

Li bis F am größten, da bei diesen Elementen die am Übergang K → L ($K\alpha_{1,2}$ -Linie) beteiligte L-Schale direkt die Valenzelektronen enthält. Die Röntgenspektren der Reihe Li bis F können deshalb in besonderem Maße Aufschluß über Änderungen der Bindungsverhältnisse eines dieser Elemente in verschiedenen Verbindungen geben, z.B. über die Art der Metall-Sauerstoff-Bindung in Oxiden.

Mit einem zur Aufnahme der Röntgenspektren leichter Elemente konstruierten Spektrographen^[3] wurden die O-K-Spektren von BeO, MgO, CaO, SrO, BaO, Sc₂O₃, Y₂O₃, La₂O₃, Sm₂O₃, Yb₂O₃, NiO, ZnO^[4], α -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃^[5] mit hoher Auflösung registriert. Die Spektren wurden dabei durch direkte Elektronenanregung (2–4 kV, 1–10 mA) der auf die Anode einer Röntgenröhre in dünner Schicht aufgetragenen, pulverförmigen Proben angeregt. Die Auswertung der Aufnahmen ergab, daß zwischen dem Typ des Spektrums (Zahl und Intensitätsverhältnisse der Linien) sowie den energetischen Lagen der einzelnen Linien im O-K-Spektrum einerseits und der Natur der Metall-Sauerstoff-Bindung in diesen Oxiden andererseits charakteristische Zusammenhänge bestehen.

In der Reihe der Erdalkalimetalloxide beobachtet man nur bei CaO, SrO und BaO das für das O²⁻-Ion typische O-K-Spektrum, während man für MgO und auch für die Oxide der Lanthanoide aufgrund ihrer O-K-Spektren einen Übergangszustand zwischen ionischer und kovalenter Bindung annehmen muß. Für NiO, ZnO, BeO, α -Al₂O₃ und γ -Al₂O₃ läßt sich aus den Spektren auf einen weitgehend kovalenten Charakter der Metall-Sauerstoff-Bindung dieser Verbindungen schließen. Innerhalb einer Reihe von Oxiden mit gleicher Kristallstruktur beobachtet man eine Verschiebung aller Linien des O-K-Spektrums zu kleineren Wellenlängen mit zunehmendem Metall-Sauerstoff-Abstand und zunehmendem Ionencharakter (Tabelle 1).

Tabelle 1. Wellenlängen (Å) der O-K-Linien $\alpha_{1,2}$, α_3 und α_4 von Metalloxiden.

Oxid	Kristallstruktur	M—O-Abstand (Å)	$\alpha_{1,2}$ [a]	α_3 [a]	α_4 [a]
NiO	[c]	2.097	23.622	—	—
MgO	[c]	2.104	23.599	23.560	23.521
CaO	[c]	2.401	23.609	23.525	23.481
SrO	[c]	2.573	23.605	23.519	23.475
BaO	[c]	2.762	23.595	23.501	23.460
BeO	[d]	1.64	23.596	—	—
ZnO	[d]	1.98	23.564	—	—
Sc ₂ O ₃	[e]	2.11 [b]	23.597	—	23.515
Yb ₂ O ₃	[e]	2.25 [b]	23.585	23.538	23.501
Y ₂ O ₃	[e]	2.28 [b]	23.578	23.535	23.478

[a] Fehlergrenze (Standardabweichung): ± 0.008 Å.

[b] Mittlerer M—O-Abstand. [c] NaCl-Typ.

[d] Wurtzit-Typ. [e] C-Typ der Lanthanoxyde.

Die O-K-Bande von γ -Al₂O₃ (Maximum: 23.591 Å) ist gegenüber der von α -Al₂O₃ (Maximum: 23.562 Å) zu kleinen Energien verschoben, und die Banden beider Oxide haben eine Feinstruktur, die von der Nahordnung in den Kristallgittern dieser Oxide bestimmt wird.

Die Ergebnisse der Untersuchungen zeigen, daß mit der röntgenspektroskopischen Methode Aussagen über den relativen Ionencharakter der Metall-Sauerstoff-Bindung in Oxiden und über die Struktur von Nahordnungsbereichen erhalten werden können. Die Anwendung dieser Methode kann außerdem zur Kenntnis der Struktur oxidischer Oberflächenschichten beitragen.

[GDCh-Ortsverband Mainz-Wiesbaden und Chemisches Colloquium der Universität Mainz, am 7. November 1968]
[VB 193]

[3] H.-U. Chun, Dissertation, Universität Frankfurt (Main) 1963.

[4] H.-U. Chun u. D. Hendel, Z. Naturforsch. 22a, 1401 (1967).

[5] H.-U. Chun u. G. Klein, Physics Letters 28 A, 334 (1968).

Molekülstruktur aus Rotationsspektren

Von H. D. Rudolph^[*]

Neben Elektronen-, Röntgen- und Neutronenbeugung liefert auch die Rotationsspektroskopie Aussagen über die Molekülgeometrie. Bei bekannten Atommassen bestimmen die Bindungsabstände und -winkel die Hauptträgheitsmomente, von denen allein die Rotationsenergieterme des frei rotierenden Moleküls (Gasphase) abhängen. Hat man das Spektrum zugeordnet, so sind die Hauptträgheitsmomente bekannt.

Moleküle, die Isotope enthalten, haben wegen der verschiedenen Massen trotz gleicher Geometrie unterschiedliche Hauptträgheitsmomente und somit unterschiedliche Spektren. Sind genügend viele Isotopenspektren analysiert, kann man von einem ausreichend großen Satz von Hauptträgheitsmomenten auf die Strukturparameter zurückrechnen.

Schwierigkeiten bereitet die Rotationsschwingungswechselwirkung. Wenn irgend möglich, gibt man eine „ r_s -Struktur“ an (s = Substitution). Zur Lokalisierung eines jeden Atoms werden dabei Differenzen der Hauptträgheitsmomente des Moleküls vor und nach der isotopen Substitution genau dieses Atoms benutzt. So hebt sich der substitutionsunabhängige, größere Anteil der Rotationsschwingungswechselwirkung weg. Allerdings muß jedes Atom gezielt substituiert werden. Zum mindesten partielle r_s -Strukturen sind für ca. 500 kleinere und mittelgroße Moleküle angegeben worden. Die Genauigkeit der Abstände liegt zwischen 0.001 und 0.01 Å. Die Bestimmung der physikalisch definierten „Gleichgewichtsstruktur“ (Minima der Potentialhyperfläche) würde die explizite Berücksichtigung der Rotationsschwingungswechselwirkung erfordern, d.h. die Analyse der Rotationsspektren auch in den angeregten Schwingungszuständen einer jeden Schwingung für alle benötigten, Isotope enthaltenden Moleküle. Der Aufwand ist nur für kleinste Moleküle zu leisten. Man glaubt aber, daß die obige r_s -Struktur der Gleichgewichtsstruktur sehr nahe kommt.

Neben der Geometrie liefert die Rotationsspektroskopie viele Aussagen zur Struktur im weiteren Sinne: definierte Dipolmomentkomponenten, innere Beweglichkeiten etc. Die apparative Seite wird gekennzeichnet durch hohe Auflösung, aber geringe Intensität der Spektren und die Benutzung der Hohlleitertechnik des Mikrowellengebiets sowie monochromatischer, durchstimmbarer Strahlungsquellen (Röhren).

[GDCh-Ortsverband Kiel, am 14. November 1968] [VB 192]

[*] Prof. Dr. H. D. Rudolph
Physikalisches Institut der Universität
78 Freiburg, Hermann-Herder-Straße 3

Die Grenze zwischen fluiden Phasen als Barriere für den Durchtritt von Molekülen

Von W. Nitsch^[*]

Der Phasenwechsel von Molekülen an den Grenzen zwischen fluiden Phasen ist als kinetische Folge von Transportvorgängen und Grenzflächenreaktionen aufzufassen, wobei im Reaktionsschritt mit Solvatisierungen der austauschenden Moleküle zu rechnen ist, deren Geschwindigkeiten die Grenzflächendurchtrittsbarriere bestimmen. Da dieser Folgeprozeß im allgemeinen transportkontrolliert ist oder so betrachtet wird, ist über diesen heterogenen Reaktionstyp, der für die Stoffübertragung von Bedeutung sein kann, sehr wenig bekannt. Aus den Diffusionsgesetzen geht hervor, daß die Grenzflächenreaktionen bei ruhenden oder laminar strömenden Phasen nur bei sehr kurzen Phasenkontaktzeiten erfaßt werden können. Beim Stoffaustausch an turbulent bewegten Phasen sind die entsprechenden Transportvorgänge

[*] Priv.-Doz. Dr. W. Nitsch
Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule
8 München, Arcisstraße 21