

pensiert, daß Mesonenfelder eingeführt werden, deren Energiedichte negativ ist<sup>25</sup>.

Das Elektron bekommt dadurch einen negativen Massenanteil, der durch die elektromagnetische Eigenkraft selbst beschleunigt werden kann. Eine einzige Ausnahme bilden die linearen Abänderungen der Maxwellschen Theorie, bei denen keine zusätzlichen Mesonenfelder eingeführt werden<sup>27</sup>. Diese Integralgleichungstheorien stellen den Übergang zum ausgedehnten Elektron dar<sup>28</sup>. Das elektromagnetische Feld des Elektrons wird in diesen Theorien nicht mehr singulär. Die elektromagnetische Feldenergie braucht daher nicht mehr durch Felder mit negativer Energiedichte kompensiert zu werden. Dasselbe gilt für die nichtlinearen Abänderungen der Maxwellschen Theorie<sup>29, 1</sup>.

Wie man ohne weiteres sieht, ändert sich an den gesamten Betrachtungen nichts Prinzipielles, wenn man zur Quantenelektrodynamik übergeht. Warum die Selbstbeschleunigung in der Quanten-

elektrodynamik noch nicht bemerkt wurde, hat zwei Gründe. Erstens werden die Lösungen der bisher behandelten Probleme der Quantenelektrodynamik meistens als Potenzreihenentwicklung nach der Sommerfeldschen Feinstrukturkonstanten dargestellt. Die Selbstbeschleunigungslösung kann aber nur nach der reziproken Feinstrukturkonstanten entwickelt werden<sup>1</sup>. Zweitens werden die meisten quantenelektrodynamischen Streuprobleme im Impulsraum untersucht. Dadurch gehen ebenfalls, wie vorhin gezeigt wurde, die divergierenden Selbstbeschleunigungslösungen verloren. Der einzige Grund, daß in der Quantenelektrodynamik eventuell keine Selbstbeschleunigung auftritt, könnte darin bestehen, daß nach der Massen- und Ladungsrenormalisierung die elektromagnetische Selbstenergie kleiner als die Ruhmasse des Elektrons ist<sup>30</sup>, was aber unwahrscheinlich ist.

Herrn Professor F. Bopp und Herrn Dr. R. Haag danke ich vielmals für anregende Diskussionen.

<sup>25</sup> Solche Theorien lassen sich im allgemeinen auch als Differentialgleichungstheorien endlicher Ordnung schreiben<sup>26</sup>.

<sup>26</sup> K. Wildermuth, Z. Naturforschg. 5a, 373 [1950].

<sup>27</sup> A. Pais u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 79, 145 [1950].

<sup>28</sup> Ihnen entsprechen Differentialgleichungstheorien unendlich hoher Ordnung.

<sup>29</sup> M. Born u. L. Infeld, Proc. Roy. Soc., Lond. A 144, 425 [1934].

<sup>30</sup> Durch die Vakuumpolarisation tritt ja eine Ladungsvermischung ein, die die elektromagnetische Selbstenergie herabsetzt.

## Über den spektroskopischen Nachweis des Benzyl- und des Benzalradikals ( $C_6H_5\dot{C}H_2$ und $C_6H_5\dot{C}H$ )

Von H. SCHÜLER und A. MICHEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. 10a, 459—462 [1955]; eingegangen am 9. April 1955)

In der positiven Säule einer Glimmentladung zeigen Benzolderivate bei zusätzlicher Erwärmung des Entladungsrohres (bis  $\sim 300^\circ C$ ) neue Spektren, die auf einen schrittweisen Abbau des Substituenten hinweisen. Für Toluol, *i*-Propylbenzol und tertiäres Butylbenzol wird ein Abbauschema gegeben. Die bisher beobachteten Spektren werden an Hand dieses Schemas diskutiert. Dadurch ergeben sich neue Argumente für die Zuordnung des V- bzw. B-Spektrums zum Benzyl- bzw. Benzalradikal. Beim Spektrum des Benzylradikals wird gezeigt, daß es sich um den Übergang vom tiefsten angeregten Zustand zum Grundzustand handelt.

### I. Teil

Die Anregung organischer Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung<sup>1</sup> ermöglicht die systematische Untersuchung des Leuchtens vielatomiger Moleküle<sup>2</sup>. Solche Unter-

suchungen ergaben bisher neben den Spektren der Muttermoleküle zahlreiche neue Spektren, die dem Leuchten von Bruchstücken (Radikalen) zuzuschreiben sind. Diese Auffassung wird gestützt durch die Tatsache, daß bei verschiedenen Sub-

<sup>1</sup> H. Schüler, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950].

<sup>2</sup> H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. 5a, 657 [1950].



stanzen das gleiche Spektrum beobachtet wird<sup>3</sup>. Das Auftreten des gleichen Spektrums bei verschiedenen Substanzen gibt außerdem die Möglichkeit, die Konfiguration des Trägers angenähert zu bestimmen.

Im speziellen Fall des Toluols ( $C_6H_5CH_3$ ) sieht man in der Gegend 4450–5900 Å ein in Abb. 1\* wiedergegebenes Spektrum (in früheren Arbeiten als V-Spektrum bezeichnet), bei dem der Träger auf die Konfigurationen  $C_6H_5$ ,  $C_6H_5C$ ,  $C_6H_5CH$ ,  $C_6H_5CH_2$  eingeschränkt werden konnte<sup>3</sup>. Unter diesen Möglichkeiten wurde  $C_6H_5CH_2$  (Benzylradikal) als der wahrscheinlichste Träger angesehen.

Inzwischen haben nun Walker und Barrow<sup>4</sup> (W + B) die Versuche nachgeprüft und die Resultate bestätigt. Darüber hinaus haben sie statt der üblichen Anregung mit niederfrequentem Wechselstrom Hochfrequenzanregung benutzt. Diese erweiterten Untersuchungen sind deshalb interessant, weil sie auch dazu führten, den Träger des V-Spektrums im gleichen Konfigurationsbereich zu suchen. Damit ist gezeigt, daß die spektroskopischen Beobachtungen die Deutung zwangsläufig in eine bestimmte Richtung lenken.

Die Trägerbestimmung führte W + B jedoch nicht zu der Auffassung, daß es sich hier um das Leuchten des Benzylradikales, sondern um das Leuchten eines Trägers der Konfiguration  $C_6H_5C$  handle. Sie sind der Ansicht, daß die Emission des V-Spektrums wohl mit der Erzeugung eines Zwischenzustandes  $C_6H_5CH_2$  verbunden ist, daß aber der eigentliche Träger ein Zerfalls- oder Reaktionsprodukt von  $C_6H_5CH_2$  sei.

Die Verfasser glauben sich dieser Auffassung nicht anschließen zu können, und zwar aus folgenden Gründen: Bei Toluol [ $C_6H_5CH_3$ ], *i*-Propylbenzol [ $C_6H_5CH(CH_3)_2$ ] und tertiärem Butylbenzol [ $C_6H_5C(CH_3)_3$ ] zeigen sich bei mildester Anregung (Mischungsverhältnis Trägergas zu Untersuchungssubstanz etwa 1:1<sup>5</sup>) neben dem spezifischen Ringleuchten im UV im Sichtbaren folgende Spektren:

a) Beim  $C_6H_5CH_3$  das V-Spektrum. Es hat beim Toluol mit die größte Intensität, die bei den bisher untersuchten Substanzen beobachtet wurde.

b) Beim  $C_6H_5CH(CH_3)_2$  ein Spektrum, von dem W + B die Banden 4572 und 4683 Å angeben.

c) Beim  $C_6H_5C(CH_3)_3$  ein Spektrum, von dem W + B eine sehr diffuse Bande bei 4580 Å erwähnen.

Diese drei verschiedenen Spektren müssen infolge der gleichen Bedingung (mildeste Anregung), unter der sie erscheinen, einem ähnlichen Vorgang am Muttermolekül entsprechen. Wir glauben diesen Vorgang als die erste Stufe eines allgemeineren Abbaus der Muttermoleküle erklären zu können.

	Toluol	<i>i</i> -Propylbenzol	tert. Butylbenzol
A	$C_6H_5-CH_3$	$C_6H_5-CH(CH_3)_2$	$C_6H_5-C(CH_3)_3$
B	$C_6H_5-CH_2$	$C_6H_5-CH-CH_3$	$C_6H_5-C(CH_3)_2$
C	$C_6H_5-CH$	$C_6H_5-CH$ oder $C_6H_5-C-CH_3$	$C_6H_5-CCH_3$
D	$C_6H_5-C$	$C_6H_5-C$	$C_6H_5-C$

Tab. 1.

In Tab. 1 ist der Abbau der Muttermoleküle durch schrittweises Abtrennen von H resp.  $CH_3$  vom Substituenten bis zum gemeinsamen Bruchstück  $C_6H_5C$  aufgezeichnet. Den Konfigurationen der Zeile A entsprechen die Spektren der unzerstörten Moleküle bei  $\sim 2600$  Å. Gleichzeitig mit diesen Spektren werden entsprechend dem Übergang von Zeile A nach B die bereits erwähnten, im Sichtbaren liegenden Spektren beobachtet\*. Damit sind alle bei mildester Anregung auftretenden Vorgänge beschrieben.

Der dem Übergang von Zeile B nach C entsprechende weitere Abbau läßt sich entweder durch Steigerung der Stromstärke oder durch Erwärmung des Entladungsrohres bei kleinen Stromstärken erreichen. In beiden Fällen handelt es sich um die Zufuhr thermischer Energie, und zwar im ersten um Volumenheizung durch Stromwärme und im zweiten durch Erwärmung des Entladungsraumes von der heißen Rohrwand her.

Unter der Voraussetzung konstanten Dampfdruckes der Untersuchungssubstanz nimmt die Intensität der Spektren im Sichtbaren bei Steigerung der Stromstärke von  $\sim 5$  mA auf 30–100 mA oder

<sup>3</sup> H. Schüler, L. Reinebeck u. R. Köberle, Z. Naturforschg. 7a, 421 und 428 [1952].

\* Abb. 1 und 2 auf Tafel S. 464 a.

<sup>4</sup> S. Walker u. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc. 50, 541 [1954].

<sup>5</sup> H. Schüler u. L. Reinebeck, Spectrochim. Acta 6, 288 [1954].

\* Während W + B für das Spektrum des *i*-Propylbenzols im Sichtbaren noch  $C_6H_5CHCH_3$  als Träger diskutieren, ziehen sie beim Toluol für das V-Spektrum den analogen Abbau zum Benzylradikal nicht in Betracht.

bei Erwärmung des Entladungsrohres auf  $+200$  bis  $300^{\circ}\text{C}$  und niedriger Stromstärke ( $\sim 5$  mA) sehr stark ab. Es erscheint dafür bei allen drei Substanzen der Tabelle und auch beim *i*-Butylbenzol ein neues Leuchten (Abb. 2a), das sich von einer Kante bei  $\sim 2960$  Å ohne ausgeprägte Struktur bis  $\sim 4300$  Å erstreckt. Das gleiche Spektrum wurde bereits früher<sup>6</sup> bei Dibenzyl ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ), Diphenylmethan ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ) und Stilben ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}=\text{CHC}_6\text{H}_5$ ) gefunden und dem Benzalradikal ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$ ) zugeordnet. Diese Deutung fügt sich dem in Tab. I gegebenen Schema zwanglos ein; beim Übergang von Zeile B nach C ist die Bildung von  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$  resp.  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3$  zu erwarten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine Unterscheidung zwischen den beiden Konfigurationen  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}$  und  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CCH}_3$  sehr schwierig ist, weil bei höherer Temperatur die Kante bei  $2960$  Å immer diffuser wird; außerdem ist nur eine geringe Differenzierung beider Spektren zu erwarten.

Für einen weiteren Abbau, entsprechend einem Übergang von Zeile C nach D der Tabelle, sind Anzeichen vorhanden, und zwar zeigt sich bei noch stärkerer Erwärmung des Entladungsrohres zunächst eine Abnahme des Spektrums des Benzalradikals. Gleichzeitig tritt zwischen  $3400$  und  $4900$  Å ein Kontinuum auf, welches bei Toluol, *i*-Propylbenzol und tertiärem Butylbenzol einwandfrei nachgewiesen werden konnte (Abb. 2b). Dieses könnte mit einigem Vorbehalt als das Leuchten des  $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}$ -Radikals angesehen werden.

Das in der Tabelle aufgezeigte Abbauschema zusammen mit den beobachteten Spektren, deren Deutung zwanglos in dieses Schema hineinpaßt, veranlaßt die Verfasser, an der Deutung des V-Spektrums als Benzylradikal-Spektrum festzuhalten. Außerdem wird in Teil II noch ein weiteres Argument zugunsten dieser Auffassung gegeben.

Das von W + B im *i*-Propylbenzol und tertiären Butylbenzol bei Hochfrequenzanregung beobachtete V-Spektrum läßt sich aus dem Abbauschema nicht erklären; es ist wahrscheinlich die Folge eines Sekundärprozesses, wofür auch das Auftreten des CH-Spektrums spricht. Aus den Angaben von W + B ist zu entnehmen, daß sie bei relativ niedrigem Substanzdruck angeregt haben, was

nach unserer Erfahrung sicher nicht einer milden Anregung entspricht.

## II. Teil

Kürzlich haben Porter und Mitarbeiter<sup>7</sup> bei einer Reihe von Benzolderivaten in der Gasphase in flüssigen und festen Lösungen (letztere bei  $-195^{\circ}\text{C}$ ) eine Absorption des Benzylradikals gefunden. Für die feste Lösung gibt Porter die Wellenlängen  $3060$  und  $3160$  Å an\*.

Es handelt sich nun um die Frage, wie Absorption und Emission des Benzylradikals zusammenhängen. Die stark verschiedene Lage beider Spektren (Emission  $4470$  Å, Absorption  $3160$  Å) schließt aus, daß es sich um den gleichen Elektronenüber-

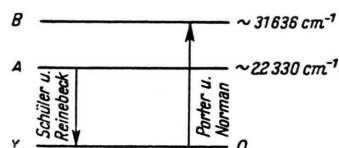


Abb. 3. Beobachtete Übergänge des Benzylradikals.

gang handelt. Es ist deshalb in Abb. 3 eine Deutung wiedergegeben, die sich auf folgende Argumente stützt:

1. Die naheliegende Annahme, daß der in Absorption nachgewiesene angeregte Zustand der tiefste angeregte Zustand des Benzylradikales sei und das V-Spektrum einen Übergang zwischen höher angeregten Zuständen darstellt, ist auszuschließen, denn in der Gegend  $3160$  Å existiert keine Emission. Diese Emission müßte sicher auftreten, wenn man für das V-Spektrum einen Übergang zwischen höher angeregten Zuständen annehmen würde.

2. In Emission sind bisher bei vielatomigen organischen Molekülen ausnahmslos nur Übergänge vom tiefsten angeregten zum Grundzustand, aber nie Übergänge zwischen höher angeregten zum Grundzustand und auch nie zwischen angeregten Zuständen selbst beobachtet worden. Deshalb deuten wir das V-Spektrum als den Übergang vom tiefsten angeregten zum Grundzustand und die Portersche Absorption als den Übergang vom Grundzustand zu einem höher angeregten Zustand (Abb. 3).

<sup>6</sup> H. Schüler u. L. Reinebeck, Gazz. Chim. Ital. **82**, 484 [1952], in deutscher Sprache.

<sup>7</sup> G. Porter u. J. Norman, Nature, Lond. **174**, 508 [1954].

\* Nach freundlicher brieflicher Mitteilung.



3. In der nachstehenden Arbeit von Bingel<sup>8</sup> wird für die Lage des tiefsten angeregten Zustandes des Benzylradikals nach der Methode der Molekülbahnen ein Wert von  $\sim 21300 \text{ cm}^{-1}$  und nach dem Modell der freien Elektronen der Wert von  $\sim 21800 \text{ cm}^{-1}$  errechnet. Nach der von uns getroffenen Zuordnung entsprechen diese Zahlen dem experimentellen Wert  $\sim 22330 \text{ cm}^{-1}$ .

Die Übereinstimmung ist sehr befriedigend. Vor allen Dingen weist sie darauf hin, daß die um mehr als  $9000 \text{ cm}^{-1}$  höher liegende Absorption von Porter nur einem Übergang nach einem höher angeregten Zustand entsprechen kann. Außerdem ergibt die Theorie, daß der Absorptionsübergang zum tiefsten angeregten Zustand des Benzylradikals

eine relativ kleine Wahrscheinlichkeit hat. Sie zeigt auch, daß noch höher angeregte Zustände mit großer Übergangswahrscheinlichkeit existieren. Dem Übergang zu einem solchen Term muß die Portersche Absorption entsprechen. Da Porter einen solchen starken Übergang bisher nur relativ schwach nachweist, ist es plausibel, daß sich der erste schwache Übergang bei  $22330 \text{ cm}^{-1}$  der Beobachtung entzogen hat.

Die in dieser Arbeit angestellten Betrachtungen lassen sich auch ganz analog auf andere aromatische Substanzen ausdehnen.

<sup>8</sup> W. Bingel, Z. Naturforschg. **10a**, 462 [1955].

## Die Elektronenstruktur und Lichtabsorption des Benzylradikals

VON WERNER BINGEL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforschg. **10a**, 462—476 [1955]; eingegangen am 9. April 1955)

Es werden der Grundzustand und die ersten angeregten Elektronenzustände des Benzylradikals mit der Methode der Valenzstrukturen, der Methode der Molekülbahnen und dem Modell der freien Elektronen berechnet. Die Ergebnisse dieser drei Methoden sind untereinander und mit den spektroskopischen Daten in qualitativer Übereinstimmung. Mit den beiden letzten Methoden werden die Elektronenstruktur des Benzylkations und -anions im Grundzustand und die ersten angeregten Zustände derselben bestimmt.

In neuerer Zeit sind von verschiedener Seite Elektronenbandenspektren beobachtet worden, die dem Benzylradikal zugeordnet wurden<sup>1, 2</sup>. Es ist daher von Interesse, dieses Radikal theoretisch mit den Methoden der Quantenchemie zu behandeln. Die Elektronenstruktur des Grundzustandes wurde in der Literatur schon öfters diskutiert<sup>3</sup>. Die angeregten Zustände sind dagegen — so weit uns bekannt ist — noch nicht untersucht worden. Es ist daher der Hauptzweck dieser Arbeit, insbesondere im Hinblick auf die oben erwähnten spektroskopischen Ergebnisse, eine Berechnung dieser angeregten Zustände bezüglich ihrer energetischen Lage relativ zum Grundzustand, ihrer gruppentheoretischen Klassifizierung sowie der Polarisierung und Intensität der entsprechenden Elektronen-Übergänge durchzuführen. Da die zur Verfügung stehenden Rechenmethoden alle nur — mehr oder weni-

ger gute — Näherungsverfahren sind, werden wir die Rechnung sowohl mit der Methode der Valenzstrukturen (in § 1), der Methode der Molekülbahnen (in § 2) als auch dem Modell der freien Elektronen (in § 3) durchführen. Eine qualitative Übereinstimmung der Ergebnisse dieser drei Verfahren ist dann trotz des approximativen Charakters derselben eine Bestätigung der Zuverlässigkeit dieser Ergebnisse. In § 4 werden wir die erhaltenen Resultate dann untereinander und mit den spektroskopischen Daten vergleichen.

### § 1. Die Methode der Valenzstrukturen

Der Grundzustand des Benzylradikals ist 1933 von Pauling und Wheland behandelt worden<sup>3a</sup>. Diese Autoren verwendeten die in Abb. 1 dargestellten fünf kanonischen Strukturen für die

<sup>1</sup> H. Schüler u. A. Michel, Z. Naturforschg. **10a**, 459 [1955], vorangehende Arbeit.

<sup>2</sup> G. Porter u. J. Norman, Nature, Lond. **174**, 508 [1954].

<sup>3</sup> a) L. Pauling u. G. W. Wheland, J. Chem. Phys. **1**, 362 [1933]: Resonanzenergie mit der Methode der Valenzstrukturen. b) W. G. Penney u. G. J. Kynch, Proc. Roy. Soc., Lond. A **164**, 409 [1938]: