

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main

Zur Theorie der Parawasserstoffumwandlung durch Biradikaloide

Von

H. HARTMANN, G. GLIEMANN und H. GEBLER

Die Eigenschaft des Tschitschibabinschen und des Wittigschen Kohlenwasserstoffs, Parawasserstoff in Orthowasserstoff umzuwandeln, wird durch eine quantenmechanische Behandlung von Stoßprozessen zwischen Wasserstoffmolekeln und Kohlenwasserstoffmolekeln erklärt. Als Wechselwirkung zwischen den Stoßpartnern wird die magnetische Elektronen-spin-Protonen-spin-Kopplung angenommen. Die Übereinstimmung der qualitativen Resultate der Theorie mit den experimentellen Daten ist befriedigend.

The property of Chichibabin's and Wittig's hydrocarbons to convert para-hydrogen into ortho-hydrogen is explained by a quantum mechanical treatment of collision processes between hydrogen and hydrocarbon molecules. The interaction of the collision partners is presumed to be electron-spin proton-spin coupling. The agreement of the qualitative results of the theory and the experimental data is satisfactory.

Le pouvoir des hydrocarbures de Tchichibabin et de Wittig de transformer le para-hydrogène en ortho-hydrogène est expliqué par un traitement quantique des collisions entre les molécules d'hydrogène et celles des hydrocarbures. On suppose que l'interaction des particules en collision consiste en le couplage des spins des électrons avec ceux des protons. L'agrément entre les résultats qualitatifs de la théorie et les données expérimentales est satisfaisant.

FARKAS und SACHSSE [1] haben die Beobachtung gemacht, daß paramagnetische Molekeln eine Parawasserstoffumwandlung hervorrufen: Setzt man ein Gemisch aus Orthowasserstoff ($o\text{-H}_2$) und Parawasserstoff ($p\text{-H}_2$), das bezogen auf das thermodynamische Gleichgewicht einen Überschuß an $p\text{-H}_2$ enthält, der Wirkung paramagnetischer Molekeln aus, dann wird der Überschuß an $p\text{-H}_2$ so lange abgebaut, bis die Gleichgewichtsverteilung zwischen $o\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ erreicht ist. WIGNER [5] gelang eine Deutung dieser Erscheinung. Er konnte zeigen, daß der Übergang $p\text{-H}_2 \rightarrow o\text{-H}_2$ beim Stoß zwischen einer $p\text{-H}_2$ -Molekel und einer paramagnetischen Partikel mit einer Wahrscheinlichkeit erlaubt ist, welche die beobachtete Umwandlungsgeschwindigkeit verständlich macht.

Jahre später fanden SCHWAB [4] u. Mitarb., daß auch einige komplizierte organische Verbindungen, wie z. B. der Tschitschibabinsche und der Wittigsche Kohlenwasserstoff, eine zum Teil erhebliche Parawasserstoffumwandlung hervorrufen. Es ist zweckmäßig, die von SCHWAB beobachteten Umwandlungsgeschwindigkeiten mit den Umwandlungsgeschwindigkeiten zu vergleichen, die nach FARKAS und SACHSSE (loc. cit.) paramagnetischen Teilchen mit einem ungepaarten Elektron zuzuschreiben sind. Ein solcher Vergleich erweckt den Eindruck, als seien etwa 0% der Moleküle des Thieleschen K. W. (I), 20% der Moleküle des Tschitschibabinschen K. W. (II) und 46% der Moleküle des Wittigschen K. W. (III) Teilchen mit einem ungepaarten Elektron, oder als seien 0% der

Moleküle von I, 10% der Moleküle von II und 23% der Moleküle von III „Biradikale“ (nach SCHWAB [4]).

Vor längerer Zeit hatten bereits MÜLLER [3] u. Mitarb. die magnetischen Eigenschaften der genannten organischen Verbindungen nach der Methode von GOUY untersucht. Aus den Müllerschen Versuchsergebnissen läßt sich schließen, daß Verbindungen wie der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff einen Singulett-Grundzustand haben, ihr energetisch tiefster Triplett-Zustand allerdings nur wenig über dem Grundzustand liegt: es handelt sich um Biradikaloide. Die Messung mit der Gouyschen Waage gibt Auskunft über das Verhältnis der Zahl der diamagnetischen Teilchen (in Singulett-Zuständen) zur Zahl der paramagnetischen Teilchen (in Zuständen mit Multiplizität größer als Eins). Der Thielesche und der Tschitschibabinsche Kohlenwasserstoff sind danach (innerhalb der Fehlergrenzen des Experimentes) diamagnetisch. 4% (?) der Moleküle des Wittigschen Kohlenwasserstoffs sind paramagnetisch.

Vergleicht man die Ergebnisse der Müllerschen und der Schwabschen Experimente, so fällt der große Unterschied zwischen dem nach beiden Methoden gefundenen „Paramagnetismus“ auf. Dieser Unterschied kann sicher nicht auf Meßungenauigkeiten zurückgeführt werden. Die Schwabschen Meßergebnisse geben offenbar nur über einen „scheinbaren Paramagnetismus“ Auskunft. Dieser findet (der Müllerschen Meßdaten wegen*) seine Erklärung wohl darin, daß auch Kohlenwasserstoffmoleküle im Singulett-Grundzustand Parawasserstoff in Orthowasserstoff umwandeln. Im folgenden wird der Versuch unternommen, diese Erscheinung theoretisch zu erklären.

A. Der Stoßvorgang

Wir wollen den Vorgang des Stoßes zwischen einem Kohlenwasserstoffmolekül und einer Parawasserstoffmolekel näherungsweise durch einen Prozeß beschreiben, der zuerst von KALLMAN und LONDON [2] vorgeschlagen wurde: Beide Stoßpartner nähern sich einander unendlich rasch bis auf einen mittleren Stoßabstand, verweilen während einer mittleren Stoßdauer in diesem Abstand und treten dabei in Wechselwirkung. Danach trennen sich beide Partner wieder unendlich rasch.

Die mittlere Stoßdauer beginne zur Zeit $t = 0$ und ende zur Zeit $t = t'$. Zu Beginn der mittleren Stoßdauer befinde sich das Gesamtsystem, bestehend aus Kohlenwasserstoffmolekül und p - H_2 -Molekül, in einem Zustand mit der Energie E_A und möge durch die Zustandsfunktion φ_A beschrieben werden. Die während der mittleren Stoßdauer herrschende zeitunabhängige Wechselwirkung wollen wir mit \mathcal{H} bezeichnen. Aus der Theorie zeitabhängiger Störungen ist bekannt, daß die Wahrscheinlichkeit, das System zur Zeit $t = t'$ in einem Zustand φ_E mit der Energie E_E anzutreffen, gleich ist

$$W_{EA} = \frac{4|H_{EA}|^2}{h^2 \nu_{EA}^2} \sin^2 (\pi \nu_{EA} t'). \quad (1)$$

* Es ist allerdings nicht ausgeschlossen, daß bei den von MÜLLER verwendeten vergleichsweise hohen Konzentrationen durch Dimerisierung paramagnetischer Kohlenwasserstoffmoleküle diamagnetische Assoziate entstehen.

Darin bedeuten

$$H_{EA} = \langle \varphi_E | \mathcal{H} | \varphi_A \rangle \quad (2)$$

und

$$\nu_{EA} = \frac{E_E - E_A}{h}. \quad (3)$$

Uns interessiert die Wahrscheinlichkeit des Übergangs in Zustände, in denen das Wasserstoffmolekül eine Orthokonfiguration seiner Kernspins besetzt.

B. Der Wechselwirkungsoperator

Die von $t = 0$ bis $t = t'$ andauernde zeitunabhängige Wechselwirkung \mathcal{H} rühre her von der Kopplung der magnetischen Dipole der Protonenspins des p - H_2 -Moleküls mit den magnetischen Dipolen der Elektronenspins des Kohlenwasserstoffmoleküls. Der Wechselwirkungsoperator \mathcal{H} lautet deshalb:

$$\mathcal{H} = \sum_{i=1}^2 \sum_j \left[\frac{3}{r_{ij}^5} (\mathfrak{M}_i r_{ij}) (m_j r_{ij}) - \frac{1}{r_{ij}^3} (\mathfrak{M}_i m_j) \right]. \quad (4)$$

Darin bedeuten

$$m_j = \mu_B \vec{\sigma}_j = \mu_B (\sigma_{xj} \hat{i} + \sigma_{yj} \hat{j} + \sigma_{zj} \hat{k}) \quad (5)$$

das magnetische Dipolmoment des j -ten Elektrons und

$$\mathfrak{M}_i = \mu_P \vec{\Sigma}_i = \mu_P (\Sigma_{xi} \hat{i} + \Sigma_{yi} \hat{j} + \Sigma_{zi} \hat{k}) \quad (6)$$

das magnetische Dipolmoment des i -ten Protons. $\vec{\sigma}_j$ und $\vec{\Sigma}_i$ sind die Spinvektoren. Das Bohrsche Magneton und das Protonenmagneton wurden mit μ_B bzw. μ_P bezeichnet. Führt man die Skalarprodukte in (4) aus und schreibt die Summe über i ausführlich, so erhält man

$$\begin{aligned} \mathcal{H} = \frac{1}{2} \mu_P \mu_B \sum_j [& (\Sigma_{x1} + \Sigma_{x2}) (H_{x1j} + H_{x2j}) + (\Sigma_{x1} - \Sigma_{x2}) (H_{x1j} - H_{x2j}) + \\ & + (\Sigma_{y1} + \Sigma_{y2}) (H_{y1j} + H_{y2j}) + (\Sigma_{y1} - \Sigma_{y2}) (H_{y1j} - H_{y2j}) + \\ & + (\Sigma_{z1} + \Sigma_{z2}) (H_{z1j} + H_{z2j}) + (\Sigma_{z1} - \Sigma_{z2}) (H_{z1j} - H_{z2j})] \quad (7) \end{aligned}$$

mit

$$H_{xij} = \left[\sigma_{xj} \left(\frac{3x_{ij}^2}{r_{ij}^5} - \frac{1}{r_{ij}^3} \right) + \sigma_{yj} \frac{3x_{ij}y_{ij}}{r_{ij}^5} + \sigma_{zj} \frac{3x_{ij}z_{ij}}{r_{ij}^5} \right] \quad (8)$$

und entsprechenden Abkürzungen H_{yij} und H_{zij} .

C. Die Zustandfunktion vor dem Stoß

Vor Beginn der Stoßdauer soll die Wechselwirkung zwischen beiden Stoßpartnern, dem Kohlenwasserstoffmolekül und dem p - H_2 -Molekül, definitionsgemäß Null sein. Wir können deshalb den Zustand des Gesamtsystems durch eine Funktion φ_A beschreiben, die das Produkt der Zustandfunktion ψ_A der Elektronen des Kohlenwasserstoffmoleküls und der Zustandfunktion ξ_A des Protonensystems der p - H_2 -Molekel ist:

$$\varphi_A = \psi_A \cdot \xi_A. \quad (9)$$

Sowohl ψ_A als auch ξ_A müssen antimetrisch bezüglich der Vertauschung der Elektronen bzw. der Protonen sein. Die Funktion ξ_A erfüllt diese Forderung dann,

wenn sie das Produkt einer symmetrischen Rotationsfunktion und einer anti-metrischen Spinfunktion des Protonensystems oder das Produkt einer anti-metrischen Rotationsfunktion und einer symmetrischen Spinfunktion ist. Da die Kernspinfunktion χ_P im Parawasserstoff antimetrisch ist, können wir schreiben

$$\xi_A = R_l \cdot \chi_P, \quad (10)$$

wobei R_l eine symmetrische Rotationsfunktion und

$$\chi_P = \frac{1}{\sqrt{2}} [A(1)B(2) - B(1)A(2)] \quad (11)$$

sein sollen. A und B sind die Einteilchen-Protonenspinfunktionen.

Wir müssen nun noch die Zustandsfunktion ψ_A des Elektronensystems des Kohlenwasserstoffmoleküls vor dem Stoß angeben. Dabei wollen wir nur die π -Elektronen berücksichtigen. Verabredungsgemäß soll ψ_A den Singulett-Grundzustand des Moleküls beschreiben. Wenn wir das Verfahren der Valenzstrukturen wählen, wird es deshalb ausreichend sein, nur die Strukturen heranzuziehen, die möglichst viele Nachbarbindungen enthalten. Für den Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoff sind das die Strukturen

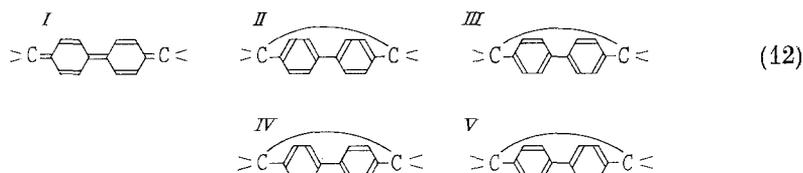


Fig. 1a. Valenzstrukturen des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

und für den Wittigschen Kohlenwasserstoff (13)

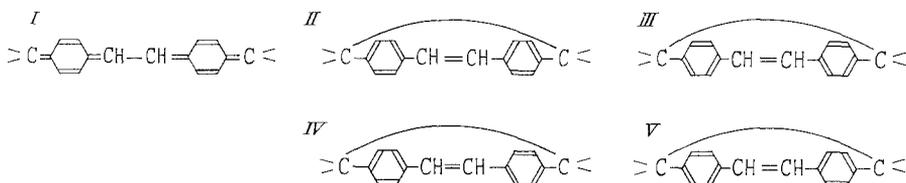


Fig. 1b. Valenzstrukturen des Wittigschen Kohlenwasserstoffs

Die Funktionen der Singulett-Grundzustände beider Moleküle folgen aus einer Variationsrechnung. Man findet die folgenden Linearkombinationen der Grenzstrukturfunktionen ψ_J :

$$\psi_{\text{TSCHITSCHIBABIN}} = 0,658 \psi_I + 0,276 (\psi_{II} + \psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V), \quad (14a)$$

$$\psi_{\text{WITTIG}} = 0,536 \psi_I + 0,327 (\psi_{II} + \psi_{III} + \psi_{IV} + \psi_V). \quad (14b)$$

Für die Wechselwirkung zwischen Elektronenspinmomenten und Protonenspinmomenten sind aber nur die Grenzstrukturen des Grundzustandes wichtig, die Langbindungen enthalten. Das sind für beide Kohlenwasserstoffe die Strukturen II, III, IV und V. Wir wollen deshalb die π -Elektronensysteme beider Kohlenwasserstoffe durch π -Elektronensysteme annähern, die dem des Äthylens ähneln: Die Rumpfe der beiden exozyklischen Kohlenstoffatome sollen für die

beiden Kohlenstoffrümpfe des Äthylens stehen, und im Felde dieser beiden exozyklischen Kohlenstoffrümpfe mögen sich zwei π -Elektronen bewegen. Die entsprechende Zweielektronenfunktion kann nach der Methode der Molekülzustände (MO) formuliert werden:

$$\psi_A = k \cdot \frac{1}{2} [a(1)b(2) + b(1)a(2)] [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)]. \quad (15)$$

α und β sind darin die Elektronenspinfunktionen, a und b bezeichnen atomare p_z -Funktionen am a-ten bzw. b-ten exozyklischen Kohlenstoffrümpf. Die Konstante k ist so festzulegen, daß ψ_A allein die Valenzstrukturfunktionen des Singulett-Grundzustandes beschreibt, die Langbindungen zwischen den exozyklischen Kohlenstoffatomen enthalten. Mit Rücksicht auf die Gewichte, mit denen die Langbindungsstrukturen in (14) eingehen, findet man die folgenden k -Werte:

$$\begin{aligned} k_{TSCHEITSCHIBABIN} &= \sqrt{0,412}, \\ k_{WITTIG} &= \sqrt{0,599}. \end{aligned} \quad (16)$$

Durch (10), (11), (15) und (16) ist die (für das weitere allein wesentliche) Zustandsfunktion φ_A des Gesamtsystems vor dem Stoß festgelegt.

D. Die Berechnung des Matrixelementes H_{EA}

Wendet man den in (7) angegebenen Operator \mathcal{H} auf χ_P an, so findet man

$$\begin{aligned} \mathcal{H}\chi_P &= \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_P \mu_B \sum_{j=1}^2 \{ [(H_{x1j} - H_{x2j}) + i(H_{y1j} - H_{y2j})]^{-1}\chi_0 - \\ &\quad - [(H_{x1j} - H_{x2j}) - i(H_{y1j} - H_{y2j})]^1\chi_0 + \\ &\quad + \sqrt{2}(H_{z1j} - H_{z2j})^0\chi_0 \} \end{aligned} \quad (17)$$

mit den Tripletzfunktionen des Protonensystems (die dem Orthowasserstoff eigentümlich sind):

$$\begin{aligned} {}^0\chi_0 &= \frac{1}{\sqrt{2}} [A(1)B(2) + B(1)A(2)], \\ {}^1\chi_0 &= A(1)A(2), \\ {}^{-1}\chi_0 &= B(1)B(2). \end{aligned} \quad (18)$$

Es gibt also drei nichtverschwindende Integrale über den Raum der Protonenspins:

$$\begin{aligned} \langle {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \rangle &= \frac{1}{\sqrt{2}} \mu_P \mu_B \sum_{j=1}^2 [(H_{x1j} - H_{x2j}) + i(H_{y1j} - H_{y2j})], \\ \langle {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \rangle &= -\frac{1}{\sqrt{2}} \mu_P \mu_B \sum_{j=1}^2 [(H_{x1j} - H_{x2j}) - i(H_{y1j} - H_{y2j})], \\ \langle {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \rangle &= \mu_P \mu_B \sum_{j=1}^2 (H_{z1j} - H_{z2j}). \end{aligned} \quad (19)$$

Finden Übergänge vermöge der magnetischen Spinnmomentwechselwirkung statt, so führen sie demnach immer auf Kernspinzustände des Orthowasserstoffs. Lassen wir nun die Operatoren (19) auf den Elektronenspinanteil

$$\varepsilon_S = \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1)\beta(2) - \beta(1)\alpha(2)] \quad (20)$$

der Elektronen-Zustandsfunktion ψ_A wirken, dann ergibt sich mit Rücksicht auf (8), daß nur die folgenden Teilintegrale des Matrixelementes H_{EA} von Null verschieden sein können:

$$\begin{aligned}
 \langle {}^{-1}\varepsilon_T \ {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= \frac{1}{4} \mu_P \mu_B [(R_{x1} + i R_{y1}) - (R_{x2} + i R_{y2})], \\
 \langle {}^1\varepsilon_T \ {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= -\frac{1}{4} \mu_P \mu_B [(R_{x1} - i R_{y1}) - (R_{x2} - i R_{y2})], \\
 \langle {}^0\varepsilon_T \ {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_P \mu_B (R_{z1} - R_{z2}), \\
 \langle {}^{-1}\varepsilon_T \ {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= -\frac{1}{4} \mu_P \mu_B [(S_{x1} + i S_{y1}) - (S_{x2} + i S_{y2})], \\
 \langle {}^1\varepsilon_T \ {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= \frac{1}{4} \mu_P \mu_B [(S_{x1} - i S_{y1}) - (S_{x2} - i S_{y2})], \\
 \langle {}^0\varepsilon_T \ {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_P \mu_B (S_{z1} - S_{z2}), \\
 \langle {}^{-1}\varepsilon_T \ {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= \frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_P \mu_B [(T_{x1} + i T_{y1}) - (T_{x2} + i T_{y2})], \\
 \langle {}^1\varepsilon_T \ {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= -\frac{1}{2\sqrt{2}} \mu_P \mu_B [(T_{x1} - i T_{y1}) - (T_{x2} - i T_{y2})], \\
 \langle {}^0\varepsilon_T \ {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \varepsilon_S \rangle &= \frac{1}{2} \mu_P \mu_B (T_{z1} - T_{z2}).
 \end{aligned} \tag{21}$$

Darin bedeuten

$$\begin{aligned}
 {}^{-1}\varepsilon_T &= \beta(1) \beta(2), \\
 {}^1\varepsilon_T &= \alpha(1) \alpha(2), \\
 {}^0\varepsilon_T &= \frac{1}{\sqrt{2}} [\alpha(1) \beta(2) + \beta(1) \alpha(2)]
 \end{aligned} \tag{22}$$

die für Triplettzustände des Zweielektronensystems charakteristischen Spinfunktionen. Außerdem wurden in (21) die folgenden Abkürzungen verwendet:

$$\begin{aligned}
 R_{xj} &= \left(\frac{3 x_{1j}^2}{r_{1j}^5} - \frac{1}{r_{1j}^3} - \frac{3 x_{2j}^2}{r_{2j}^5} + \frac{1}{r_{2j}^3} \right) \pm i \left(\frac{3 x_{1j} y_{1j}}{r_{1j}^5} - \frac{3 x_{2j} y_{2j}}{r_{2j}^5} \right), \\
 S_{xj} &= \frac{3 x_{1j} z_{1j}}{r_{1j}^5} - \frac{3 x_{2j} z_{2j}}{r_{2j}^5}.
 \end{aligned} \tag{23}$$

Für die y- und z-Komponenten von R_j , S_j und T_j gelten entsprechende Beziehungen. Aus (21) sehen wir, daß der Übergang $p\text{-}H_2 \rightarrow o\text{-}H_2$ nur dann erfolgt, wenn gleichzeitig das Elektronensystem des umwandelnden Kohlenwasserstoffs von seinem Singulettzustand in einen Triplettzustand übergeht.

Die zu den Triplett-Spinfunktionen ε_T in (22) gehörenden Ortsanteile sind aus der Theorie der Molekülzustände bekannt. Mit ihnen lauten die vollständigen Elektronenzustandsfunktionen ψ_E :

$$\begin{aligned}
 {}^{-1}\psi_E &= k \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1) b(2) - b(1) a(2)] \cdot {}^{-1}\varepsilon_T, \\
 {}^1\psi_E &= k \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1) b(2) - b(1) a(2)] \cdot {}^1\varepsilon_T, \\
 {}^0\psi_E &= k \frac{1}{\sqrt{2}} [a(1) b(2) - b(1) a(2)] \cdot {}^0\varepsilon_T.
 \end{aligned} \tag{24}$$

[Die Faktoren k sind wie in (15) auch hier zu berücksichtigen.] Die atomaren Einelektronenortsfunktionen a und b haben die gleiche Bedeutung wie in (15). Bilden wir zum Beispiel das Teilintegral von H_{EA} für den Übergang $\chi_P \psi_A \rightarrow {}^0\chi_0 {}^0\psi_E$, so ergibt sich wegen (24):

$$\langle {}^0\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle = k^2 \mu_P \mu_B (\langle a | T_z | a \rangle - \langle b | T_z | b \rangle). \quad (25)$$

Die Berechnung der Integrale $\langle a | T_z | a \rangle$ und $\langle b | T_z | b \rangle$ läßt sich wesentlich vereinfachen, wenn man die folgende Näherungsannahme macht: Die Funktionen a und b sollen Elektronen beschreiben, die am a -ten bzw. b -ten exozyklischen Kohlenstoffkern praktisch punktförmig konzentriert sind. Dann wird wegen der Definition von T_z

$$\langle {}^0\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle = k^2 \mu_P \mu_B \left\{ \left[\left(\frac{3z_{1a}^2}{r_{1a}^5} - \frac{1}{r_{1a}^3} \right) - \left(\frac{3z_{2a}^2}{r_{2a}^5} - \frac{1}{r_{2a}^3} \right) \right] - \left[\left(\frac{3z_{1b}^2}{r_{1b}^5} - \frac{1}{r_{1b}^3} \right) - \left(\frac{3z_{2b}^2}{r_{2b}^5} - \frac{1}{r_{2b}^3} \right) \right] \right\}. \quad (26a)$$

r_{1a} z. B. soll darin der Abstand zwischen dem ersten Proton und dem a -ten exozyklischen Kohlenstoffatom sein. Ganz entsprechend findet man für die übrigen acht Übergänge

$$\begin{aligned} \langle {}^1\psi_E {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle &= \langle {}^{-1}\psi_E {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle = \frac{1}{2} \langle {}^0\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle, \\ \langle {}^0\psi_E {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle &= \langle {}^{-1}\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle \\ &= \frac{3\sqrt{2}}{2} k^2 \mu_P \mu_B \left\{ \left[\frac{z_{1a}}{r_{1a}^5} (x_{1a} + i y_{1a}) - \frac{z_{2a}}{r_{2a}^5} (x_{2a} + i y_{2a}) \right] - \left[\frac{z_{1b}}{r_{1b}^5} (x_{1b} + i y_{1b}) - \frac{z_{2b}}{r_{2b}^5} (x_{2b} + i y_{2b}) \right] \right\}, \\ \langle {}^0\psi_E {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle &= \langle {}^1\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle \\ &= -\frac{3\sqrt{2}}{2} k^2 \mu_P \mu_B \left\{ \left[\frac{z_{1a}}{r_{1a}^5} (x_{1a} - i y_{1a}) - \frac{z_{2a}}{r_{2a}^5} (x_{2a} - i y_{2a}) \right] - \left[\frac{z_{1b}}{r_{1b}^5} (x_{1b} - i y_{1b}) - \frac{z_{2b}}{r_{2b}^5} (x_{2b} - i y_{2b}) \right] \right\}, \\ \langle {}^{-1}\psi_E {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle &= -\langle {}^1\psi_E {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A \rangle \\ &= 3i k^2 \mu_P \mu_B \left[\left(\frac{x_{1a} y_{1a}}{r_{1a}^5} - \frac{x_{2a} y_{2a}}{r_{2a}^5} \right) - \left(\frac{x_{1b} y_{1b}}{r_{1b}^5} - \frac{x_{2b} y_{2b}}{r_{2b}^5} \right) \right]. \end{aligned} \quad (26b)$$

Um die Matrixelemente H_{EA} vollständig zu bestimmen, müssen wir schließlich noch die Funktion des Rotationszustandes des Protonenpaares berücksichtigen. Dazu wollen wir eine von WIGNER (loc. cit.) verwendete Näherung zu Hilfe nehmen. Wir erläutern diese Näherung an einem Beispiel: In Gl. (26a) tritt der folgende Term auf:

$$K_{1a} - K_{2a} = \left(\frac{3z_{1a}^2}{r_{1a}^5} - \frac{1}{r_{1a}^3} \right) - \left(\frac{3z_{2a}^2}{r_{2a}^5} - \frac{1}{r_{2a}^3} \right). \quad (27)$$

Die Differenz der K_{1a} ersetzen wir durch das erste nichtverschwindende Glied ihrer Taylorentwicklung. Bei geeigneter Wahl des Koordinatensystems finden wir dann

$$K_{1a} - K_{2a} \approx -\frac{6}{r_a^4} (z_{1a} - z_{2a}), \quad (28)$$

wobei r_a der Abstand zwischen dem exozyklischen Kohlenstoffatom a und dem Schwerpunkt des Wasserstoffmoleküls ist. Wendet man $K_{1a} - K_{2a}$ auf die Eigenfunktion R_{lm} des Rotationszustandes zu den Quantenzahlen l, m an, so läßt sich mit Hilfe der Intensitätsformeln leicht zeigen, daß nur Übergänge in Rotationszustände möglich sind, für deren Quantenzahlen $l' = l \pm 1$ und $m' = m$ gilt. Man findet, wenn a_{H_2} der Protonenabstand im H_2 ist,

$$\begin{aligned} \langle R_{l+1,m} | K_{1a} - K_{2a} | R_{l,m} \rangle &= -\frac{6}{r_a^4} a_{H_2} \left[\frac{(l+1+|m|)(l+1-|m|)}{(2l+3)(2l+1)} \right]^{1/2}, \\ \langle R_{l-1,m} | K_{1a} - K_{2a} | R_{l,m} \rangle &= -\frac{6}{r_a^4} a_{H_2} \left[\frac{(l-1+|m|)(l-1-|m|)}{(2l-1)(2l-3)} \right]^{1/2}. \end{aligned} \quad (29)$$

Im weiteren wollen wir nur mit den Übergängen $R_{0,0} \rightarrow R_{1,0}$ rechnen, da vor dem Stoß vorzugsweise der Zustand mit $l = 0$ besetzt sein wird. Deshalb genügt es, das Integral

$$\langle R_{1,0} | K_{1a} - K_{2a} | R_{0,0} \rangle = -\frac{6}{r_a^4} a_{H_2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3}}$$

zu berücksichtigen. Damit und mit Rücksicht auf (26a) erhalten wir das vollständige Matrixelement

$${}^1H_{EA} = \langle R_{1,0} {}^0\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle = -2\sqrt{3} k^2 a_{H_2} \mu_P \mu_B \left(\frac{1}{r_a^4} - \frac{1}{r_b^4} \right). \quad (30a)$$

Entsprechend werden die übrigen Matrixelemente

$$\left. \begin{aligned} {}^2H_{EA} &= \langle R_{1,0} {}^1\psi_E {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle \\ {}^3H_{EA} &= \langle R_{1,0} {}^{-1}\psi_E {}^1\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle \\ -{}^4H_{EA} &= -\langle R_{1,-1} {}^0\psi_E {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle \\ -{}^5H_{EA} &= -\langle R_{1,-1} {}^{-1}\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle \\ -{}^6H_{EA} &= -\langle R_{1,1} {}^0\psi_E {}^{-1}\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle \\ -{}^7H_{EA} &= -\langle R_{1,1} {}^{-1}\psi_E {}^0\chi_0 | \mathcal{H} | \chi_P \psi_A R_{0,0} \rangle \end{aligned} \right\} = \sqrt{3} k^2 a_{H_2} \mu_P \mu_B \left(\frac{1}{r_a^4} - \frac{1}{r_b^4} \right). \quad (30b)$$

E. Der mittlere Stoßabstand

Die Matrixelemente (30) hängen von den während der mittleren Stoßdauer konstanten Abständen zwischen Protonenschwerpunkt des H_2 und den beiden exozyklischen Kohlenstoffkernen ab. Wir wollen mit Hilfe eines Modells mittlere Werte für diese Abstände abschätzen. Dazu nehmen wir an, daß sich der Protonenschwerpunkt während des Stoßes auf einer Hüllfläche befindet, die das Kohlenwasserstoffmolekül umschließt. Die hier betrachteten Kohlenwasserstoffmoleküle legen eine besonders einfache Form dieser Hüllfläche nahe: Sie bestehe aus zwei Kugelflächen, deren Zentren mit den beiden exozyklischen Kohlenwasserstoffkernen zusammenfallen (s. Fig. 2). Ihre Radien seien r , der Abstand ihrer Zentren nr . Nimmt man an, daß bei Stößen alle Punkte auf der Hüllfläche

mit gleicher Wahrscheinlichkeit getroffen werden, so ergibt sich für den ortsabhängigen Teil der Matrixelemente der folgende Mittelwert:

$$\overline{\frac{1}{r_a^4} - \frac{1}{r_b^4}} = \begin{cases} \left[\frac{1}{(n^2-1)^2} - 1 \right] \frac{1}{r^4} & n \geq 2 \\ \frac{1}{4} \frac{1}{r^4} & \text{für } n = 1. \end{cases} \quad (31)$$

Den Stuartschen Kalottenmodellen entnehmen wir die folgenden Werte für n :

Thielescher Kohlenwasserstoff:	$n \approx 1$,
Tschitschibabinscher Kohlenwasserstoff:	$n \approx 2$,
Wittigscher Kohlenwasserstoff:	$n \approx 2,5$.

Für $n \geq 2$ ist dem Wasserstoffmolekül erlaubt, auch in den Raum zwischen den beiden Kugelflächen einzudringen. Das mag eine auf den ersten Blick etwas

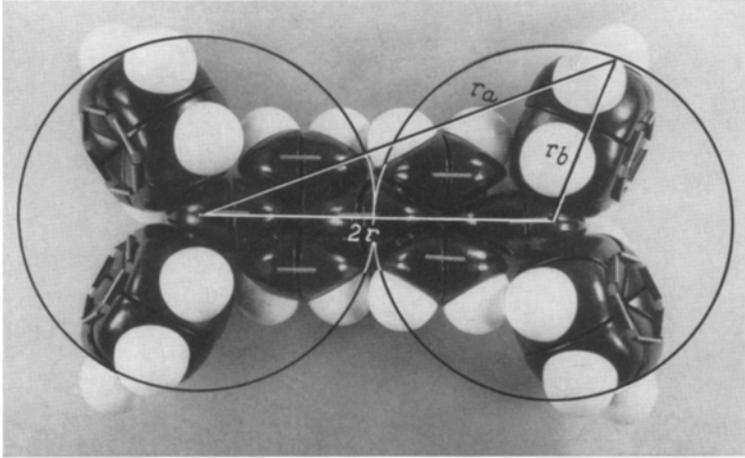


Fig. 2. Stuartsches Kalottenmodell des Tschitschibabinschen Kohlenwasserstoffs

fragwürdige Annahme sein. Man überzeugt sich jedoch leicht davon, daß Stöße in diesem Raumgebiet zum Mittelwert (31) nur sehr wenig beitragen, da dort $r_a \approx r_b$ ist.

F. Die Übergangswahrscheinlichkeit

Nach (1) und mit Rücksicht auf (30) ergibt sich die Übergangswahrscheinlichkeit für den Prozeß $p-H_2 \rightarrow o-H_2$ zu

$$W_{EA} = \frac{4}{h^2 v_{EA}^2} \left(\sum_{s=1}^7 |s H_{EA}|^2 \right) \sin^2(\pi v_{EA} t'). \quad (32)$$

Wir wollen mit WIGNER (loc. cit.) annehmen, daß für die Stoßdauer

$$t' = \frac{r}{3v} \quad (33)$$

gilt, wobei r der mittlere Stoßabstand und v die Relativgeschwindigkeit der Stoßpartner sind. Da r die Größenordnung 10^{-8} cm hat und für v bei Raumtemperatur etwa 10^5 bis 10^6 cm·sec $^{-1}$ zu setzen ist, haben wir mit einer Stoßdauer von 10^{-13} bis 10^{-14} sec zu rechnen. Die Frequenz $v_{EA} = (E_E - E_A)/h$ wird

von der Größenordnung 10^{13} sec^{-1} sein, da für die Singulett-Triplett-Abstände der hier betrachteten Kohlenwasserstoffe ein Energieunterschied von etwa 2 bis 5 kcal/Mol zu erwarten ist, während der Abstand zweier benachbarter Rotationsniveaus des H_2 -Moleküls einer Frequenz von annähernd $2 \cdot 10^{12} \text{ sec}^{-1}$ entspricht.

Der Größenordnung von t' und ν_{EA} wegen ersetzen wir den Wert der Sinusfunktion in (32) näherungsweise durch den Wert ihres Argumentes und finden so für die Übergangswahrscheinlichkeit (32):

$$W_{EA} \approx \sum_{s=1}^7 \frac{|sH_{EA}|^2}{\hbar^2} t'^2. \quad (34)$$

Da nach WIGNER (loc. cit.) für die Übergangswahrscheinlichkeit bei der Parawasserstoffumwandlung durch *paramagnetische* Partikeln eine Beziehung der Form

$$W_{EA}^{(\text{para})} \approx \sum_j \frac{|jH_{EA}^{(\text{para})}|^2}{\hbar^2} t'^2 \quad (35)$$

gilt, finden wir für das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten

$$W_{EA}/W_{EA}^{(\text{para})} = \left[\sum_{s=1}^7 |sH_{EA}|^2 \right] \left/ \sum_j |jH_{EA}^{(\text{para})}|^2 \right. . \quad (36)$$

Wir haben dabei für alle Stöße gleiche Stoßdauer t' vorausgesetzt. Das Verhältnis der Umwandlungsgeschwindigkeiten ist dann

$$c/c^{(\text{para})} = \frac{W_{EA}}{W_{EA}^{(\text{para})}} \frac{Z}{Z^{(\text{para})}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon}{kT}} \quad (37)$$

mit $\Delta\varepsilon = \hbar (\nu_{EA} - \nu_{EA}^{(\text{para})})$. Z und $Z^{(\text{para})}$ sind die entsprechenden Stoßzahlen. Sind beide Stoßzahlen annähernd gleich und ist $\Delta\varepsilon$ in der Größenordnung von kT , dann ist $c/c^{(\text{para})}$ näherungsweise gegeben durch

$$c/c^{(\text{para})} \approx W_{EA}/W_{EA}^{(\text{para})}. \quad (38)$$

G. Vergleich mit den experimentellen Ergebnissen

In der Tabelle sind für drei Kohlenwasserstoffe die experimentellen Daten und die aus der Theorie folgenden Werte zusammengestellt. Die erste Zeile enthält die mit der Gouyschen Waage beobachtete Prozentzahl der paramagnetischen Teilchen (vgl. MÜLLER [3]).

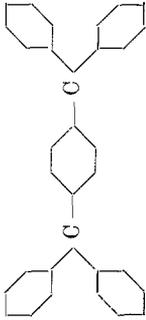
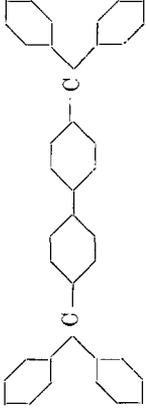
Die zweite Zeile gibt den aus der experimentell beobachteten Parawasserstoffumwandlung folgenden „scheinbaren Paramagnetismus“ an: $n\%$ bedeutet, daß die Wirksamkeit des Kohlenwasserstoffs bei der Parawasserstoffumwandlung so groß ist, als seien $n\%$ der Kohlenwasserstoffmoleküle Teilchen mit einem ungepaarten Elektron.

Die dritte Zeile enthält Zahlenwerte, die aus der vorliegenden Theorie folgen. Bei ihrer Berechnung wurde (entsprechend Abschnitt F) auf die Wignersche Theorie für paramagnetische Teilchen mit einem ungepaarten Elektron bezogen und Gl. (38) verwendet. Wir stellen fest, daß die drei Kohlenwasserstoffmoleküle in ihrem Singulett-Grundzustand eine endliche Parawasserstoffumwandlung hervorrufen. Die Werte der berechneten Umwandlungsgeschwindigkeiten stimmen ihrer Reihenfolge nach mit den experimentellen Beobachtungen überein. Um quantitative Angaben über das Verhältnis der Umwandlungsgeschwindigkeiten machen zu können, muß man die Größen Z , $Z^{(\text{para})}$ und $\Delta\varepsilon$ genau kennen.

Diese sind leider nicht bekannt. Wählt man jedoch für $\Delta\varepsilon$ plausible Werte und setzt $Z = Z^{(\text{para})}$, so zeigt sich, daß die Größenordnung und Reihenfolge der nach der vollständigen Formel (37) berechneten Umwandlungsgeschwindigkeiten in

Tabelle. *Experimentelle und theoretische Werte des „Paramagnetismus“ einiger Kohlenwasserstoffe*

(I = Thielescher K. W., II = Tschitschibabinscher K. W., III = Wittigscher K.W.)

	 I	 II	 III
Nach der Gouyschen Methode gefundener „Paramagnetismus“	0%	0 [± 4]%	8 [± 4]%
Nach der <i>p</i> -H ₂ -Methode gefundener „scheinbarer Paramagnetismus“	< 0,4%	20 [± 4]%	46 [± 4]%
Berechneter „scheinbarer Paramagnetismus“	0,8%	22%	56%

Übereinstimmung mit der Erfahrung sind. Wir meinen, daß dieses Ergebnis befriedigend ist, wenn man die Kompliziertheit des hier durch ein einfaches Modell beschriebenen Prozesses bedenkt.

Literatur

- [1] FARKAS, L., u. H. SACHSSE: Z. physik. Chem. (Leipzig) **B 23**, 1 (1933).
 [2] KALLMAN, H., u. F. LONDON: Z. physik. Chem. (Leipzig) **B 2**, 207 (1929).
 [3] MÜLLER, E.: Fortschr. chem. Forsch. **1**, 383 (1949).
 —, u. I. MÜLLER-RODLOFF: Liebigs Ann. Chem. **517**, 134 (1935).
 —, u. H. PFANZ: Ber. **74**, 1051, 1075 (1941).
 [4] SCHWAB, G.-M., u. N. AGLIARDI: Ber. **73**, 95 (1940).
 —, u. J. VOIGTLÄNDER: Naturwissenschaften **40**, 439 (1953).
 —, u. E. SCHWAB-AGILLIDIS: Naturwissenschaften **28**, 412 (1940).
 [5] WIGNER, E.: Z. physik. Chem. (Leipzig) **B 23**, 28 (1933).

(Eingegangen am 5. November 1962)