

pensierte, daß Mesonenfelder eingeführt werden, deren Energiedichte negativ ist²⁵.

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 werden²⁷. Diese Integralgleichungstheorien stellen den Übergang zum ausgedehnten Elektron dar²⁸. 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^{29, 1}.

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 werden¹. 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 ist³⁰, was aber unwahrscheinlich ist.

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

²⁵ Solche Theorien lassen sich im allgemeinen auch als Differentialgleichungstheorien endlicher Ordnung schreiben²⁶.

²⁸ Ihnen entsprechen Differentialgleichungstheorien unendlich hoher Ordnung.

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

²⁶ K. Wildermuth, Z. Naturforsch. 5a, 373 [1950].
²⁷ A. Pais u. G. E. Uhlenbeck, Phys. Rev. 79, 145 [1950].

³⁰ Durch die Vakuumpolarisation tritt ja eine Ladungsverschmierung 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. Naturforsch. 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 Glimmentladung¹ ermöglicht die systematische Untersuchung des Leuchtens vielatomiger Moleküle². Solche Unter-

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

¹ H. Schüler, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950].

² H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforsch. 5a, 657 [1950].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

stanzen das gleiche Spektrum beobachtet wird³. 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 konnte³. Unter diesen Möglichkeiten wurde $C_6H_5CH_2$ (Benzylradikal) als der wahrscheinlichste Träger angesehen.

Inzwischen haben nun Walker und Barrow⁴ (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 Benzylradikals, 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 1:1⁵) 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 ~ 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 ~ 5 mA auf 30—100 mA oder

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

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

⁴ S. Walker u. R. F. Barrow, Trans. Faraday Soc. **50**, 541 [1954].

⁵ 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°C und niedriger Stromstärke (~ 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 ~ 2960 Å ohne ausgeprägte Struktur bis ~ 4300 Å erstreckt. Das gleiche Spektrum wurde bereits früher⁶ bei Dibenzyl ($C_6H_5CH_2CH_2C_6H_5$), Diphenylmethan ($C_6H_5CH_2C_6H_5$) und Stilben ($C_6H_5CHCHC_6H_5$) gefunden und dem Benzalradikal (C_6H_5CH) zugeordnet. Diese Deutung fügt sich dem in Tab. 1 gegebenen Schema zwanglos ein; beim Übergang von Zeile B nach C ist die Bildung von C_6H_5CH resp. $C_6H_5CCH_3$ zu erwarten. Dabei ist zu berücksichtigen, daß eine Unterscheidung zwischen den beiden Konfigurationen C_6H_5CH und $C_6H_5CCH_3$ sehr schwierig ist, weil bei höherer Temperatur die Kante bei 2960 Å immer diffuser wird; außerdem ist nur eine geringe Differenzierung bei den 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. 2 b). Dieses könnte mit einem Vorbehalt als das Leuchten des C_6H_5C -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 Mitarbeiter⁷ bei einer Reihe von Benzolderivaten in der Gasphase in flüssigen und festen Lösungen (letztere bei -195°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-

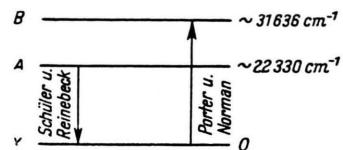


Abb. 3. Beobachtete Übergänge des Benzylradikals.

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 Benzylradikals 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 annimmt 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).

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

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

* Nach freundlicher brieflicher Mitteilung.

3. In der nachstehenden Arbeit von Bingel⁸ 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 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 cm^{-1} der Beobachtung entzogen hat.

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

⁸ 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^{1, 2}. 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 diskutiert³. 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 Polarisation 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^{3a}. Diese Autoren verwendeten die in Abb. 1 dargestellten fünf kanonischen Strukturen für die

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

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

³ 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]: