 16.07 P 16.97 S 34.33 Gef. Ni 16.06 P 16.86 S 34.30
Mol.-Gew. 368, 360 (kryoskop. in Benzol)

Der Ni^{II} -Komplex ist leicht löslich in Benzol, Toluol, Chloroform und Tetrachlorkohlenstoff, weniger gut hingegen in Dioxan und Alkoholen.

b) *Bis(diäthyldithiophosphinato)-kobalt(II)*¹⁴⁾: Eine Mischung von 21.2 g (100 mMol) $(C_2H_5)_2P(S)SNa \cdot 2H_2O$, 14.05 g (50 mMol) $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ und 120 ccm Isopropylalkohol wird 1 Stde. unter Rückfluß erwärmt und sodann heiß filtriert. Beim Abkühlen scheidet sich der Komplex aus dem blaugrün gefärbten Filtrat in smaragdgrünen glänzenden Blättchen ab, die nochmals aus Isopropylalkohol umkristallisiert werden. Ausb. 17 g (93%), Schmp. 134.5°.

$CoC_8H_{20}P_2S_4$ (365.4) Ber. Co 16.13 P 16.95 S 35.10 Gef. Co 16.10 P 16.89 S 35.18
Mol.-Gew. 360, 371 (osmometr. in Benzol)

Löslichkeit wie bei der entsprechenden Ni-Verbindung.

3. Messung der Dipolmomente

Die untersuchten Komplexverbindungen wurden, obwohl konstant schmelzend, vor Herstellung ihrer benzolischen Lösung noch mehrfach aus reinsten Lösungsmitteln umkristallisiert. Für die Messungen wurde p. a. Benzol verwendet, das unmittelbar vor Gebrauch über K/Na-Legierung destilliert worden war.

Zur Bestimmung der Dipolmomente wurde die Konzentrationsabhängigkeit von Dielektrizitätskonstante, Dichte und Brechungsindex der benzolischen Lösungen gemessen. Hierbei wurde ein Dipolmeter des Typs DM 01 und eine Meßzelle Typ DFL 2 der Wissenschaftlich-Technischen Werkstätten, Weilheim, verwendet. Die Dichten wurden pyknometrisch, die auf die NaD -Linie bezogenen Brechungsindizes mit einem Abbé-Refraktometer ermittelt.

Sämtliche Messungen wurden bei $20 \pm 0.01^\circ$ ausgeführt. Die Auswertung der Meßergebnisse erfolgte nach Guggenheim und in einigen Fällen zusätzlich nach Debye.

Daten zur Berechnung der Dipolmomente sind in Tab. 5 aufgeführt. Hierbei beziehen sich die Indices 1, 2 bzw. 12 auf Lösungsmittel, gelöste Substanz bzw. Lösung. Ferner bedeuten:

¹⁴⁾ Dissertation. J. Metten, Techn. Hochschule Aachen 1962.

¹⁵⁾ L. Malatesta und R. Pizzotti, Gazz. chim. ital. 76, 167 (1946).

Tab. 5. Meßdaten zur Berechnung der Dipolmomente

	m_2	$w_2 \cdot 10^2$	$\Delta\epsilon \cdot 10^3$	$\Delta n^2 \cdot 10^3$	d_{12}
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2SnCl_2$	0.07106	0.3223	4.33	1.2	0.8805
$a_e = 13.75$; $a_n = 0.37$; $\mu^* = 7.71$ D	0.16594	0.7495	10.46	2.8	0.8828
$P_2 = 1331$ ccm; $R_2 = 125.5$ ccm; $\mu^{**} = 7.62$ D	0.50002	0.8676	11.76	3.2	0.8832
	0.79907	1.0000	13.75	3.8	0.8837
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2Sn(C_6H_5)_2$	0.07129	0.3234	1.30	1.2	—
$a_e = 2.48$; $a_n = 0.35$	0.12733	0.5761	1.44	1.5	—
$\mu^* = 3.32$ D	0.29492	1.324	3.31	4.8	—
	0.61323	2.715	6.61	9.6	—
	1.47262	6.280	15.54	22.3	—
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2Sn(n-C_4H_9)_2$	0.06775	0.3074	0.69	1.2	—
$a_e = 2.38$; $a_n = 0.23$	0.17506	0.7904	1.88	2.1	—
$\mu^* = 3.22$ D	0.30762	1.381	3.46	3.6	—
	0.60709	2.688	6.38	6.6	—
	1.19334	5.151	12.33	11.3	—
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2Pb$	0.23998	0.543	0.64	1.8	0.8819
$a_e = 1.16$; $a_n = 0.34$; $\mu^* = 1.94$ D	0.57177	1.284	1.45	3.9	0.8856
$P_2 = 193$ ccm; $R_2 = 112.1$ ccm; $\mu^{**} = 1.97$ D	0.99102	2.205	2.53	7.5	0.8897
	1.53280	3.370	3.94	11.4	0.8966
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2Zn$	0.46621	2.08	1.84	6.3	0.8864
$a_e = 0.87$; $a_n = 0.31$; $\mu^* = 1.37$ D	0.69618	3.07	2.59	9.6	0.8898
$P_2 = 137$ ccm; $R_2 = 98$ ccm; $\mu^{**} = 1.37$ D	1.02696	4.46	3.91	14.1	0.8947
	1.32078	5.67	5.00	17.7	0.8988
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2Ni$	0.19279	0.87	0.83	2.7	0.8822
$a_e = 1.00$; $a_n = 0.32$; $\mu^* = 1.49$ D	0.46251	2.06	2.16	7.0	0.8875
$P_2 = 145.5$ ccm; $R_2 = 99.1$ ccm; $\mu^{**} = 1.49$ D	0.76907	3.38	3.47	10.8	0.8907
	1.00055	4.35	4.32	14.5	0.8946
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_2Co$	0.09451	0.4278	0.35	1.2	—
$a_e = 0.91$; $a_n = 0.28$; $\mu^* = 1.43$ D	0.12185	0.5514	0.42	1.6	—
	0.34413	1.542	1.83	3.9	—
	0.63237	2.797	2.48	9.3	—
	1.16957	5.053	4.63	14.3	—
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_3Bi$	0.11275	0.320	0.42	1.5	0.8798
$a_e = 1.53$; $a_n = 0.46$; $\mu^* = 2.52$ D	0.27251	0.769	1.13	3.9	0.8819
$P_2 = 317.8$ ccm; $R_2 = 191$ ccm; $\mu^{**} = 2.47$ D	0.52150	1.462	2.43	6.9	0.8849
	0.69375	1.935	2.96	8.7	0.8870
	1.35884	3.721	5.68	16.8	0.8946
$\{ (C_2H_5)_2PS_2 \}_3Cr$	0.11340	0.51	3.9	1.8	0.8815
$a_e = 0.77$; $a_n = 0.35$; $\mu^* = 1.38$ D	0.26283	1.18	9.0	3.9	0.8836
$P_2 = 183.8$ ccm; $R_2 = 141.5$ ccm; $\mu^{**} = 1.43$ D	0.45384	2.02	15.4	7.2	0.8864
	0.66383	2.93	24.3	10.2	0.8893
	0.92379	4.03	31.0	14.2	0.8926

m = Einwaage [g]; w_2 = Gewichtsbruch m_2/m_1+m_2 ; $\Delta\epsilon = \epsilon_{12} - \epsilon_1$ = Änderung der Dielektrizitätskonstanten; $\Delta n^2 = n_{12}^2 - n_1^2$ = Änderung des Brechungsindex; d_{12} = Dichte der Lösungen [$g \cdot \text{ccm}^{-1}$]; P_2 = Mittelwert der Molpolarisationen der gelösten Substanz [ccm] (= Gesamtpolarisation P). Da infolge starker Streuung von P_2 nicht auf $P_{2\infty}$ extrapoliert werden konnte, verwendeten wir bei der Berechnung von μ^{**} den Mittelwert P_2 .

R_2 = Mittelwert der Molrefraktionen der gelösten Substanz [ccm] (= Elektronenpolarisation P_E); a_e = Steigung der Geraden $(\epsilon_{12} - \epsilon_1) = f(w_2)$; a_n = Steigung der Geraden $(n_{12}^2 - n_1^2) = f(w_2)$; μ^* bzw. μ^{**} = Dipolmoment [D], berechnet nach Guggenheim bzw. Debye ohne Berücksichtigung der Atompolarisation.

[249/65]