

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] 100. Mitt.: *H. Wolf & H. Zähler*, FEBS Letters 1972 (im Druck).
 [2] *W. Keller-Schierlein*, Helv. 46, 1920 (1963).
 [3] *H. Diekmann & H. Zähler*, Europ. J. Biochemistry 3, 213 (1967).
 [4] *T. Emery*, Biochemistry 4, 1410 (1965); *J. M. Sayer & T. Emery*, *ibid.* 7, 184 (1968).
 [5] *W. Keller-Schierlein, H. Zähler, V. Pünter-Streit & H. Bär*, Biochem. Z. 341, 378 (1965).
 [6] *W. Keller-Schierlein & H. Diekmann*, Helv. 53, 2035 (1970).
 [7] *H. Diekmann*, Arch. Mikrobiol. 73, 65 (1970).
 [8] *H. Diekmann*, Arch. Mikrobiol. 62, 322 (1968).
 [9] *J. W. Cornforth, R. H. Cornforth, G. Popják & J. Y. Gore*, Biochem. J. 69, 146 (1958).
 [10] *W. Keller-Schierlein & B. Maurer*, Helv. 52, 603 (1969).
 [11] *W. H. Bentley & W. H. Perkin*, J. chem. Soc. 71, 157 (1897).
 [12] *E. Kloeppel*, Ber. deutsch. chem. Ges. 26, 1733 (1893).
 [13] *G. R. Robertson*, Organic Syntheses, Coll. Vol. I, 52 (1958).
 [14] *L. N. Owen*, J. chem. Soc. 1949, 1582.
 [15] *O. Wichterle*, Coll. czechoslov. chem. Commun. 12, 93 (1947).
 [16] *J. T. Hays, G. F. Hager, H. M. Engelmann & H. M. Spurlin*, J. Amer. chem. Soc. 73, 5369 (1951).
 [17] *C. H. Hoffman, A. F. Wagner, A. N. Wilson, E. Walton, C. H. Shunk, D. E. Wolf, F. W. Holly & K. Folkers*, J. Amer. chem. Soc. 79, 2316 (1957).
 [18] *O. Isler, H. Gutmann, M. Montavon, R. Rüegg, G. Ryser & P. Zeller*, Helv. 40, 1242 (1957).
 [19] *M. Fileti & F. Crosa*, Gazz. chim. ital. 18, 298 (1888).

23. Temperaturabhängigkeit der Ultraviolett-Spektren von H₂O₂ und von HO₂-Radikalen

von **H. Kijewski** und **J. Troe**

Institut de Chimie-Physique, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne

(28. X. 71)

Summary. The absorption spectra of H₂O₂ and of HO₂ radicals have been investigated in shock waves at $1950 \leq \lambda \leq 2900 \text{ \AA}$ and temperatures of 650 and 1100 K. By comparison with room temperature experiments, information on the nature of electronic transitions involved may be obtained.

Die Absorptionsspektren von HO₂ und von H₂O₂ im näheren Ultravioletten sind kontinuierlich. Beide Spektren wurden bei Zimmertemperatur sowohl in flüssiger Phase wie in der Gasphase untersucht (H₂O₂ stationär [1]–[4], HO₂ bei Pulsradiolyse von wässrigen Lösungen [5] [6] und bei modulierter Photolyse von H₂O₂ [7]). In Stosswellen sind beide Spektren bis zu Temperaturen oberhalb 1200 K zugänglich [8] [9].

Bei Zimmertemperatur nimmt der Absorptionskoeffizient ϵ von H₂O₂ im Bereich $\lambda \geq 1850 \text{ \AA}$ monoton mit zunehmender Wellenlänge ab. Aus dem Fehlen einer nennenswerten Struktur wurde auf einen einzigen beteiligten Elektronenübergang geschlossen [4]. Dieser entspricht sicher der Photodissoziation in zwei OH(*X²I*)-Radikale [4] [10] [11]. Indessen könnte ein Knick im Verlauf von ϵ bei 1850–1950 \AA auch auf Überlagerungen zweier Prozesse bei Wellenlängen bereits nahe unterhalb 2000 \AA hindeuten. Für HO₂ wurde in flüssiger Phase ein Absorptionsmaximum bei

2300 Å gefunden [5], das bei Zimmertemperatur in der Gasphase nach etwa 2050 Å hin verschoben ist [7]. Bei 1100 K beobachtete man für $\lambda \geq 2200$ Å einen monotonen Abfall von $\epsilon(\text{HO}_2)$ und $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$ mit zunehmender Wellenlänge [8] [9]. Wir haben diese Experimente jetzt bis 1950 Å ausgedehnt, um das Verhalten von $\epsilon(\text{HO}_2)$ im Bereich des Absorptionsmaximums und von $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$ im Bereich möglicher Überlagerung zweier Übergänge bei hohen Temperaturen zu untersuchen. Auch sollte versucht werden, aus der Temperaturabhängigkeit Schlüsse über die beteiligten Elektronenübergänge zu gewinnen.

Experimentelle Technik.— HO_2 - und H_2O_2 -Spektren wurden nach Aufheizung eines H_2O_2 -Ar-Gemisches in Stosswellen ausgemessen. Die Versuchstechnik ist im einzelnen bereits in [8] beschrieben worden. H_2O_2 -Spektren wurden dabei hinter einfallenden Stosswellen bei Temperaturen um 650 K sowie hinter reflektierten Stosswellen bei Temperaturen um 1100 K vor merklichem Einsatz der Pyrolyse aufgenommen. HO_2 -Radikale entstehen als Zwischenprodukte der Pyrolyse von H_2O_2 hinter reflektierten Wellen. Ihre Konzentration wurde durch Analyse der Zerfallskinetik in der in [8] beschriebenen Weise bestimmt und daraus ein Absolutwert des Absorptionskoeffizienten des Ultraviolettkontinuums gewonnen. Zwecks sicherer Auswertung der Absorptionssignale wurden in der vorliegenden Arbeit während der Stosswellenexperimente stets zwei Wellenlängen gleichzeitig beobachtet: 2300 Å als Bezugswellenlänge, bei der sich die Absorptionsprofile am sichersten kinetisch auswerten liessen, und die Versuchswellenlänge. Dazu wurde Licht von einer Xe-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia 200 Watt, 901 Bl) bei Wellenlängen $3000 \geq \lambda \geq 2200$ Å oder von einer Deuteriumlampe (H 30 DS), $1950 \leq \lambda \leq 2300$ Å durch die Fenster des Stosswellenrohres geschickt, hinter dem Rohr durch Spiegel in zwei Bündel getrennt und mit zwei Zeiss-Monochromatoren analysiert.

Die Konzentration von H_2O_2 im Stosswellenrohr nach Einbringen des Reaktionsgemisches wurde wieder direkt im Experiment aus der Lichtabsorption bei 2300 Å vor Eintreffen der einfallenden Stosswelle gemessen. Die Verluste an H_2O_2 aus dem Gemisch durch Absorption und Zersetzung an der Aluminium-Wand des Stosswellenrohres waren erheblich und betragen schätzungsweise 80% der ursprünglich eingesetzten Menge von ca. 1% H_2O_2 in Argon. In der vorliegenden Arbeit gelang es, neben der schon früher bestimmten Konzentration des bei dieser Zersetzung entstehenden H_2O im Gemisch (um 1% in Ar) auch den Gehalt an O_2 aus der Zersetzung an der Wand zu bestimmen. Dazu wurde das Gemisch zu so hohen Temperaturen in der Stosswelle aufgeheizt, dass merkliche Absorption von O_2 im Bereich der Schumann-Runge-Banden bei 2300 Å nachgewiesen wurde. Je nach Bedingungen wurde so ein Gehalt an O_2 zwischen 0,5 und 1% in Ar festgestellt. Die Verunreinigungen der Gemische mit $1-20/100$ H_2O_2 in Ar von je 0,5–1% an O_2 und H_2O beeinflussen zwar den H_2O_2 -Zerfall nicht merklich; durch Kenntnis ihrer Konzentrationen konnten jetzt jedoch die Stosswellentemperaturen korrigiert werden ($d^1/T \approx -0,025 \cdot 10^{-3} (\text{K})^{-1}$ gegenüber [8]). Für die Geschwindigkeitskonstante der unimolekularen Zersetzung ergab sich damit bei 1000 K als Bestwert $k_1 = 7,5 \cdot 10^6 \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Dieser Wert stimmt innerhalb 10% mit dem Ergebnis früherer Untersuchungen aus Strömungssystemen überein und zeigt die Verlässlichkeit, die bei kinetischen Messungen in Stosswellen erreicht werden kann. Zwischen 950 und 1450 K ergab sich damit die Geschwindigkeitskonstante des unimolekularen H_2O_2 -Zerfalls in Argon endgültig zu $k_1 = 10^{16,3} \exp(-43000/RT) \text{ cm}^3/\text{mol s}$. Durch die verbesserte Bestimmung der Zerfallskonstanten von H_2O_2 konnten die Absorptionsprofile besser auf die Zerfallskinetik hin analysiert und damit auch genauere Absorptionskoeffizienten von HO_2 angegeben werden.

Ergebnisse. – a) *Spektrum von HO_2* . Fig. 1 zeigt Absorptionskoeffizienten von HO_2 , definiert durch $\epsilon = (cl)^{-1} \log I_0/I$ (l = Lichtweg in cm, c = Konzentration in mol/cm³) in flüssiger Phase [5] und in der Gasphase bei Zimmertemperatur [7] bzw. bei 1100 K (diese Arbeit). Entsprechend unserer Versuchstechnik zur Erzeugung von HO_2 waren Messungen bei Zwischentemperaturen für HO_2 nicht wie bei H_2O_2 möglich. Bei hohen Temperaturen beobachtet man wie bei Zimmertemperatur ein Absorptionsmaximum bei 2050 Å, wobei sich der Abfall von λ für $\lambda \leq 2050$ Å nicht ganz

sicher nachweisen lässt. Insgesamt erscheint die Absorptionsbande bei 1100 K verbreitert mit Abnahme von ϵ im Maximum der Bande und Anstieg auf der langwelligen Flanke. Dieses Verhalten ähnelt weitgehend z. B. dem Cl_2 -Kontinuum um 3300 Å, vgl. [12]. Die vom Absorptionsmaximum aus zum Langwelligen hin integrierten Absorptionen, $\int \epsilon(\nu)/\nu d\nu$ (ν = Wellenzahl), stimmen für die Untersuchungen in Fig. 1 gut

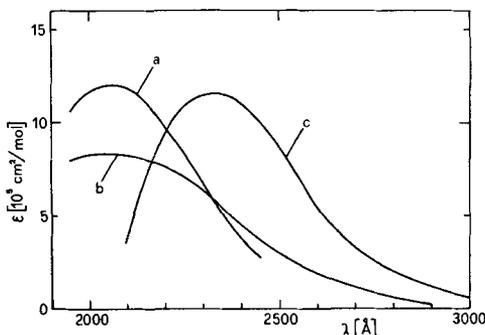


Fig. 1. Absorptionsspektrum von HO_2 -Radikalen

a) Gasphase bei 300 K aus [7]; b) Gasphase bei 1100 K aus dieser Arbeit; c) wässrige Lösung bei 300 K aus [5]

überein, obgleich in allen drei Fällen $\epsilon(\text{HO}_2)$ indirekt aus verschiedenen Reaktionsmechanismen abgeleitet wurde. Ein Hinweis auf die Beteiligung von mehr als einem Elektronenübergang ergab sich nicht. Wie in vielen anderen kontinuierlichen Spektren vielatomiger Molekeln [13] lässt sich das Spektrum aus der Gasphase bei 300 K, $\epsilon_0(\nu)$, gut durch den Ausdruck (1) (mit $\nu_{\text{max}} = 48780 \text{ cm}^{-1}$, $\epsilon_{0 \text{ max}} = 12 \cdot 10^5 \text{ cm}^2/\text{mol}$)

$$\ln \frac{\epsilon_0(\nu)}{\nu} \approx \ln \frac{\epsilon_{0 \text{ max}}}{\nu_{\text{max}}} - \alpha (\nu_{\text{max}} - \nu)^2 \quad (1)$$

darstellen, mit $\alpha \approx 1,9 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$. Eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit lässt sich z. B. in der Form (2) versuchen. Dabei bezeichnet $Q_{\text{vib}}(T)$ die Schwingungs-

$$\begin{aligned} \epsilon(\nu, T) &\approx \epsilon_0(\nu) \frac{1}{Q_{\text{vib}}(T)} + \epsilon_1(\nu) \frac{\exp\left(-\frac{1580}{T}\right)}{Q_{\text{vib}}(T)} + \epsilon_2(\nu) \frac{\exp\left(-\frac{2 \cdot 1580}{T}\right)}{Q_{\text{vib}}(T)} \\ &\equiv \epsilon_0(\nu) \frac{1}{Q_{\text{vib}}(T)} + \epsilon^*(\nu, T) \frac{\exp\left(-\frac{1580}{T}\right)}{Q_{\text{vib}}(T)} \quad (2) \end{aligned}$$

zustandssumme von HO_2 , berechnet mit den charakteristischen Temperaturen der drei Oszillatoren von $\Theta_1 = 4910$, $\Theta_2 = 2000$ und $\Theta_3 = 1580 \text{ K}$ [14]. Fig. 2 zeigt Darstellung (1) und den Verlauf der aus diesen Messungen sowie aus [7] und [8] nach Gl. (2) bestimmten Werte für

$$\epsilon^*(\nu, T) \equiv \epsilon_1(\nu) + \epsilon_2(\nu) \exp\left(-\frac{1580}{T}\right).$$

(Dabei wurden die Werte von [8] willkürlich um den unerheblichen Faktor 0,9 verringert, damit $\epsilon(2050 \text{ \AA}, 1100 \text{ K}) = \epsilon(2050 \text{ \AA}, 300 \text{ K})/Q_{\text{vib}}(1100)$ exakt erfüllt ist.) Die Abnahme von ϵ im Maximum bei 2050 \AA mit der Temperatur entspricht innerhalb

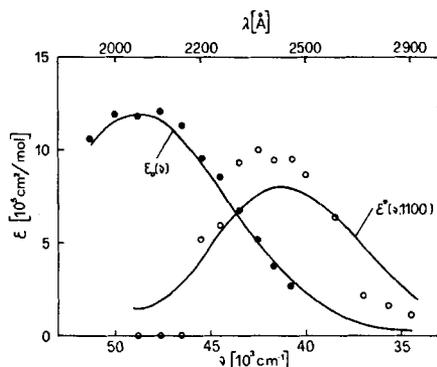


Fig. 2. Absorptionsspektrum von HO_2 -Radikalen

$\epsilon_0(\nu)$ = Beitrag des Schwingungsgrundzustandes; ● Messungen bei 300 K aus [7]; — berechnete Werte (siehe Text)

$\epsilon(\nu, 1100)$ = Beitrag des ersten und zweiten angeregten Schwingungszustandes der O—O-Streckschwingung: ○ Messungen bei 1100 K (diese Arbeit); — berechnete Werte (siehe Text)

$\pm 10\%$ der Abnahme von $1/Q_{\text{vib}}(T)$. Der Verlauf von $\epsilon^*(\nu, T)$ entspricht ungefähr dem Beitrag, den man bei hauptsächlichlicher Beteiligung der Normalschwingung mit der charakteristischen Temperatur 1580 K an der Absorption erwarten würde (s. u.).

b) *Spektrum von H_2O_2* . Fig. 3 zeigt $\epsilon(\text{H}_2\text{O}_2)$ bei Zimmertemperatur nach Messungen von [1a] für $1850 \leq \lambda \leq 2200 \text{ \AA}$, von [2] für $\lambda \leq 1990 \text{ \AA}$, und nach «Bestwerten» verschiedener Messungen wie [1b] aus [3] für $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$. Die Unsicherheit der Bestwerte bei 3000 \AA dürfte etwa einen Faktor 2 betragen, während für $\lambda \leq 2600 \text{ \AA}$ mit einer Sicherheit von $\pm 10\%$ zu rechnen ist. Die Genauigkeit der ebenfalls gezeigten Werte bei 650 K (einfallende Stosswellen) und 1100 K (reflektierende Stosswellen)

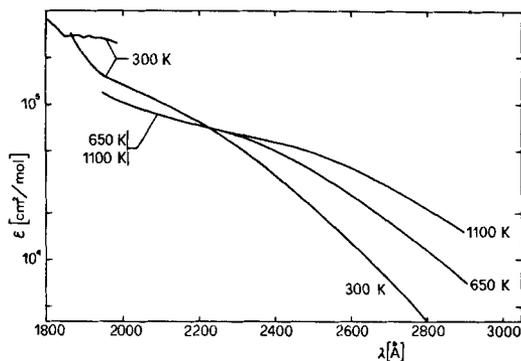


Fig. 3. Absorptionsspektrum von H_2O_2

Bei 300 K für $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ aus [3] und $1870 \leq \lambda \leq 2200 \text{ \AA}$ aus [1a], für $\lambda \leq 2000$ aus [2]. Bei 650 und 1100 K aus dieser Arbeit

aus dieser Arbeit und [8] beträgt etwa $\pm 10\%$ im mittleren Bereich um 2300 \AA und $\pm 20\%$ am kurz- und langwelligen Ende. Während für $\lambda \geq 2300 \text{ \AA}$ der Absorptionskoeffizient monoton mit der Temperatur zunimmt, fällt ϵ bei $\lambda \leq 2200 \text{ \AA}$ zunächst zwischen 300 und 650 K , bleibt dann jedoch praktisch konstant. Eine Darstellung der Temperaturabhängigkeit von ϵ in der Form (3) mit der Schwingungszustands-

$$\epsilon(\lambda, T) = \epsilon_0(\lambda, 300) \frac{1}{Q_{\text{vib}}(T)} + \epsilon^*(\lambda) \frac{\exp\left(-\frac{\Theta^*}{T}\right)}{Q_{\text{vib}}(T)} \quad (3)$$

summe $Q_{\text{vib}}(T)$ von H_2O_2 (charakteristische Temperaturen [15] $\Theta_1 = 5411$, $\Theta_2 = 1927$, $\Theta_3 = 1266$, $\Theta_5 = 5452$ und $\Theta_6 = 1796 \text{ K}$, innere Rotation nicht in Q_{vib} enthalten) ergibt im Bereich $2200 \leq \lambda \leq 2900 \text{ \AA}$ bei allen Wellenlängen innerhalb $\pm 10\%$ einen Wert von $\Theta^* = 1900 \text{ K}$. Für $\lambda \leq 2100 \text{ \AA}$ ergibt sich recht plötzlich eine völlig verschiedene Temperaturabhängigkeit. Der Verlauf von ϵ_0 und ϵ^* entspricht etwa den Kurven $\epsilon_0(\nu)$ und $\epsilon^*(\nu)$ für das HO_2 in Fig. 2. Doch liegt das Maximum von $\epsilon_0(\lambda, 300)$ beim H_2O_2 offensichtlich viel kurzwelliger. Ausserdem ergibt die Auftragung (3) mit $\Theta^* = 1900 \text{ K}$ ein Maximum von $\epsilon^*(\lambda)$, das erheblich grösser als das Maximum von $\epsilon_0(\lambda)$ ist. Deshalb wird in der folgenden Diskussion eine von (3) verschiedene Darstellung gewählt [s. Fig. 4 und Formel (13)].

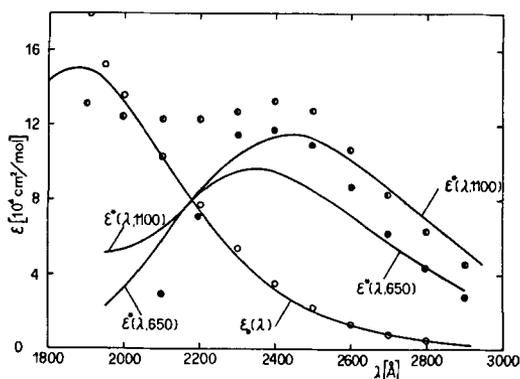
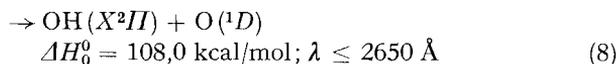
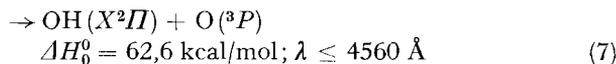
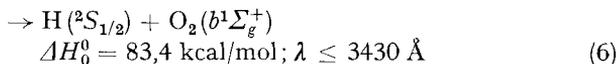
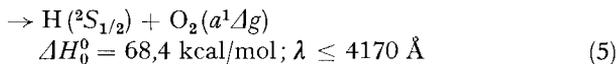
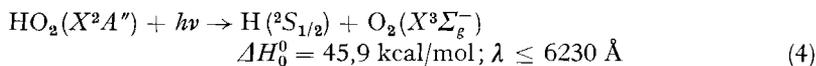


Fig. 4. Absorptionsspektrum von H_2O_2

$\epsilon_0(\lambda)$ = Beitrag des Schwingungsgrundzustandes: ○ Messungen aus [1a] und [3]; — berechnete Werte (siehe Text)

$\epsilon^*(\lambda, 650)$ und $\epsilon^*(\lambda, 1100)$ = Beitrag des ersten und zweiten angeregten Schwingungszustandes der O—O-Streckschwingungen; ● Messungen bei 650 K ; ○ Messungen bei 1100 K ; — berechnete Werte (siehe Text)

Diskussion. – a) *Spektrum von HO_2 .* Die Dissoziationsenergien von HO_2 in H und O_2 bzw. OH und O liegen bei $D_0^0(\text{H} - \text{O}_2) = 45,9 \pm 2 \text{ kcal/mol}$, bzw. $D_0^0(\text{HO} - \text{O}) = 62,6 \pm 2 \text{ kcal/mol}$ (nach [16] aus [17]). Eine Lichtabsorption im untersuchten Spektralbereich kann entsprechend zur Photodissoziation von HO_2 führen über die Reaktionen



Die Gestalt des beobachteten Spektrums lässt sich gut wie bei zweiatomigen Molekeln durch Anwendung der Spiegelungs-Methode beschreiben [12] [13]. Offenbar fällt für HO_2 der abstossende Teil der Potentialfläche des angeregten Elektronenzustandes über dem Potentialminimum des Grundzustandes ungefähr mit der Richtung einer Normalschwingung zusammen. Um welche Normalschwingung es sich dabei handelt, kann aus der Temperaturabhängigkeit des Spektrums abgeleitet werden. Beim HO_2 entspricht die charakteristische Temperatur $\Theta_1 = 4910 \text{ K}$ im wesentlichen der H–O-Streckschwingung ν_1 , $\Theta_2 = 2000 \text{ K}$ wahrscheinlich im wesentlichen der Knickschwingung ν_2 und $\Theta_3 = 1580 \text{ K}$ wahrscheinlich im wesentlichen der O–O-Streckschwingung ν_3 [7] [14]. Bei 1100 K beträgt der Boltzmann-Faktor $\exp(-\Theta/T)$ für die H–O-Schwingung ν_1 nur etwa 1%, für die Knickschwingung ν_2 16%, für die O–O-Schwingung ν_3 24%. Der Anteil $\varepsilon^*(\nu, T)$ aus Fig. 2 kann damit sicher nur den Schwingungen ν_2 und/oder ν_3 zugeschrieben werden. Bei versuchsweiser Annahme, dass sowohl das Spektrum bei Zimmertemperatur, $\varepsilon_0(\nu)$, wie auch $\varepsilon^*(\nu, T)$ ausschliesslich einem abstossenden Verlauf der oberen Potentialfläche in Richtung der O–O-Schwingung ν_3 entsprechen, erhält man die durchgezogenen Kurven in Fig. 2. ε_0 entspricht dabei dem Übergang vom Schwingungsgrundzustand aus, ε_1 dem Übergang vom ersten angeregten Zustand der Schwingung ν_3 , ε_2 dem Übergang vom zweiten angeregten Zustand. Höhere Zustände sind vernachlässigbar besetzt. ε_1 und ε_2 sind zusammengefasst in der Form $\varepsilon^*(\nu, T) = \varepsilon_1(\nu) + \varepsilon_2(\nu) \exp(-\Theta_3/T)$ dargestellt, wobei der Beitrag von $\varepsilon_2 \exp(-\Theta_3/T)$ nur etwa $1/4$ des Beitrages $\varepsilon_1(\nu)$ ausmacht. Für ε_0 , ε_1 und ε_2 wurde ein Verlauf entsprechend Gl. (1) angesetzt, wie er

$$\varepsilon_0(\nu) \approx \varepsilon_{0 \max} \frac{\nu}{\nu_{\max}} \exp(-\alpha(\nu_{\max} - \nu)^2) \quad (1a)$$

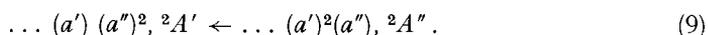
$$\varepsilon_1(\nu) \approx 2\alpha(\nu_{\max} - \nu)^2 \varepsilon_0(\nu) \quad (1b)$$

$$\varepsilon_2(\nu) \approx 2(\alpha(\nu_{\max} - \nu)^2 - \frac{1}{2})^2 \varepsilon_0(\nu) \quad (1c)$$

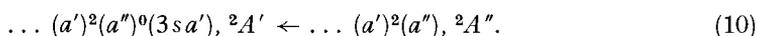
sich in der Spiegelungsmethode aus den Wellenfunktionen des harmonischen Oszillators ergibt. Die recht gute Übereinstimmung zwischen Messung und Berechnung von $\varepsilon^*(\nu, T)$ stützt die Annahme, wonach nur ν_3 zu berücksichtigen sei. Doch ist eine teilweise Beteiligung der Knickschwingung ν_2 nicht auszuschliessen. Sicher trägt jedoch

ν_1 nicht zum Verlauf von $\epsilon^*(\nu, T)$ bei. Nähert man die Normalschwingung ν_3 durch die Schwingung in einer «zweiatomigen» Molekel (HO)–O, $\theta = 1580\text{K}$, an, ähnlich wie es in [14] zur Analyse des HO_2 -Infrarotspektrums getan wurde, so entspricht dem oben bestimmten Wert von $\alpha \approx 1,9 \cdot 10^8 \text{ cm}^2$ nach der Spiegelungsmethode eine Steigung der Potentialfläche des elektronischen angeregten Zustandes im wesentlichen in Richtung der O–O-Auslenkung von etwa $\pm (38 \text{ kcal/mol})/(0,1 \text{ \AA})$ bei einer Energie vertikal über dem Potentialminimum des Grundzustandes von etwa 140 kcal/mol . Wegen dieses grossen Wertes der Steigung und eines Fehlens einer Linienstruktur am langwelligen Ende wird ein Beitrag von Reaktion (8) zum beobachteten Spektrum unwahrscheinlich. Die gute Übereinstimmung gemessener und mit Hilfe des α -Wertes der ϵ_0 -Kurve für die O–O-Schwingung berechneter ϵ^* -Werte legt vielmehr eine Zuordnung zu Reaktion (7) mit Photodissoziation in $\text{O} + \text{OH}$ nahe. Es muss jedoch betont werden, dass sich so ein konsistentes Bild ergibt, die Reaktionen (4)–(6) mit Bildung von $\text{H} + \text{O}_2$ jedoch mit der vorliegenden Methode nicht sicher ausgeschlossen werden können.

Es ist nicht ganz einfach, das beobachtete Spektrum in die Voraussagen von *Walsh* [18] einzuordnen. Danach sollte für HO_2 ein niedrigliegender erlaubter Übergang im Bereich $6000\text{--}8000 \text{ \AA}$ mit einer kleineren Anzahl von Banden auftreten

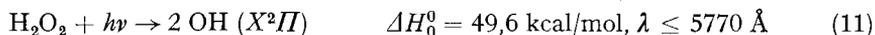


Der nächste Übergang sollte erst wieder im Vakuum-Ultraviolett erscheinen als intensiver, kontinuierlicher *Rydberg*-Übergang

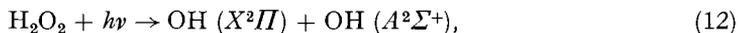


Dabei sollte im Zustand ${}^2A'$ der Molekelwinkel gegenüber dem ${}^2A''$ -Zustand kaum geändert, der O–O-Abstand verringert sein. Zuordnung von (10) zum beobachteten Spektrum würde bedeuten, dass die aufgefundene Steigung der oberen Potentialfläche einer starken O–O-Anziehung entspricht. Wie oben betont, passt diese Voraussage nicht direkt zu unseren Ergebnissen. Nahe bei Übergang (10) sollten nach *Walsh* jedoch auch Übergänge zu A' - und A'' -Zuständen mit beträchtlicher Vergrösserung des O–O-Abstandes zu erwarten sein.

b) *Spektrum von H_2O_2* . Durch direkte Analyse der Folgereaktionen von Photodissoziationsprodukten konnte beim H_2O_2 die Reaktion



relativ eindeutig [4] [10] [11] als Folge der Lichtabsorption im Bereich $\lambda \geq 2000 \text{ \AA}$ identifiziert werden. Für $\lambda \gtrsim 1470 \text{ \AA}$ ergibt die Photolyse von H_2O_2 , mit einer primären Quantenausbeute von mehr als 0,95, OH-Radikale [11]. Die Reaktion (12), die für



$\lambda \leq 1980 \text{ \AA}$ energetisch möglich wird, ist über OH-Emission bei $\lambda = 1236$ und 1470 \AA sicher nachgewiesen; Hinweise für ihr Auftreten bereits bei Wellenlängen nahe 2000 \AA sind umstritten [1 b] [4] [19].

Während bei HO_2 nur aus Vergleich der ϵ_0 - und ϵ^* -Kurven auf die Normalschwingung grösster Steigung der oberen Potentialfläche geschlossen werden konnte,

ist bei H_2O_2 durch Messung bei 650 und 1100 K eine im Prinzip direktere Bestimmung dieser Normalschwingung möglich. Der für $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ nach Gl. (3) bestimmte Wert für Θ^* passt sicher nicht zu den H–O–Streckschwingungen ν_1 und ν_5 , er liegt aber auch höher als die charakteristische Temperatur der O–O–Streckschwingung. Statt dessen ergibt sich ungefähre Übereinstimmung mit den charakteristischen Temperaturen Θ_2 und Θ_6 der beiden H–O–O–Knickschwingungen. Die bereits durch den Knick des Verlaufes von ϵ bei Zimmertemperatur bei 1850–1950 \AA nahegelegte Vermutung der Überlagerung zweier Übergänge wird durch Untersuchung der Temperaturabhängigkeit von ϵ unterstützt. Während im langwelligen Bereich $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ die Beziehung (3) mit konstantem Θ^* ausgezeichnet erfüllt war, zeigte sich im kurzwelligen ein völlig anderes Verhalten (vgl. dazu Fig. 4: $\lambda \leq 2200 \text{ \AA}$ bei $T = 1100 \text{ K}$, $\lambda \leq 2000 \text{ \AA}$ bei $T = 300 \text{ K}$). Dies ist gut zu erklären, wenn man annimmt, dass für $\lambda \geq 1950 \text{ \AA}$ bei 300 K nur Prozess (11), im Kurzwelligeren aber auch ein anderer Prozess, eventuell (12) oder ein zweiter Elektronenübergang mit denselben Produkten wie (11) zur Lichtabsorption beitragen.

Zur Prüfung der Konsistenz wurde wieder wie bei HO_2 nach der einfachen Spiegelungsmethode zunächst für die Normalschwingungen ν_2 und ν_6 als Richtungen grösster Steigung der oberen Potentialfläche der Verlauf von ϵ_0 und ϵ^* berechnet. Dabei wurden $\lambda_{\text{max}} = 1900 \text{ \AA}$ und $\epsilon_{0\text{max}} \approx 15 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ nach den Daten von [1a] und [2] sowie der Auftragung (1a–c) von $\epsilon_0(\lambda, 300)$ mit $\alpha \approx 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ gewählt. Es ergibt sich aus dieser Rechnung ein um einen Faktor 2,5 niedrigeres Maximum der ϵ^* -Kurve als gemessen wurde. Dies legt nahe, solange man das einfache Modell der Temperaturabhängigkeit beibehält, auch die O–O–Streckschwingung bei der charakteristischen Temperatur 1266 K zusammen mit den beiden O–OH–Knickschwingungen als Normalschwingungen in Richtung grösster Steigung der oberen Potentialfläche heranzuziehen. Die dann zu erwartende Temperaturabhängigkeit wäre immer noch gut mit dem Verlauf von $\epsilon(300)$, $\epsilon(650)$, $\epsilon(1100)$ in Fig. 3 zu vereinbaren. Dies zeigt

$$\epsilon(\lambda, T) \approx \frac{\epsilon_0(\lambda, 300)}{Q_{\text{vib}}(T)} + \epsilon^*(\lambda) \left(\frac{\exp(-\Theta_2/T) + \exp(-\Theta_3/T) + \exp(-\Theta_6/T)}{Q_{\text{vib}}(T)} \right), \quad (13)$$

die Darstellung (13), die in Fig. 4 mit den nach Formel (1a), (1b) und (1c) mit $\epsilon_{0\text{max}} = 15 \cdot 10^4 \text{ cm}^2/\text{mol}$ und $\alpha = 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ berechneten Werte für

$$\epsilon^*(\lambda) \equiv \epsilon_1(\lambda) + \epsilon_2(\lambda) (\exp(-\Theta_2/T) + \exp(-\Theta_3/T) + \exp(-\Theta_6/T))$$

für $\epsilon_0(300, \lambda)$ und $\epsilon^*(\lambda, T)$ bei 300, 650 und 1100 K und $\lambda \geq 2200 \text{ \AA}$ zu recht guter Übereinstimmung führt. Damit geben hier im Rahmen der einfachen Spiegelungsmethode offenbar die O–O–Streckschwingung und die beiden O–O–Knickschwingungen die Richtung grösster Steigung der oberen Potentialfläche an. Dies entspricht der Photodissoziation (11), die über Vergrösserung des O–O–Abstandes abläuft. Bei Behandlung von H_2O_2 als quasi-zweiatomige Molekel $(\text{HO})-(\text{OH})$, $\Theta = 1266 \text{ K}$, erhält man aus dem Wert für $\alpha \approx 1,1 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2$ einen Wert der Steigung der oberen Potentialfläche von $-(41 \text{ kcal/mol})/(0,1 \text{ \AA})$ bei einer Energie des oberen Zustandes vertikal über dem Potentialminimum des Grundzustandes von etwa 150 kcal/mol. Die Konsistenz der Interpretation beim H_2O_2 scheint damit auch für das HO_2 eine Zuordnung der beobachteten Absorption zu einer Photodissoziation in O und OH entsprechend Reaktion (7) zu unterstützen.

Insgesamt zeigen die vorliegenden Untersuchungen, dass aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionskontinua mehratomiger Molekeln innerhalb gewisser Grenzen mit der Spiegelungsmethode zweiatomiger Molekeln auf Eigenschaften angeregter, nichtbindender Elektronenzustände geschlossen werden kann.

Wir danken dem *Schweizerischen Nationalfonds* und der *Deutschen Forschungsgemeinschaft* für finanzielle Unterstützung unserer Arbeiten.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] a) *R. B. Holt, C. K. McLane & O. Oldenberg*, *J. chem. Physics* **16**, 325, 638 (1948); b) *H. C. Urey, L. H. Dawsey & F. O. Rice*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1371 (1929).
 [2] *M. Schürgers & K. H. Welge*, *Z. Naturforsch.* **23a**, 1508 (1968).
 [3] *W. C. Schumb, C. N. Satterfield & R. L. Wentworth*, «Hydrogen Peroxide», Reinhold, New York 1955.
 [4] *D. H. Volman*, *Adv. in Photochemistry* **1**, 43 (1963).
 [5] *G. Czapski & L. M. Dorfman*, *J. phys. Chemistry* **68**, 1169 (1964).
 [6] *J. Rabani & S. O. Nielsen*, *J. phys. Chemistry* **73**, 3736 (1969).
 [7] *T. T. Paukert*, Dissertation Lawrence Radiation Laboratory, University of California, Nov. 1969; *H. S. Johnston*, Private Mitteilung 1970.
 [8] *J. Troe*, *Ber. Bunsenges. physik. Chem.* **73**, 946 (1969).
 [9] *E. Meyer, H. A. Olschewski, J. Troe & H. Gg. Wagner*, XII. Intern. Symp. on Combustion, Comb. Institute, Pittsburgh 1968, S. 345.
 [10] *N. R. Greiner*, *J. chem. Physics* **45**, 99 (1966).
 [11] *L. J. Stief & V. J. De Carlo*, *J. chem. Physics* **50**, 1234 (1969).
 [12] *G. Herzberg*, «Spectra of Diatomic Molecules», Van Nostrand, Princeton 1950.
 [13] *G. Herzberg*, «Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, Princeton 1966.
 [14] *D. E. Milligan & M. E. Jacox*, *J. chem. Physics* **38**, 2627 (1963); **40**, 605 (1964).
 [15] *R. L. Redington, W. B. Olson & P. C. Cross*, *J. chem. Physics* **36**, 1311 (1962).
 [16] *S. N. Foner & R. L. Hudson*, *J. chem. Physics* **36**, 2681 (1962).
 [17] *JANAF Thermochemical Tables*, Dow Chem. Co., Midland (Mich.) 1965.
 [18] *A. D. Walsh*, *Adv. in Molec. Spectroscopy* (Ed. *A. Mangini*), **1**, S. 159, Pergamon, London 1962.
 [19] *K. H. Becker, W. Groth & O. Kley*, *Z. Naturforsch.* **20a**, 748 (1965); *P. J. Dyne & O. G. W. Style*, *Nature* **167**, 899 (1954).

24. Lokalisierte intermolekulare Induktionswechselwirkung endlicher Dipole mit apolaren Lösungsmittelmolekeln: Die Deutung temperaturabhängiger Dipolmomente von Carbonyl- und Thionderivaten der 1,2-Dithiacyclopentene¹⁾

von **H.-F. Eicke** und **H. Christen**

(unter Mitarbeit von K. Müllen)

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel, Klingelbergstrasse 80, 4056 Basel

(4. X. 71)

Summary. Solute-solvent interactions of the 1,2-dithiacyclopentenones and the analogue dithiathiones with non-polar solvent molecules as well as the formation of hetero-association complexes of these compounds is attributed to localized electrostatic induction. The distribution of

¹⁾ Wir danken Herrn Professor *F. Boberg*, Lehrstuhl für Erdölchemie der T. U. Hannover, herzlich für die grosszügige Überlassung aller in der vorliegenden Arbeit untersuchten Verbindungen sowie unveröffentlichter Manuskripte.