

Konfigurationsraum an. Das Vorzeichen sei \pm , je nachdem, ob es sich um gleichnamige oder ungleichnamige Träger handelt.

Die exakte Auswertung dieses Ausdruckes ist natürlich ausgeschlossen und man muß eine Näherungslösung suchen.

Der Gedanke, der sich durch seine Einfachheit empfehlen würde, wäre die Annahme stochastischer Unabhängigkeit der Teilchen. Dann gälte

$$W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) = \prod_{i=1}^{2n} W_0(\mathbf{r}_i) = \left(\frac{1}{V}\right)^{2n},$$

was für ein kugelförmiges Volumen $V = 4\pi R^3/3$ sofort zu

$$U_W = \left\{ 2 \binom{n}{2} - n^2 \right\} \frac{e^2}{V^2} \iint \frac{d\mathbf{r}_i d\mathbf{r}_j}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} = -N x \frac{18}{15} \frac{e^2}{R}$$

führt. THEIMER² hat auf Grund dieser einfachen Annahme an Hand einer groben qualitativen Abschätzung einen Wert dieser Größenordnung für die Wechselwirkungsenergie vorgeschlagen. Da $R \gg r_0$ gilt, folgert er $\alpha \sim 0$, womit — nach seiner Meinung — die von uns erwähnte Unsicherheit des Koeffizienten α völlig beseitigt ist.

Dieser erfreulich einfachen Lösung von THEIMER glauben wir nicht folgen zu dürfen, da wir ja wissen, daß die Wahrscheinlichkeitsdichten der einzelnen Träger nicht stochastisch unabhängig sind. Eben diese Tatsache bedingt ja beispielsweise über die Paarfunktion

$$g(\mathbf{r}_{12}) = \frac{1}{V^2} \int \dots \int_{2n} W(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_{2n}) d\mathbf{r}_3 \dots d\mathbf{r}_{2n}$$

den Anteil der Polarisationsenergie. Dies ist jedoch nicht die einzige Korrelation. Ganz allgemein besteht die Korrelation des GIBBSschen Wahrscheinlichkeitskoeffizienten unseres kanonischen Ensembles, die zur Folge

hat, daß alle Zustände mit positiver Energie gegenüber solchen mit negativer Energie — im Widerspruch zur stochastischen Unabhängigkeit — kaum realisiert werden. Demzufolge ist die oben unter der Annahme der stochastischen Unabhängigkeit berechnete Energie viel zu groß. Unser Ensemble nähert sich vielmehr mit wachsender Dichte — und das sind gerade die interessierenden Bereiche — einem Zustand, in dem nur noch geringe Abweichungen von der die Polarisation berücksichtigenden Gleichverteilung realisiert werden (s. in diesem Zusammenhang auch die Arbeit von MAYER⁵). Dieser Zustand ähnelt demjenigen eines Gitters und wir haben daher auch die Energie unter Bezugnahme auf die Theorie der Gitter in der Form

$$U_a = -2 e^2 \bar{\alpha} N x / r_0$$

zuzüglich der durch die Paarfunktion bestimmten Polarisationsenergie erfaßt. Die Unsicherheit des Koeffizienten $\bar{\alpha}$ liegt dabei auf der Hand und es ist schade, daß sie sich nicht in der von THEIMER vorgeschlagenen einfachen Weise beheben läßt.

Wir möchten schließlich noch darauf hinweisen, daß man sich die durch U_a bedingte Erniedrigung des Ionisierungspotentials auch anschaulich leicht klarmachen kann. Wir dürfen in diesem Zusammenhang auf die kürzlich zu unserer Kenntnis gekommene interessante Arbeit von UNSÖLD⁶ verweisen, in der dieser eine anschauliche Begründung der durch U_a bedingten Erniedrigung des Ionisierungspotentials gegeben hat. Es ist bemerkenswert, daß das UNSÖLDSche Resultat praktisch mit unserem entsprechenden Anteil der Gl. (38)¹ identisch ist, sofern α die Größenordnung 1 hat.

Wie uns durch private Mitteilung bekannt wurde, haben außerdem in England neuere experimentelle Untersuchungen am Wasserstoffbogen, die in Kürze zur Veröffentlichung gelangen, gute Übereinstimmung mit der Formel (35) unserer Rechnung¹ ergeben.

⁵ H. MAYER, Los Alamos Sci. Lab. Rep. LA-64 M [1947].

⁶ A. UNSÖLD, Z. Astrophys. **24**, 355 [1948].

Elektronenresonanz bei Chrom(I)-Aromatenkomplexen

Von B. ELSCHNER

Physikalisches Institut der Friedrich-Schiller-Universität Jena
Direktor: Prof. Dr. W. SCHÜTZ

und S. HERZOG

Institut für anorganische Chemie der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Direktor: Prof. Dr. Dr. h. c. F. HEIN

(Z. Naturforsch. **12 a**, 860—862 [1957]; eingeg. am 21. September 1957)

Verbindungen von Aromaten und Chrom sind seit langer Zeit Gegenstand chemischer Untersuchungen^{1, 2, 3}.

¹ F. HEIN, J. Prakt. Chem. (2) **132**, 59 [1932].

² E. O. FISCHER u. W. HAFNER, Z. anorg. allgem. Chem. **286**, 146 [1956].

³ H. H. ZEISS u. W. HERWIG, Liebigs Ann. **606**, 209 [1957].

Neuerdings wurden an verschiedenen Stellen^{4, 5} einige solcher Verbindungen mit Hilfe der Elektronenresonanz untersucht. Das Ergebnis der bereits zitierten Arbeit⁴ wurde von deren Verfassern so interpretiert, daß sich das ungepaarte Elektron des Cr(I) beim Dibenzol-Cr(I)-Kation über das ganze π -Elektronensystem der beiden Benzol-Ringe ausbreitet und deshalb mit allen 12 Protonen gleichberechtigt in Wechselwirkung tritt. Das Elektronenresonanz-Signal sollte dann aus 13 Hyperfeinstruktur (Hfs)-Komponenten bestehen, von denen in der bereits zitierten Arbeit⁴ 11 Komponenten ausgezeichnet werden konnten.

Wir haben nun die Protonen-Hfs im Elektronenresonanz-Signal der beiden Verbindungen

⁴ R. D. FELTHAM, P. SOGO u. M. CALVIN, J. Chem. Phys. **26**, 1354 [1957].

⁵ G. A. RASUWAJEV u. Mitarb., Dokl. Akad. Nauk SSSR **113**, 1293 [1957].



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 digitalized 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.

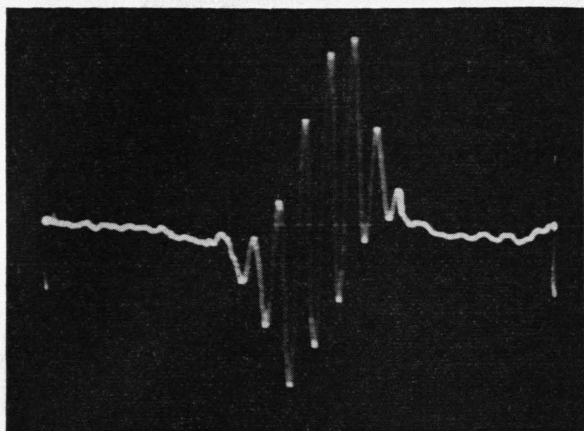


Abb. 1. Hyperfeinstruktur im Elektronenresonanz-Signal vom Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Kation.

a) Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Jodid $[(C_6H_5-C_6H_5) \cdot (C_6H_5)Cr] J$,
b) Bis-Diphenyl-Cr(I)-Chlorid $[(C_6H_5-C_6H_5)_2Cr] Cl$

untersucht, um Anhaltspunkte dafür zu gewinnen, ob sich auch noch eine Wechselwirkung des ungepaarten Elektrons mit den Protonen der angekoppelten Phenylreste nachweisen läßt und um weiter zu entscheiden, ob das Chromatom bei den beiden Verbindungen eine Zentralstellung einnimmt, also über der Verbindungslinie zweier Phenylgruppen zu liegen kommt.

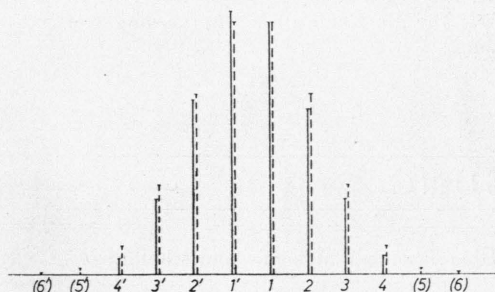


Abb. 2. Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten im Elektronenresonanz-Signal des Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Kations. — Meßwerte, — — Theoretische Werte. Die mit () gekennzeichneten Komponenten konnten wir nicht beobachten.

Die Untersuchungen wurden mit dem im Jenaer Physikalischen Institut aufgebauten Elektronenresonanz-Spektrometer⁶ durchgeführt. Als Mikrowellengenerator diente ein Reflexklystron 2K 25 mit einer festen Frequenz von 9800 MHz. Das Spektrometer arbeitet als kompensierbare „Mikrowellen-Brücken-Anordnung“ mit einer Hohlleiterverzweigung (Magic-T) und einem abstimmbaren, rechteckigen Reflexionshohlraum (H_{102}). Die Aufzeichnung des Signales erfolgt hinter einem phasenempfindlichen Gleichrichter (lock-in) auf einer

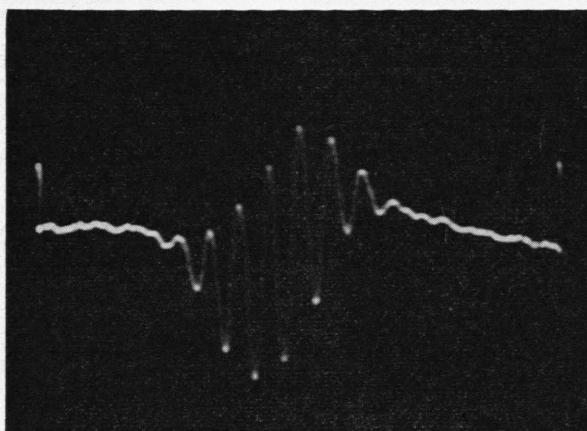


Abb. 3. Hyperfeinstruktur im Elektronenresonanz-Signal vom Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kation.

Kathodenstrahlröhre. Auf diese Weise wird die 1. Ableitung der Absorptionskurve wiedergegeben.

Die Substanzen wurden in 0,01-m. wäßriger Lösung untersucht. Dabei befanden sich etwa 40 mm³ der Lösung an der Stelle im Hohlraum, wo die Magnetfeld-Komponente des Mikrowellenfeldes ihren größten Wert hat.

Abb. 1 zeigt das von uns beobachtete Elektronenresonanz-Signal mit Protonen-Hfs des Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Kations. Dabei sind 8 Hfs-Komponenten ohne Schwierigkeiten erkennbar. Es ist deutlich, daß diese Aufspaltung von der Wechselwirkung des Elektrons mit einer *ungeraden* Anzahl Protonen herrühren muß, denn in der Mitte des Spektrums findet man zwei Komponenten mit gleicher Intensität. Die Gesamtzahl der Hfs-Komponenten ist also geradzahlig.

In Abb. 2 ist die theoretisch zu erwartende Verteilung der Komponenten mit ihren Intensitäten aufgezeichnet unter der Annahme, daß das ungepaarte Elektron mit 11 gleichberechtigten Protonen in Wechselwirkung tritt. Daneben sind die gemessenen Intensitäten eingezeichnet.

Der mittlere Abstand zwischen je zwei Komponenten wurde von uns zu $3,30 \pm 0,15$ G bestimmt.

Abb. 3 zeigt das Spektrum des Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kations. Auch hier ist das Spektrum symmetrisch; es sind deutlich 7 Komponenten zu erkennen. In der Mitte des Spektrums zeigt sich in diesem Fall *eine* besonders intensive Komponente⁵. Aus der *ungeraden* Anzahl der Hfs-Komponenten folgt, daß beim Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kation eine *gerade* Anzahl von Protonen an der Wechselwirkung mit dem ungepaarten Elektron beteiligt sein muß. Ein Vergleich der beobachteten Intensitäten mit den Intensitäten, die man theoretisch bei der Wechselwirkung mit 10 gleichberechtigten Protonen erwartet, ist in Abb. 4 aufgezeichnet. Der mittlere Abstand zwischen je zwei Hfs-Komponenten beträgt für das Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kation $3,25 \pm 0,20$ G.

Aus unseren Ergebnissen darf man den Schluß ziehen, daß beim Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Kation und auch beim Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kation das Chromatom wie

⁶ E. ALBOLD, B. ELSCHNER u. P. WENZEL, Exp. Techn. Phys., im Druck.

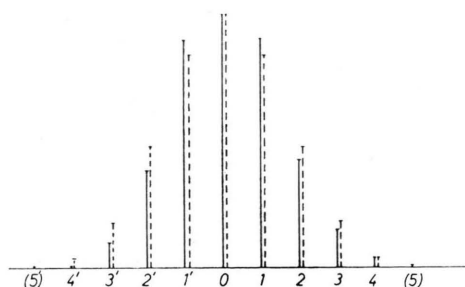


Abb. 4. Intensitäten der Hyperfeinstrukturkomponenten im Elektronenresonanz-Signal des Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kations. — Meßwerte, — — — Theoretische Werte. Die mit () gekennzeichneten Komponenten konnten wir nicht beobachten.

beim Dibenzol-Cr(I)-Kation „sandwich“-artig zwischen zwei Aromaten angeordnet ist³, siehe Abb. 5. Befände sich das Chromatom in der Höhe der Phenyl-Bindung, dann müßte bei beiden Substanzen a) und b) eine ungerade Anzahl Hfs-Komponenten zu beobachten sein.

Die beobachteten Intensitäten der Hfs-Komponenten stimmen befriedigend mit den Intensitäten überein, die man erwartet, wenn im Fall des Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Kations 11 gleichberechtigte Protonen und im Fall des Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kations 10 gleichberechtigte Protonen für die Aufspaltung verantwortlich sind. Die äußeren Hfs-Komponenten konnten wir wegen des zu schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses nicht beobachten.

Nach diesem Ergebnis spielen die Protonen der angekoppelten Phenylreste bei der Wechselwirkung mit

dem ungepaarten Elektron keine Rolle. Man muß danach erwarten, daß sich die Hybrid-Bindungen in der „Sandwich“-Reihe Dibenzol-Cr(I); Diphenyl-Benzol-Cr(I); Bis-Diphenyl-Cr(I) nur unwesentlich unterscheiden.

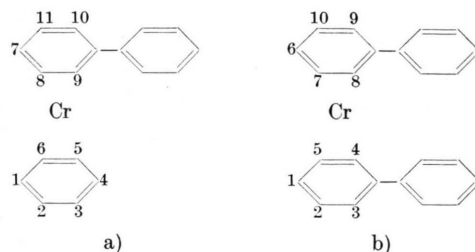


Abb. 5. a) Diphenyl-Benzol-Cr(I)-Kation, b) Bis-Diphenyl-Cr(I)-Kation. Die Protonen, die für die Hyperfeinstruktur verantwortlich sind, werden mit 1...11 gekennzeichnet.

Wenn wir die Substanzen in Pyridin lösten, konnten wir auch bei 0,005-m. Konzentration keine Aufspaltung beobachten. Die *g*-Faktoren für die Linienmitten bestimmten wir für beide Substanzen zu

$$g = 1,990 \pm 0,005 \quad (g_{\text{DPPH}} = 2,0036).$$

Hfs-Aufspaltung infolge des Cr⁵³-Kernes (natürliche Häufigkeit 9,5%) konnten wir nicht beobachten.

Den Mitarbeitern der Forschungsstelle für Komplexchemie bei der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Direktor: Prof. Dr. Dr. h. c. F. HEIN), Herrn Dr. K. EISFELD und Herrn Dipl.-Chem. K. KURRAS danken wir für die freundliche Überlassung von Substanzproben.

BERICHTIGUNG

Zu G. KORTÜM, G. LITTMANN und W. THEILACKER, Über Photomagnetismus und Photochromie II, Band **12 a**, 401 [1957].

Auf Seite 402, linke Spalte, muß die Fußnote ² richtig lauten:

Y. HIRSHBERG, C. R. Acad. Sci., Paris **231**, 903 [1950].