

Das Ausbleiben der entsprechenden Linien in den Sonolumineszenzspektren 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 HULDT⁴ den CaOH- bzw. SrOH-Molekülen zuordnen. Die Bande im Na-Spektrum konnte bis jetzt nicht gedeutet werden; sie ist aber auf jeden Fall gegen die bekannte Na-Linie bei 5888 Å deutlich verschoben. Ba hat zwischen 4200 und 8300 Å zahlreiche Banden; eine Zuordnung der bei 4575 Å aufgefundenen ist aber vorläufig nicht möglich.

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

⁴ 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. Naturforsch. **11 a**, 883–884 [1956]; eingeg. am 17. September 1956)

Eine der leistungsfähigsten Methoden zur Bestimmung von Bindungsmomenten benützt die Intensität ultraroter Absorptionsbanden von Deformationsschwingungen¹. 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 ändert². 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 Zusammenhang mit der Rotationsfeinstruktur³.

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 Deformationsschwingung, bei der sich alle H-Atome in

förmigen Blaseninhaltes. Setzt man einer 2 *m*-Natriumchloridlösung (etwa 100 ccm) 40 mCurie β -strahlendes Strontium (⁹⁰Sr) 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 Edelgaslösungen scheinen zwei Vorgänge zusammenzuwirken. Das Auftreten der Spektrallinien dürfte mit der Zerstäubung der Lösung beim Aufreißen der Kavitationshöhlräume 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 verändern⁴. Die übliche Näherungsannahme, daß sich bei einer solchen Deformationsbewegung der Betrag des elektrischen Momentes nicht ändert, ist in diesem Falle eine strenge Konsequenz von Symmetrie⁵, 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 Untersuchungen⁵ führen zu dem Ergebnis, daß die Ultrarot-Bande bei 1370 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 Gesamtintensität des Dubletts 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, derzufolge der Beitrag der Methylgruppen proportional zu 1/*N* ist, während der Beitrag der wagging-Bewegung konstant, d. h. unabhängig von *N* bleibt⁵.

Messungen des über die Bande integrierten Absorptionskoeffizienten *I*(ν) wurden für 4 kristallisierte *n*-Paraffine mit 5, 7, 23 und 36 C-Atomen durchge-

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

² A. M. THORNDIKE, A. J. WELLS u. E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.* **15**, 157 [1947].

³ E. B. WILSON u. A. J. WELLS, *J. Chem. Phys.* **14**, 578 [1946].

⁴ S. MIZUSHIMA, *Structure of Molecules and Internal Rotation*, S. 197 ff., Academic Press, Inc. New York 1954.

⁵ O. THEIMER, Untersuchungen über RAMAN- und Ultrarot-Intensitäten. Zur Veröffentlichung in *J. Chem. Phys.* vorgehen.



führt⁵. 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

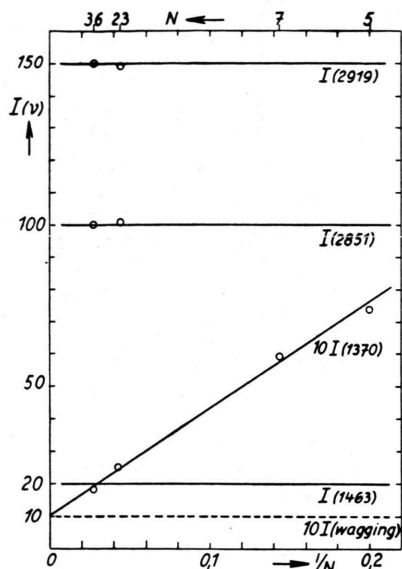


Abb. 1. Die Intensitäten von ultravioletten Absorptionsbanden langer Kohlenwasserstoff-Ketten in willkürlichen Einheiten.

Die Spinnmomente der Ionen der Übergangsmetalle in ihren oktaedrischen Komplexverbindungen

VON HERMANN HARTMANN

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

Nach einer vor langer Zeit ausgesprochenen Vermutung von VAN VLECK¹ 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 haben² und dessen weitreichende Bedeutung und Zweckmäßigkeit durch den Erfolg dieser Theorie besonders deutlich

an den Intensitäten geben die Frequenzen der Bezugsbanden, 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 μ^H und der Länge der (C)-Bindung r^H darstellen⁵:

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

Mit den Werten¹ $\partial \mu^H / \partial r^H = 0,7 \cdot 10^{-10} \text{ g}^{1/2} \text{ cm}^{3/2} \text{ sec}^{-1}$ 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 Untersuchungen¹. 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 unberechtigt 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 worden³. Wir haben ebenfalls darauf hingewiesen⁴, 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-WASELS⁵ zeigen können, daß die VAN VLECKsche Vermutung in bezug auf die diamagnetischen planaren Nickelkomplexe zu Recht besteht.

Da nun vor kurzem TANABE und SUGANO⁶ 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 Termgruppe in der Näherung der Störungstheorie vollständig bekannt ist, eröffnet sich jetzt die Möglich-

¹ I. H. VAN VLECK, J. Chem. Phys. 3, 803 [1935].

² 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. Naturforschg. 6a, 751 [1951]. — H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. Naturforschg. 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).

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

⁴ H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER, Z. angew. Chem. 66, 748 [1954].

⁵ H. HARTMANN u. H. FISCHER-WASELS, Z. phys. Chem., N. F. 4, 297 [1955].

⁶ Y. TANABE u. S. SUGANO, J. Phys. Soc. Japan 9, 753, 766 [1954].