

Der für  $s=1$  erreichte Grenzwert der Kurve der Abb. 3 wird nach Gl. (1) nur durch den Zahlenfaktor  $f$  bestimmt, während die Steilheit des Anstiegs der Kurve sowohl durch  $s$  als auch durch  $f$  bestimmt werden. Auf diese Weise ist im Prinzip eine experimentelle Bestimmung beider Größen möglich, jedoch ist dazu eine wesentlich höhere Mikrowellenleistung erforderlich. Außerdem ist in den von uns untersuchten Radikalen die Linienbreite infolge nicht aufgelöster Hyperfein-

struktur wesentlich größer als die maximal erreichte  $H_1$ -Feldstärke, so daß mit zunehmender Mikrowellenleistung immer mehr Hyperfeinstrukturniveaus gesättigt werden und dadurch der Kurvenverlauf in Abb. 3 bestimmt wird. Weitere Untersuchungen an anderen Systemen sind im Gange.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

## Elektronenspinresonanzspektren negativer Radikationen stickstoffhaltiger Heterocyklen

VON K. MARKAU UND W. MAIER

Institut für Elektrowerkstoffe der Fraunhofer-Gesellschaft,  
Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 16 a, 1116—1118 [1961]; eingeg. am 5. August 1961)

Während die ESR-Spektren der durch Einwirkung von Alkalimetallen auf aromatische Kohlenwasserstoffe entstehenden negativen Radikationen recht gut untersucht sind, findet man bisher nur wenige Arbeiten über die entsprechenden Ionen heterocyclischer Verbindungen<sup>1,2</sup>. Da die fünfgliedrigen Ringe bei der üblichen Behandlung mit Na bzw. K nur diamagnetische Ionen bilden, haben wir die einfachste sechsgliedrige heterocyclische Verbindung, das Pyridin  $C_5H_5N$ , untersucht und dessen Radikalsalz durch Umsetzen mit flüssiger Na-K-Legierung in wasser- und sauerstofffreiem Tetrahydrofuran dargestellt (Einwaagekonzentrationen ca.  $10^{-3}$  Mol/l, Radikalkonzentration wesentlich geringer; mehrstündige Reaktionsdauer, daher keine Linienverbreiterung durch nichtumgesetzte Substanz anzunehmen). Die blaue Lösung des Radikalsalzes färbt sich unter Luftabschluß nach einiger Zeit gelb; bei höherer Ausgangskonzentration fallen braune Flocken aus. Die gelben Lösungen werden ebenfalls an der Luft entfärbt, und die blaue Farbe kann durch vorsichtiges Belüften zurückgehalten werden. Wir vermuten daher, daß es sich hierbei um höhere (diamagnetische) Ladungsstufen des Pyridins handelt, die bei Verringerung der Elektronenkonzentration durch den Wasserdampf der Luft reversibel entladen werden.

Das ESR-Spektrum des  $(C_5H_5N)^-$  sollte aus 54 Linien mit einem maximalen Intensitätsverhältnis von 1 : 4 bestehen. Das erhaltene Spektrum (Abb. 1 a) zeigt jedoch *mehr* Linien (die Schultern in Abb. 1 a sind reproduzierbar) und das Intensitätsverhältnis zwischen schwächster und stärkster Linie beträgt etwa 1 : 100.

Außerdem ist die Existenz einer zentralen Linie höchster Intensität (vgl. Abb. 1 a) unvereinbar mit einer Hyperfeinaufspaltung, an der ein einzelnes Proton (4-Stellung) beteiligt ist. Da das beobachtete Spektrum also nicht dasjenige des  $(C_5H_5N)^-$  sein kann und da die chemische Analyse des blauen Na-Salzes ein Verhältnis von 2 Pyridin : 1 Na ergeben hat<sup>3</sup>, versuchen wir, das Spektrum als das eines einfach geladenen Pyridin-Doppelmoleküls  $(C_5H_5N)_2^-$  mit auf beide Pyridinteile gleichmäßig verteilter Spindichte zu interpretieren.

Eine wesentliche Beteiligung des K-Kernspins an den Aufspaltungen kann dabei ausgeschlossen werden, da andernfalls wegen des halbzahligen K-Kernspins ( $3/2$ ) keine Zentrallinie auftreten dürfte. Die Protonen- und die Stickstoff-Aufspaltungen lassen insgesamt  $5 \times 5 \times 5 \times 3 = 375$  Linien erwarten. Die Komponenten der von den beiden Stickstoffkernen verursachten Quintett-Aufspaltung müßten dabei ein Intensitätsverhältnis von 1 : 2 : 3 : 2 : 1 zeigen. Für die Quintetts der jeweils vier  $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffe sind Intensitäten von 1 : 4 : 6 : 4 : 1 und für die durch die beiden  $\gamma$ -Wasserstoffe hervorgerufenen Triplets ein Verhältnis von 1 : 2 : 1 zu erwarten.

Das Spektrum der Abb. 1 a läßt sich als die Überlagerung eines 1 : 2 : 3 : 2 : 1-Quintetts mit dem Aufspaltungsparameter 3,6 Gauß (N-Aufspaltung) und zweier 1 : 4 : 6 : 4 : 1-Quintetts ( $\alpha$ - und  $\beta$ -Wasserstoffe) mit den Aufspaltungsparametern 2,3 Gauß und 0,5 Gauß vollständig erklären. Abb. 1 b zeigt das auf dieser Basis berechnete Halbspektrum, das mit dem beobachteten gut übereinstimmt. Daß die für die  $\gamma$ -Wasserstoffe zu erwartende Tripletaufspaltung nicht nachgewiesen werden konnte, möchten wir ihrer Kleinheit zuschreiben, die sie in der Linienbreite der Abb. 1 a verschwinden läßt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß das beobachtete Spektrum auch als das des (4,4'-Dipyridin)<sup>-</sup>-Ions interpretiert werden könnte. Obwohl das Vorliegen von Dipyridin-Ionen von EMMERT<sup>3</sup> bereits vermutet worden ist, scheint uns diese Erklärung doch sehr unwahrscheinlich.

<sup>1</sup> K. KUWATA, T. OGAWA u. K. HIROTA, Bull. Chem. Soc. Japan 34, 291 [1961]. Die Verfasser beobachteten ein ESR-Signal von Pyridin und Acridin mit Na in Tetrahydrofuran, aber es gelang ihnen aus unbekannten Gründen nicht, eine Hyperfeinstruktur aufzulösen.

<sup>2</sup> K. H. HAUSSER (private Mitteilung) beobachtete das ESR-Signal des (Phenazin)<sup>-</sup>- und des (Phenazin·H<sub>2</sub>)<sup>+</sup>-Ions mit vollständig aufgelöster Hyperfeinstruktur.

<sup>3</sup> B. EMMERT, Chem. Ber. 50, 31 [1917].



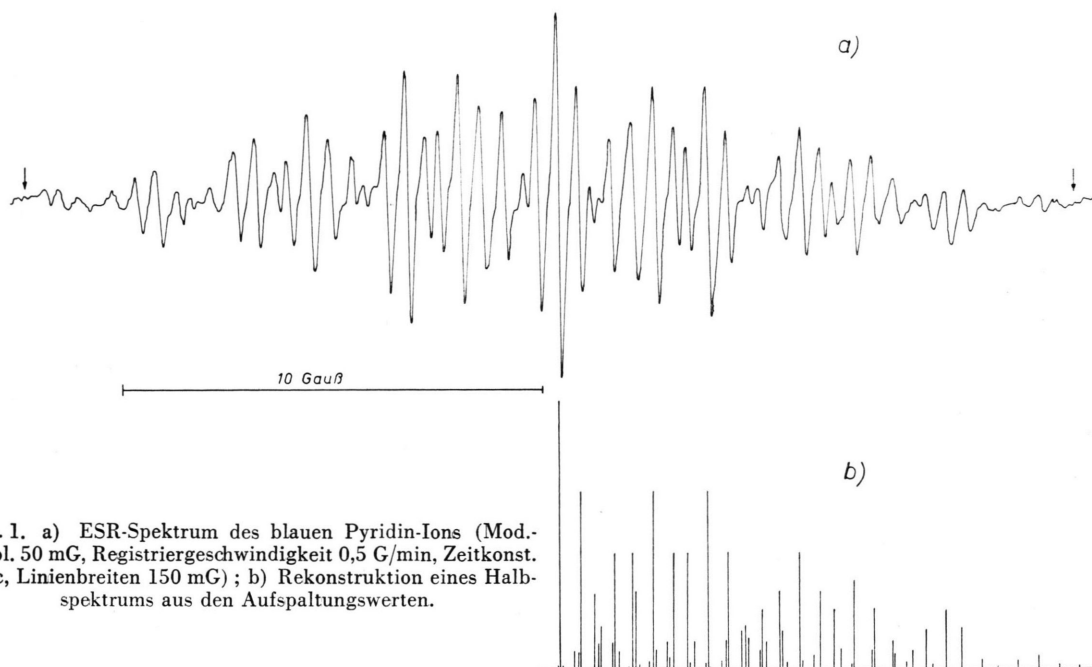


Abb. 1. a) ESR-Spektrum des blauen Pyridin-Ions (Mod.-Ampl. 50 mG, Registriereschwindigkeit 0,5 G/min, Zeitkonst. 1 sec, Linienbreiten 150 mG); b) Rekonstruktion eines Halbspektrums aus den Aufspaltungswerten.

lich, weil eine Dipyridin-Bildung viel eher die 2,2'-Verbindung liefern sollte. Letztere ist mit dem ESR-Spektrum aber nicht zu vereinbaren.

Es ist uns nicht gelungen, das einfach negative Pyridin-Ion zu erhalten. Möglicherweise stellt die beobachtete braune Substanz, der die Zusammensetzung Pyridin : Na = 1 : 1 zukommen soll<sup>3</sup>, diese Ladungsstufe dar.

Da sie kein ESR-Signal gibt, müßte es sich aber um ein Doppelmolekül bzw. ein Polymeres mit paarweiser Spinabsättigung handeln. Versuche mit Cs ergaben ein anderes Spektrum als Abb. 1 a, das aber nicht das des einfachen Pyridin-Ions sein kann, sondern auf einen noch höheren Komplex schließen läßt.

Die Einzelzuordnung der Aufspaltungen von 2,3 und 0,5 Gauß zu den  $\alpha$ - bzw.  $\beta$ -Wasserstoffen ist nicht möglich. Hierzu ist die Untersuchung geeignet deuterierter Verbindungen notwendig. Eine MO-Rechnung in einfacher PAULING-WHELAND-Näherung mit  $\eta_{\text{NC}} = 1$ ,  $\beta_{\text{N}} = 0,5$  ergibt folgende Spindichten:

$$\varrho_{\text{N}} = 0,30, \quad \varrho_{\alpha} = 0,13, \quad \varrho_{\beta} = 0,06, \quad \varrho_{\gamma} = 0,32.$$

Eine genauere Rechnung nach der VE-SCF-Methode von BROWN und HEFFERNAN<sup>4</sup> führt zu den Werten

$$\varrho_{\text{N}} = 0,34, \quad \varrho_{\alpha} = 0,08, \quad \varrho_{\beta} = 0,09, \quad \varrho_{\gamma} = 0,36.$$

Die erste Methode läßt zwar einen wesentlichen Unterschied zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aufspaltung erwarten, gibt aber weder das Verhältnis richtig wieder noch kann sie die Kleinheit der  $\gamma$ -Aufspaltung erklären. Die zweite

Rechnung liefert ebenfalls viel zu große Werte für die  $\gamma$ -Aufspaltung und erklärt außerdem nicht die große Differenz zwischen  $\alpha$ - und  $\beta$ -Aufspaltung. Wenn auch infolge der Beteiligung angeregter Strukturen die Übereinstimmung zwischen MO-Rechnung und ESR-Spindichten sogar bei Kohlenwasserstoffen gelegentlich schlecht ist, so glauben wir doch, aus den erheblichen Abweichungen in unserem Falle schließen zu dürfen, daß die Symmetrie der Elektronenverteilung in den Pyridinmolekülen durch die Anwesenheit des Gegenions und des zweiten Moleküls ganz erheblich gestört wird. Insbesondere wird man annehmen müssen, daß das K-Ion nicht ganz abgelöst wird, sondern in der Nähe des Stickstoffs bleibt und so die Elektronenwolke und vornehmlich das lockere Spinelektron deformiert, ohne daß es dadurch zu einer erheblichen Spindichte in der Umgebung des K-Kerns kommt. Ähnliche Effekte sind auch bei den K-Salzen von Dinitrobenzolen zu beobachten<sup>5</sup>.

Auch beim Acridin<sup>-</sup>-Ion ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2$ )<sup>-</sup> gelang uns im Gegensatz zu Anm. <sup>1</sup> die Teilauflösung einer Hyperfeinstruktur. Da wir an Stelle der 486 zu erwartenden aber nur 58 Linien auflösen konnten, steht die Interpretation des Spektrums noch aus. Wir können nur den Schluß ziehen, daß hier höchstwahrscheinlich ein einfaches Ion vorliegt und daß die weitaus größte Aufspaltung von ca. 10–12 Gauß auf das ungepaarte Proton im mittleren Ring zurückzuführen ist. Auch Chinolin und Isochinolin ( $\text{C}_9\text{H}_7\text{N}$ ) bilden unter den genannten Bedingungen grüne Radikationen. Infolge der sehr großen theoretischen Linienzahl gelingt aber in beiden Fällen nur eine Teilauflösung des Spektrums, die zur Analyse nicht ausreicht.

Die vorliegenden Untersuchungen wurden mit dem

<sup>4</sup> R. D. BROWN u. M. L. HEFFERNAN, Aust. J. Chem. **12**, 554 [1959].

<sup>5</sup> H. L. WARD, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 1296 [1961].

Varian V-4500-Spektrometer mit 100 kHz Modulation durchgeführt. Die Ermittlung des Feldvorschubs geschah in Ermangelung eines Feldmessers durch gleichzeitige Aufnahme einer Probe von  $\text{Mn}^{2+}$  in Zinksulfid. Die beiden mittleren der insgesamt 6 Linien des  $\text{Mn}^{++}$  haben

einen Abstand von 68,4 Gauß, so daß hieraus leicht die Breite des gesamten Spektrums ermittelt werden konnte.

Wir danken Herrn Professor MECKE, der uns die Mittel des Instituts, insbesondere das ESR-Spektrometer, zur Verfügung gestellt hat.

### $\beta$ - $\gamma$ -Zirkularpolarisations-Korrelation bei $\text{K}^{42}$ , $\text{Co}^{56}$ , $\text{Rb}^{86}$ , $\text{Ag}^{110\text{m}}$ und $\text{J}^{130}$

Von H. DANIEL, M. KUNTZE und O. MEHLING

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforschg. **16 a**, 1118 [1961]; eingeg. am 23. September 1961)

Die  $\beta$ - $\gamma$ -Zirkularpolarisations-Korrelation wurde bei  $\text{K}^{42}$ ,  $\text{Co}^{56}$ ,  $\text{Rb}^{86}$ ,  $\text{Ag}^{110\text{m}}$  und  $\text{J}^{130}$  wie früher beschrieben<sup>1</sup> gemessen. Einzelheiten der Messungen und die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengestellt.

Die Ergebnisse bei den erlaubten Übergängen  $\text{Co}^{56}$  und  $\text{Ag}^{110\text{m}}$  sind im Einklang mit der Isotopenspinauswahlregel. Das ist um so bemerkenswerter, als in beiden Fällen der  $ft$ -Wert anomal hoch ist und bei

$\text{Ag}^{110\text{m}}$  die Ordnungszahl schon recht groß ist. Untersuchungen der Spektralform und der  $\beta$ - $\gamma$ -Richtungskorrelation zur Aufdeckung eventueller verbotener Beimischungen werden gegenwärtig bei uns durchgeführt. Ebenso laufen Messungen zur Bestimmung des Verbotensgrades der beiden  $\beta$ -Übergänge und des Multipolcharakters der  $\gamma$ -Übergänge bei  $\text{J}^{130}$ .

Die Messungen sollen später ausführlich beschrieben und diskutiert werden.

Herrn Prof. W. GENTNER danken wir herzlich für sein förderndes Interesse, Herrn Prof. U. SCHMIDT-ROHR für Bestrahlungen am Heidelberger Zyklotron, Herrn Dr. O. MÜLLER für wertvolle Hilfe bei chemischen Trennungen und Herrn Dr. TH. MAYER-KUCKUK für die Überlassung der Apparatur.

Isotop	$\beta$ -Übergang	$\beta$ -Schwelle	$2 \frac{N_+ - N_-}{N_+ + N_-}$	$A$	$\frac{C_V M_F}{C_A M_G}$
$\text{K}^{42}$	$2- \rightarrow 2+$	150 keV	$(49 \pm 24) 10^{-4}$	$0,10 \pm 0,05$	
$\text{Co}^{56}$	$4+ \rightarrow 4+$	61 keV	$(-8 \pm 20) 10^{-4}$	$-0,02 \pm 0,06$	$0,08 \pm 0,08$
$\text{Rb}^{86}$	$2- \rightarrow 2+$	61 keV	$(-12 \pm 19) 10^{-4}$	$-0,03 \pm 0,05$	
$\text{Ag}^{110\text{m}}$	$6+ \rightarrow 6+$	150 keV	$(25 \pm 5) 10^{-4}$	$0,09 \pm 0,03$	$0,05 \pm 0,04$
$\text{J}^{130}$	$5- \rightarrow 5,6$	150 keV	$(133 \pm 21) 10^{-4}$		
	(2 Übergänge)	600 keV	$(125 \pm 15) 10^{-4}$		

Tab. 1. Übersicht über die Messungen. Angegeben sind die mittleren Fehler.

<sup>1</sup> TH. MAYER-KUCKUK u. R. NIERHAUS, Z. Phys. **154**, 383 [1959]; TH. MAYER-KUCKUK, R. NIERHAUS u. U. SCHMIDT-ROHR, Z. Phys.

**157**, 586 [1960]; H. DANIEL u. M. KUNTZE, Z. Phys. **162**, 229 [1961].