

Das Ausbleiben der entsprechenden Linien in den Sonoluminesenzspektren der Chloride von K, Rb, Cs und Mg erklärt sich daraus, daß sie entweder jenseits der Filmempfindlichkeit oder der UV-Durchlässigkeit des Glases liegen. Außer diesen Linien wurden noch Banden erhalten, und zwar bei

Na zwischen 5590 und 5710 Å,  
Ca zwischen 6125 und 6310 Å,  
sowie zwischen 5485 und 5585 Å,  
Sr zwischen 6022 und 6120 Å,  
Ba Linie oder Bande bei 4575 Å.

Die in den Spektren von Ca und Sr aufgefundenen Banden stimmen mit denen überein, die LAGERQUIST und HULDT<sup>4</sup> den CaOH- bzw. SrOH-Molekülen zuordnen. Die Bande im Na-Spektrum konnte bis jetzt nicht ge deutet werden; sie ist aber auf jeden Fall gegen die bekannte Na-Linie bei 5688 Å deutlich verschoben. Ba hat zwischen 4200 und 8300 Å zahlreiche Banden; eine Zuordnung der bei 4575 Å aufgefundenen ist aber vor läufig nicht möglich.

Das Kontinuum und die Spektrallinien verhalten sich verschieden gegenüber einer hohen Ionisation des gas-

<sup>4</sup> A. LAGERQUIST u. L. HULDT, Naturwiss. 42, 365 [1955].

### Spektroskopische Bestimmung des absoluten Bindungsmomentes der (CH)-Bindung in langen Kohlenwasserstoff-Ketten

Von O. THEIMER

The University of Oklahoma, Department of Physics, USA  
(Z. Naturforschg. 11 a, 883—884 [1956]; eingeg. am 17. September 1956)

Eine der leistungsfähigsten Methoden zur Bestim mung von Bindungsmomenten benützt die Intensität ultraroter Absorptionsbanden von Deformations schwingungen<sup>1</sup>. Um die Zahl der unbekannten Parameter in den Intensitätsformeln zu reduzieren, macht man i. a. die vereinfachende Annahme, daß der Betrag des Bindungsmomentes invariant gegen eine Drehung der Bindungsachse ist, sofern sich dabei die Länge der Bindung nicht ändert<sup>2</sup>. Diese Annahme, zusammen mit der Unsicherheit in der Bestimmung der Normalkoordinaten, belastet die Berechnung von Bindungsmomenten mit großer Fehlern, nicht zu sprechen von verschiedenen experimentellen Schwierigkeiten, z. B. im Zusam menhang mit der Rotationsfeinstruktur<sup>3</sup>.

Im Falle der (CH)-Bindung können die meisten dieser Fehlerquellen ausgeschaltet werden, wenn man mit festen *n*-Paraffinen großer Kettenlänge arbeitet. Die „wagging-Schwingung“ dieser Moleküle ist vollständig durch die Symmetrie bestimmt und ist eine reine De formationsschwingung, bei der sich alle H-Atome in

<sup>1</sup> H. A. STUART, Die Physik der Hochpolymeren 1, S. 308 ff. Springer-Verlag Berlin, Göttingen, Heidelberg 1952.

<sup>2</sup> A. M. THORNDIKE, A. J. WELLS u. E. B. WILSON, J. Chem. Phys. 15, 157 [1947].

<sup>3</sup> E. B. WILSON u. A. J. WELLS, J. Chem. Phys. 14, 578 [1946].

förmigen Blaseninhaltes. Setzt man einer 2 m-Natrium chloridlösung (etwa 100 ccm) 40 mCurie  $\beta$ -strahlendes Strontium ( $^{90}\text{Sr}$ ) zu, so wird in der Sonolumineszenz die vorher sehr starke Natriumlinie beinahe völlig gelöscht, während das Kontinuum in seiner Intensität nahezu unverändert bleibt.

Der Temperaturkoeffizient des Leuchtens elektrolytfreier und elektrolythaltiger Krypton- und Xenonlösungen ist verschieden. Bei elektrolytfreien Lösungen ist der Logarithmus des Lichtstromes der Temperatur umgekehrt proportional, bei elektrolythaltigen Lösungen fällt das Leuchten mit der Temperatur langsamer ab.

Bei der Sonolumineszenz elektrolythaltiger Edelgas lösungen scheinen zwei Vorgänge zusammenzuwirken. Das Auftreten der Spektrallinien dürfte mit der Zer stäubung der Lösung beim Aufreißen der Kavitations hohlräume zusammenhängen. Das Kontinuum scheint nahe an der Blasenoberfläche zu entstehen, wofür auch der Umstand spricht, daß verhältnismäßig große Blasen (ca.  $10^{-2}$  cm Radius) leuchten können, bei denen hohe Feldstärken im Blaseninnern schwer verständlich wären.

Das Leuchten von Luminol im Ultraschallfeld ist Chemilumineszenz infolge einer unmittelbar durch die Beschallung bewirkten Oxydation.

Phase parallel zur Molekülachse bewegen, ohne daß sich dabei die Kernabstände der (CH)-Bindungen ver ändern<sup>4</sup>. Die übliche Näherungsannahme, daß sich bei einer solchen Deformationsbewegung der Betrag des elektrischen Momentes nicht ändert, ist in diesem Falle eine strenge Konsequenz von Symmetrie<sup>5</sup>, und eine Rotationsfeinstruktur ist in Spektren von Festkörpern nicht vorhanden. Trotz dieser idealen Umstände gibt es noch beachtliche Schwierigkeiten. Eine der wichtigsten ist die Zuordnung der wagging-Schwingung. Neuere Untersuchungen<sup>5</sup> führen zu dem Ergebnis, daß die Ultrarot-Bande bei  $1370 \text{ cm}^{-1}$  ein unaufgelöstes Dublett ist, das sowohl der wagging-Schwingung als auch einer charakteristischen Deformationsschwingung der endständigen Methylgruppen zugeordnet werden muß. Den Beitrag der wagging-Schwingung zur Ge samtintensität des Doublets erhält man am besten dadurch, daß man die Intensität der Bande als Funktion der Kettenlänge *N* (*N*=Zahl der C-Atome) aufträgt und die so erhaltene Kurve gegen unendliche Kettenlänge extrapoliert, wo der Beitrag der Endgruppen natürlich verschwindet. Die Extrapolation wird durch eine theoretische Formel erleichtert, derzu folge der Beitrag der Methylgruppen proportional zu  $1/N$  ist, während der Beitrag der wagging-Bewegung konstant, d. h. unabhängig von *N* bleibt<sup>5</sup>.

Messungen des über die Bande integrierten Absorp tionskoeffizienten *I*( $\nu$ ) wurden für 4 kristallisierte *n*-Paraffine mit 5, 7, 23 und 36 C-Atomen durchge

<sup>4</sup> S. MIZUSHIMA, Structure of Molecules and Internal Rotation, S. 197 ff., Academic Press, Inc. New York 1954.

<sup>5</sup> O. THEIMER, Untersuchungen über RAMAN- und Ultrarot Intensitäten. Zur Veröffentlichung in J. Chem. Phys. vor gesehen.



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.

führt<sup>5</sup>. Um die Schwierigkeiten von Absolutmessungen zu vermeiden, wurden die relativen Intensitäten  $I_{(1370)}/I_{(1463)}$  für alle 4 Moleküle und die relativen Intensitäten  $I_{(2851)}/I_{(1463)}$  und  $I_{(2919)}/I_{(1463)}$  für die beiden langen Ketten gemessen. Die Klammerindizes

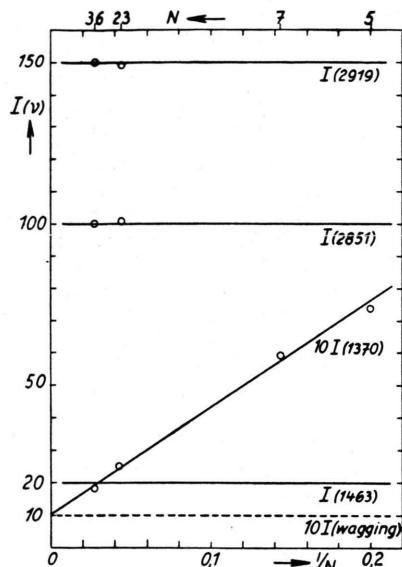


Abb. 1. Die Intensitäten von ultravioletten Absorptionsbanden langer Kohlenwasserstoff-Ketten in willkürlichen Einheiten.

## Die Spinnmomente der Ionen der Übergangsmetalle in ihren oktaedrischen Komplexverbindungen

Von HERMANN HARTMANN

Institut für physikalische Chemie der Universität Frankfurt  
(Z. Naturforsch. **11a**, 884—885 [1956]; eingeg. am 21. September 1956)

Nach einer vor langer Zeit ausgesprochenen Vermutung von VAN VLECK<sup>1</sup> sollte es unter Umständen möglich sein, die bei den Komplexverbindungen der Übergangsmetalle beobachteten anomalen Spinnmomente im Rahmen des elektrostatischen Komplexmodells zu verstehen, das wir der Theorie der Absorptionsspektren dieser Verbindungen zugrunde gelegt haben<sup>2</sup> und dessen weitreichende Bedeutung und Zweckmäßigkeit durch den Erfolg dieser Theorie besonders deutlich

an den Intensitäten geben die Frequenzen der Bezugssbanden, die zu den Valenz- und Deformationsschwingungen der Methylengruppen gehören. Die Meßergebnisse sind in Abb. 1 dargestellt. Die Intensitäten lassen sich als Funktion des (CH)-Bindungsmomentes  $\mu^H$  und der Länge der (C)-Bindung  $r^H$  darstellen<sup>5</sup>:

$$I_{(\text{wagging})} \sim (\mu^H/r^H)^2, \quad I_{(2851)} \sim 1,2 (\partial\mu^H/\partial r^H)^2, \\ I_{(2919)} \sim 0,24 (\partial\mu^H/\partial r^H)^2.$$

Mit den Werten<sup>1</sup>  $\partial\mu^H/\partial r^H = 0,7 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1}$  und  $r^H = 1,1 \text{ \AA}$  findet man durch Vergleich der wagging- und der (CH)-Valenzintensitäten

$$\mu^H = 0,085 \text{ DEBYE aus } I_{(2851)}, \\ \mu^H = 0,085 \text{ DEBYE aus } I_{(2919)}, \\ \mu^H = 0,09 \pm 0,01 \text{ DEBYE; Mittelwert.}$$

Dieser Wert ist kleiner und genauer als die Ergebnisse früherer Untersuchungen<sup>1</sup>. Die Hauptursache für diesen Unterschied ist darin zu sehen, daß die Intensität von (CH)-Deformationsschwingungen i. a. nicht durch das oszillierende, permanente Dipolmoment erzeugt wird, sondern auch noch durch Zusatzmomente, die nur in speziellen Fällen aus Symmetriegründen verschwinden. In älteren Untersuchungen, bei denen diese Zusatzmomente unberechtigterweise vernachlässigt wurden, erhielt man an ihrer Stelle natürlich ein vergrößertes, scheinbares Dipolmoment.

geworden ist. Die Vermutung von VAN VLECK ist inzwischen von einigen Autoren weiter diskutiert worden<sup>3</sup>. Wir haben ebenfalls darauf hingewiesen<sup>4</sup>, daß die Erklärung des anomalen Magnetismus durch die Theorie von SIDGWICK und PAULING keineswegs eindeutig die Grundannahme dieser Theorie, die im Widerspruch zum elektrostatischen Modell steht, beweist. Außerdem haben wir in einer eingehenden quantitativen Untersuchung über Nickelkomplexe mit FISCHER-WASELS<sup>5</sup> zeigen können, daß die VAN VLECKSche Vermutung in bezug auf die diamagnetischen planaren Nickelkomplexe zu Recht besteht.

Da nun vor kurzem TANABE und SUGANO<sup>6</sup> im Rahmen unserer Theorie der Absorptionsspektren die Termssysteme der Zentralionen in oktaedrischen Komplexen für alle Elektronenkonfigurationen  $d^n$  ( $n = 1, 2, \dots, 9$ ) soweit ausgerechnet haben, daß der jeweils tiefste Term jeder Termrasse in der Näherung der Störungstheorie vollständig bekannt ist, eröffnet sich jetzt die Möglich-

<sup>1</sup> I. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. **3**, 803 [1935].

<sup>2</sup> F. E. ILSE u. H. HARTMANN, Z. phys. Chem. **179**, 239 [1951]. — H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. phys. Chem. **197**, 116 [1951]. — H. HARTMANN u. F. E. ILSE, Z. Naturforsch. **6a**, 751 [1951]. — H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforsch. **6a**, 754 [1951]; Z. angew. Chem. **66**, 748 [1954]. — H. HARTMANN u. H. FISCHER-WASELS, Z. phys. Chem., N. F. **4**, 297 [1955]. — H. HARTMANN u. H. H. KRUSE, Z. phys. Chem., N. F. **5**, 9 [1955]. — H. HARTMANN, Z. phys. Chem., N. F. **4**, 376 [1955]. — H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER u. K. H. HANSEN, Z. anorg. allg. Chem. **284**,

153 [1956]. — H. HARTMANN, C. FURLANI u. A. BÜRGER, Z. phys. Chem., N. F. **9**, 62 [1956]. — H. HARTMANN u. C. FURLANI, Z. phys. Chem., N. F. **9**, [1956] (im Druck).

<sup>3</sup> I. W. v. SANTEN u. I. S. v. WIERINGEN, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **71**, 420 [1952].

<sup>4</sup> H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. **66**, 748 [1954].

<sup>5</sup> H. HARTMANN u. H. FISCHER-WASELS, Z. phys. Chem., N. F. **4**, 297 [1955].

<sup>6</sup> Y. TANABE u. S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan **9**, 753, 766 [1954].