

Tab. 4. Relative FI-Intensität von hetero-Dimeren zwischen Nitrobenzol⁺ bzw. Benzonitril⁺ und einigen aromatischen Verbindungen, bezogen auf den Nitrobenzol⁺- bzw. den Benzonitril⁺-Molekülpeak (Mischungsverhältnis 1:1).

Substanz	relative FI-Intensität	
	Nitrobenzol	Benzonitril
Anilin	1,0	2,0
N-Methylanilin	1,7	3,8
N,N-Methylanilin	0,09	0,1
o-Toluidin	0,7	0,7
m-Toluidin	0,6	0,7
Phenol	1,6	1,8

entsprechenden Anilinionen. Außerdem werden metastabile Zerfälle der Komplexe von einem bzw. zwei

Benzonitrilmolekülen mit Anilin⁺ beobachtet. Es wird daher sowohl bei der Komplexbildung von Nitrobenzol als auch von Benzonitril mit Anilin⁺ der gleiche Bildungsmechanismus bzw. die gleiche Bindungsart angenommen (Wasserstoffbrückenbindung mit überlagertem schwachem CT-Prozeß).

Ein systematischer Gang der FI-Intensitäten der hetero-Komplexe mit den in Lösung gemessenen CT-Gleichgewichtskonstanten K_c oder den Hammettschen Konstanten der Neutral-Komplexe kann wegen des Dominierens der Wasserstoffbrückenbindung bei den Hetero-Komplexen nicht erwartet werden und wurde auch nicht beobachtet.

Herrn Prof. Dr. G. BRIEGLEB danken wir für wertvolle Diskussionsbeiträge.

Spektroskopische Untersuchungen an Komplexverbindungen *

H. J. KELLER, D. NÖTHER und H. H. RUPP

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforsch. **26 a**, 2066—2068 [1971]; eingeg. am 26. Oktober 1971)

Spectroscopic Investigations of Coordination Compounds
XV. One-dimensional metallic properties of solid complexes crystallizing in a columnar structure

The existence of an one-dimensional metallic state in crystallized transition metal complexes with a columnar crystal structure can be identified by their linearly polarized metal-like reflection. Compounds of this type do not show a macroscopically detectable metallic conductivity.

1. Einleitung

In den letzten Jahren hat die Darstellung und Untersuchung von Übergangsmetallkomplexen, die in der sogenannten „Kolumnarstruktur“ kristallisieren, zunehmendes Interesse gefunden²⁻⁸. Bei diesen Verbindungen sind im festen Zustand weitgehend ebene Komplexein-

heiten geldrollenartig so aufeinander gestapelt, daß eine lineare Anordnung von Metallionen entsteht. Die Wechselwirkungen zwischen den in der Stapelrichtung sich ausdehnenden Elektronenwolken der Zentralmetallionen verleihen diesen Verbindungen ganz spezielle Festkörpereigenschaften, vor allem optisch⁹⁻¹¹ und elektrisch¹²⁻¹⁶ stark anisotropes Verhalten. Hinzu kommt, daß sich Komplexe dieser Art möglicherweise zur Herstellung von Hochtemperatur-Supraleitern eignen: Nach einem Modell von LITTLE¹⁷ sollte in einem System eines eindimensionalen Leitfähigkeitsstranges — isoliert umgeben von leicht polarisierbaren Molekülgruppen — die zur Supraleitfähigkeit notwendige Kopplung der delokalisierten Elektronen zu „Cooper-Paaren“ über einen auch bei höheren Temperaturen wirksamen Excitonenmechanismus möglich sein. Voraussetzung für die Verifizierung der Littleschen Hypothese ist der Nachweis eines eindimensional-metallischen Zustandes an Vertretern der obengenannten Verbindungsklasse. Die gezielte Synthese eines derartigen Festkörpers ist also erst dann möglich, wenn man eindeutig nachprüfen kann, ob die ausgewählten Komplex-Verbindungen diese Mindestforderung erfüllen.

Reprint requests to Prof. Dr. H. J. KELLER, Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg, D-6900 Heidelberg 1, Im Neuheimer Feld 7.

* XIV. Mitteilung dieser Reihe siehe Ref. ¹.

¹ H. J. KELLER, P. LAUBERAU u. D. NÖTHER, Z. Naturforsch. **24b**, 257 [1969].

² L. E. GODYCKI u. R. E. RUNDLE, Acta Cryst. **6**, 487 [1953].

³ C. V. BANKS u. D. W. BARNUM, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 3579 [1958].

⁴ J. R. MILLER, J. Chem. Soc. London **1961**, 4452; Adv. Inorg. Radiochem. **4**, 133 [1962].

⁵ P. DAY, A. F. ORCHARD, A. J. THOMSON u. R. J. P. WILLIAMS, J. Chem. Phys. **42**, 1973 [1965].

⁶ K. KROGMANN, Angew. Chem. **81**, 10 [1969].

⁷ L. V. INTERRANTE u. R. P. MESSMER, Inorg. Chem. **10**, 1174 [1971].

⁸ H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, J. Amer. Chem. Soc. **93**, 1309 [1971].

⁹ S. YAMADA, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 1579 [1951]; Bull. Chem. Soc. Japan **24**, 125 [1951].

¹⁰ DON S. MARTIN JR., R. A. JACOBSON, L. D. HUNTER u. J. E. BENSON, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

¹¹ Y. OHASHI, J. HANAZAKI u. S. NAGAKURA, Inorg. Chem. **9**, 1276 [1970].

¹² H. P. FRITZ u. H. J. KELLER, Z. Naturforsch. **20b**, 1145 [1965].

¹³ G. PITT, L. K. MONTEITH, L. F. BALLARD, J. P. COLLMAN, J. C. MORROW, W. R. ROPER u. D. ULKÜ, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 4286 [1966].

¹⁴ L. ATKINSON, P. DAY u. R. J. P. WILLIAMS, Nature London **218**, 668 [1968].

¹⁵ P. S. GOMM, T. W. THOMAS u. A. E. UNDERHILL, J. Chem. Soc. Ser. A London **1971**, 2154.

¹⁶ L. V. INTERRANTE u. F. P. BUNDY, Inorg. Chem. **10**, 1169 [1971].

¹⁷ W. A. LITTLE, Phys. Rev. A **134**, 1416 [1964]; J. Polymer Sci. C **29**, 17 [1970].

2. Charakterisierung des eindimensional-metallischen Zustandes

Bisher wurden zur Erkennung eines solchen Zustands vorwiegend Leitfähigkeitsmessungen herangezogen. Für d⁸-Komplexe mit Kolumnarstruktur fanden sich meist anisotrope spezifische Leitfähigkeiten in einem Bereich $< 10^{-4} \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ mit einem positiven Temperaturkoeffizienten, wobei die Aktivierungsenergien in der Größenordnung von 0,3 eV liegen¹²⁻¹⁶. In den meisten Fällen muß man höhere Temperaturen anwenden, um einen meßbaren Effekt zu erzielen, da bei der üblicherweise geringen Kristallgröße nur äußerst geringe Stromstärken auftreten. Diese Verbindungen verhalten sich demnach wie typische Halbleiter.

Entsprechende Komplexe mit weniger als 8 d-Elektronen pro Metallion leiten zwar den elektrischen Strom besser als die obengenannten Verbindungen¹⁸⁻²¹, jedoch konnte die von viele Autoren erwartete metallische Leitfähigkeit bisher in keinem Fall nachgewiesen werden. Obwohl bereits früher experimentell festgestellt wurde, daß die seit vielen Jahren bekannten, teilweise oxidierten „kupferglänzenden“ Tetracyanoplatinate den elektrischen Strom nur unter Zersetzung leiten¹⁸, wurde kürzlich für diese Verbindungen eine „hohe elektrische Leitfähigkeit in einer Dimension“ ($4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) angegeben²⁰.

Nachdem uns gelang, größere Kristalle ($15 \times 2 \times 2 \text{ mm}^3$) dieser Verbindung zu züchten, überprüften wir das Leitfähigkeitsverhalten erneut. Entgegen den bisherigen Angaben^{20, 21} stellte sich der Widerstand innerhalb der Meßgenauigkeit als *isotrop* heraus und war — wie bereits früher erwähnt²¹ — abhängig vom Zersetzungsgrad des Kristalls, der dabei eine graue, „metallische“ Färbung annahm (Erwert $10^2 \Omega \cdot \text{cm}$). Auch andere, teilweise oxidierte Platinkomplexe dieses Typs, zeigen keineswegs das typische Leitfähigkeitsverhalten eines „eindimensionalen Metalls“. Diese Untersuchungsergebnisse beweisen eindeutig, daß derartige elektrische Widerstandsmessungen nicht als Kriterium für das Vorliegen eines eindimensionalen Zustands herangezogen werden können. Das bisher nicht beachtete Versagen dieser Methode läßt sich leicht verständlich machen:

Jeder reale Kristall weist bekanntlich so viele Gitterfehler auf, daß der überwiegende Teil der Metallketten der Kolumnarstruktur auf die Länge des Kristalls unterbrochen ist. Der makroskopisch meßbare Stromdurchgang beim Anlegen einer Gleichspannung wird im wesentlichen bestimmt durch den Widerstand, der den Leitfähigkeitselektronen beim Übergang von einer Metallkette auf eine benachbarte an der Störstelle entgegengesetzt wird. Da dieser „Sprung“ sicher mit einer nicht unerheblichen Aktivierungsenergie verbunden ist, scheint es somit verständlich, daß für alle bisher untersuchten Verbindungen dieses Typs „nur“ Halbleitereigenschaften gefunden wurden. Das Ergebnis von

Gleichstrom-Leitfähigkeitsmessungen an diesen Verbindungen sagt also fast ausschließlich etwas über das Verhalten der Elektronen an den Störstellen, jedoch wenig über den energetischen Zustand dieser Teilchen auf einer Metallkette innerhalb des Kristalls aus, d. h. auch eindimensional metallische Festkörper werden makroskopisch halbleitende Eigenschaften zeigen.

Es ist also in jedem Fall notwendig, an Stelle der Leitfähigkeit andere typische Eigenschaften — wie z. B. optisches oder magnetisches Verhalten — zu analysieren, um bestimmte Kristalle als eindimensionale Halbleiter bzw. eindimensionale Metalle zu identifizieren.

Die Delokalisierung der Leitungselektronen in einem Metall zeigt sich neben der guten elektrischen Leitfähigkeit vor allem an dem charakteristischen „metallischen“ Reflexionsvermögen für sichtbares Licht. Beim Übergang vom „dreidimensionalen“ zum „eindimensionalen“ Metall geht zwar die Leitfähigkeit, wie im vorstehenden Abschnitt dargelegt wurde, wegen der Kristallbaufehler weitgehend verloren. Jedoch bleibt das für Metalle typische Reflexionsvermögen erhalten, allerdings beschränkt auf eine ausgezeichnete Richtung, denn die „metallischen“ Elektronen können nur mit dem Teil des einfallenden Lichtes in Wechselwirkung treten, der in Richtung der Elektronen-Delokalisierung schwingt. Tatsächlich beobachtet man an den metallartig glänzenden Kristallen der seit langem bekannten „kupferfarbenen“ Tetracyanoplatinate^{22, 23} folgendes (vgl. Lit.¹⁹):

Betrachtet man die Prismenflächen der Kristalle durch ein Polarisationsfilter, so bleibt der starke Metallglanz *nur* sichtbar, solange die Durchlaßrichtung des Filters und die kristallographische *c*-Achse (identisch mit Richtung der Pt-Ketten¹⁸) in einer Ebene liegen. Liegt die Einfallsebene des Lichtes parallel dazu, so ist das reflektierte Licht *in* der Einfallsebene polarisiert, im Gegensatz zur Reflexion an nichtmetallischen Oberflächen, bei denen das Licht immer *senkrecht* zur Einfallsebene polarisiert reflektiert wird. Verdreht man den Analysator um 90° aus dieser Stellung, so erscheinen die Kristalle schwarzblau mit einem *schwachen* für Nichtmetalle bezeichnenden, d. h. *senkrecht* zur Einfallsebene polarisierten Oberflächenglanz. Somit verhalten sich diese Kristalle wie eindimensionale Metalle. Auf eine polarisierte Remission und damit verbundene eindimensional-metallische Eigenschaften dieser partiell oxidierten Tetracyano- bzw. Bisoxalatoplatinate wurde kürzlich hingewiesen⁶. Nach diesem optischen Kriterium sollten auch viele andere Übergangsmetallkomplexe mit gemischter Oxidationsstufe diesen speziellen metallischen Charakter aufweisen. Durch teilweise Oxidation, z. B. des *cis*-[Pt(NH₃)₂Cl₂] in konzentrierter Schwefelsäure läßt sich ein feinnadeliges Produkt isolieren, das ebenso die Eigenschaft der polarisierten

¹⁸ K. KROGMANN u. H. D. HAUSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **358**, 67 [1968].

¹⁹ H. H. RUPP, Dissertation, TU München Januar 1971.

²⁰ J. H. MINOT u. M. J. PERLSTEIN, Phys. Rev. Letters **26**, 371 [1971].

²¹ P. S. GOMM u. A. E. UNDERHILL, Chem. Comm. **1971**, 511.

²² W. KNOP, Ann. **43**, 112 [1842].

²³ E. A. HADOW, Quart. J. Chem. Soc. **13**, 109 [1860].

Reflexion zeigt wie Kristalle von teilweise oxidiertem Magnus-Salz bzw. K_2PtCl_4 . Die erstere der genannten Verbindungen wurde bisher fälschlicherweise als Schwefelsäure-Addukt, anstatt als Oxidationsprodukt, aufgefaßt²⁴. Die beiden letzteren isolierten wir erstmals im Zusammenhang mit den hier diskutierten Untersuchungen^{19, 25}. Des weiteren zählen die von Malatesta erstmals dargestellten Halogenocarbonyliridate mit „gemischter“ Wertigkeit²⁶ ($K[Ir_2(CO)_4Cl_4]$) sowie ein aus dieser Verbindung von uns synthetisiertes Dimethylglyoxim-Derivat der Stöchiometrie $K[Ir_2(CO)_2(DMGH)_2Cl_2]$ ²⁷, zu dieser besonderen Klasse von Festkörpern, wovon man sich leicht beim Beobachten der metallischen Reflexion durch einen Analysator überzeugen kann. Die Reihe ließe sich z. B. mit dem von WERNER erstmals erwähnten teilweise oxidierten $K[PtPyCl_3]$ ²⁸ (py=pyridin) und „Platinblau“^{24, 29, 30} fortsetzen, wobei das „optische“ Krite-

rium im letzteren Fall durch die besondere Breite des ^{195}Pt -NMR-Signals gestützt wird³¹.

Dieses optische Erkennungsmerkmal ist insofern eindeutig, als die verschiedenen, ebenfalls eingehend untersuchten „kolumnarstrukturierten“ Komplexe der d⁸-konfigurierten Ionen Ni(II), Pd(II), Pt(II), Magnussches Salz und Analoge⁴, Bis(dioximato)metall(II)-Verbindungen², $Ir(CO)_2(acac)$, $Rh(CO)_2(acac)$, $Ir(CO)_3Cl$ zwar stark anisotrope optische Absorption zeigen, jedoch keine für einen eindimensional metallischen Zustand charakteristische in Kettenrichtung linear polarisierte Reflexion. Die untaugliche Leitfähigkeitsmethode sollte deshalb durch die wesentlich weniger aufwendige optische Methode ersetzt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft, Bad Godesberg, sowie dem Fonds der Chemischen Industrie danken wir herzlichst für die großzügige finanzielle Unterstützung dieses Vorhabens.

²⁴ R. D. GILLARD u. G. WILKINSON, J. Chem. Soc. London **1964**, 2835.

²⁵ W. GITZEL, H. J. KELLER u. H. H. RUPP, Z. Naturforsch. (Teil b), im Erscheinen.

²⁶ L. MALATESTA, L. NALDINI u. F. CARIATI, J. Chem. Soc. London **1964**, 961.

²⁷ H. J. KELLER u. K. SEIBOLD, noch unveröffentlichte Ergebnisse.

²⁸ A. WERNER, Z. Anorg. Allg. Chem. **12**, 46 [1896].

²⁹ K. A. HOFFMANN u. G. BUGGE, Chem. Ber. **41**, 312 [1908].

³⁰ D. B. BROWN, R. D. BURBANK u. M. B. ROBIN, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 2895 [1969].

³¹ H. H. RUPP, Z. Naturforsch., im Erscheinen.

On the Motion of a Charged Particle in an Axially Symmetric Magnetic Field

V. L. BHARADWAJ

(Z. Naturforsch. **26 a**, 2068—2070 [1971]; received 27 October 1971)

The object of this note is to study the motion of a charged particle entering the magnetic field due to a steady current inside a plasma column. Even if the particles of the plasmas stream mutually interact, their distribution across the stream can be such that the interaction forces are balanced by the transverse pressure gradient in the plasma¹. It is shown here that the test charge entering the plasma stream remains bounded to the stream between two coaxial cylindrical surfaces and further that under suitable conditions it may remain trapped inside a cylindrical box. FISSE and KIPPENHAHN² have discussed the general problem of the motion of a charged particle in an axially symmetric magnetic field in configuration space. The following is a particular case of that problem. HERTWECK³ has investigated the motion of a test charge in the magnetic field due to a line current. His results are applicable here if the test charge remains outside the plasma stream.

The Equations of Motion

If $J\hat{z}$ is the constant plasma current density in a cylindrical coordinate system (ϱ, φ, z) , then the magnetic field is

$$\mathbf{B} \equiv \left(0, \frac{2\pi J}{c} \varrho, 0\right).$$

The first integrals of the equations of motion are

$$\begin{aligned} m \dot{\varrho}^2 \dot{\varphi} &= h = m \varrho_0^2 \dot{\varphi}_0, \\ m \dot{z} - \frac{\pi e J}{c^2} \varrho^2 &= k = m v_{||} - \frac{\pi e J}{c^2} \varrho_0^2, \\ \dot{\varrho} + \varrho^2 \dot{\varphi}^2 + \dot{z}^2 &= v^2 \end{aligned} \quad (1)$$

where h , k and $\mathbf{v} \cdot \mathbf{v} = v^2$ are constants, $v_{||} = \mathbf{v} \cdot \hat{z}$ and $\varrho_0 = \varrho(t=0)$, $\varphi_0 = \varphi(t=0)$. For relativistic particles m is to be replaced by $m[1 - (v^2/c^2)]^{-1/2}$. We have taken $\dot{\varrho} = 0$ at $\varrho = \varrho_0$, $t = 0$, and written $\varrho_0 \varphi_0 = v_{\perp}$. Let us introduce the following substitutions,

$$\begin{aligned} j &= \pi(eJ/mc^2), & u &= z/\varrho_0, \\ \tau &= j \varrho_0 t, & \alpha &= v_{\perp}/j \varrho_0^2, \\ x &= (\varrho/\varrho_0)^2, & \beta &= v_{||}/j \varrho_0^2. \end{aligned} \quad (2)$$

Reprint requests to Dr. V. L. BHARADWAJ, Sita Nivas 111, Shrikrishna Nagar, Borivali, Bombay 92, Indien.

¹ H. ALFVEN and C. FALTHAMMER, Cosmical Electrodynamics, Clarendon Press, Oxford 1959.

² H. FISSE and R. KIPPENHAHN, Z. Naturforsch. **14 a**, 37 [1959].

³ F. HERTWECK, Z. Naturforsch. **14 a**, 47 [1959].