

## Über das Bandenspektrum des Kobaltdeutrids

Von L. KLYNNING und H. NEUHAUS

Physikalisches Institut der Universität Stockholm

(Z. Naturforsch. 18 a, 1142 [1963]; eingegangen am 26. August 1963)

Die gegenwärtige Untersuchung wurde ursprünglich vorgenommen, um die eventuelle Existenz der Hyperfeinstruktur (Hfs) des CoH-Spektrums zu ermitteln.

Die für die magnetische Hyperfeinstruktur maßgebenden, aber doch nicht ausreichenden Bedingungen sind:  
1. Wenigstens einer der Atomkerne soll einen Spin ( $I > 0$ ) und ein kernmagnetisches Moment besitzen.  
2. Die Projektion des Bahnmomentes der Hüllenelektronen auf der Kernverbindungsline soll von endlicher Größe sein (oder auch  $\Omega > 0$ ).

Für CoH sind diese Bedingungen erfüllt ( $\Omega = 4$  und für Co  $I = 7/2$ ,  $\mu = 4,65$ ).

Trotz des hohen Auflösungsvermögens des von uns verwendeten Spektrographen zeigten die Bandenlinien keine Struktur, die als Hfs gedeutet werden konnte.

Die Hfs der Bandenspektren der zweiatomigen Metallhydriden ist früher von HULTHÉN und NEUHAUS<sup>1</sup> bzw. von NEUHAUS<sup>2</sup> an BiH- bzw. InH-Spektren untersucht worden. Eine neue Untersuchung der Hfs der HgH-Banden ist von PORTER und DAVIS<sup>3</sup> vorgenommen.

Die letztgenannten drei Moleküle sind eigentlich die einzigen, in deren Spektren im Gebiet der optischen Spektroskopie eine magnetische Hfs bekannt ist. Bemerkenswert ist der Umstand, daß es sich hier um schwere Moleküle (hohe Kernladungszahl) handelt. Auch ist festgestellt worden, daß bei BiH, InH und HgH nur der schwere Kern ausschlaggebend auf die

Hfs wirkt. Bezüglich des CoH dürfte anzunehmen sein, daß die Kernladungszahl des Kobalts ( $Z = 27$ ) viel zu klein ist, um eine Entstehung der Hfs zu fördern.

Das Spektrum von CoH ist zuerst von HEIMER<sup>4</sup> untersucht worden. HEIMERS Bandenanalyse ergibt, daß in CoH ein Übergang zwischen den Elektronenzuständen vorliegen muß, die je einen ungewöhnlich hohen  $\Omega$ -Wert, nämlich 4, besitzen. Auch die  $\Delta$ -Aufspaltung wirkt unerklärlich groß.

Bei dieser Sachlage schien es uns wünschenswert, die Untersuchungen weiter auf die Kobaltdeutrid-Banden auszudehnen, um wenigstens die Ergebnisse der früheren Analysen der CoH-Banden einer strengeren Prüfung zu unterwerfen.

Die CoH- und CoD-Moleküle wurden in einem elektrischen Ofen (KING) bei 2800 °C und 300 bzw. 100 mm Hg Wasserstoff- bzw. Deuteriumdruck erzeugt.

Das Spektrum wurde mit einem Immersionsgitterspektrographen<sup>5</sup> in EBERT-Aufstellung in Absorption photographiert.

Die R-, Q- und P-Zweige der (0-0)-Bande im CoD beginnen mit den Rotationsquantenzahlen  $J = 4, 4$  resp. 5. Die beiden Elektronenzustände müssen daher – so wie bei CoH – denselben ( $\Omega = 4$ )-Charakter haben.

Folgende Bandenkonstanten (in  $\text{cm}^{-1}$ ) für die (0-0)-Bande wurden berechnet:

$$\begin{aligned} B_0'' &= 3,722; & B_0' &= 3,344; \\ D_0'' &= 1,07 \cdot 10^{-4}; & D_0' &= 1,22 \cdot 10^{-4}; \\ \nu_{00} &= 222\,73,50. \end{aligned}$$

Eine erschöpfende Mitteilung über die CoH/CoD-Banden ist in Vorbereitung.

<sup>1</sup> E. HULTHÉN u. H. NEUHAUS, Phys. Rev. **102**, 1415 [1956].

<sup>2</sup> H. NEUHAUS, Z. Phys. **152**, 402 [1958].

<sup>3</sup> T. L. PORTER u. S. P. DAVIS, J. Opt. Soc. Amer. **53**, 338 [1963].

<sup>4</sup> A. HEIMER, Z. Phys. **104**, 448 [1937].

<sup>5</sup> E. HULTHÉN u. H. NEUHAUS, Arkiv Fysik **8**, 343 [1954].

## ESR-Untersuchungen an kurzlebigen Radikalen bei der Redoxpolymerisation einiger Monomeren

Von HANNS FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

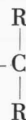
(Z. Naturforsch. 18 a, 1142–1143 [1963]; eingeg. am 12. September 1963)

Nach der kürzlich von DIXON und NORMAN<sup>1</sup> eingeführten Durchflußmethode wurden Elektronenspinresonanz (ESR)-Untersuchungen an einigen kurzlebigen freien Radikalen durchgeführt, die bei der Redox-Polymerisation der Monomeren Acrylsäure, Acrylsäuremethyl-, -äthyl- und -butylester, Acrylamid, Acrylnitril, Methacrylsäure, Vinylidenchlorid und Itaconsäure auftreten. Dazu wurden zwei saure wäßrige Lösungen von Wasserstoffperoxyd einerseits und Titan-(III)-chlorid andererseits, denen die Monomeren jeweils zugefügt waren, in ständigem Fluß vor dem Hohlraumresonator

eines ESR-Spektrometers gemischt und unmittelbar anschließend durch den Hohlraumresonator geleitet. Die infolge der Redox-Reaktion des Wasserstoffperoxyds mit Titan-(III)-chlorid und infolge der einsetzenden Polymerisation in den durchfließenden Lösungen beobachteten Radikale waren:

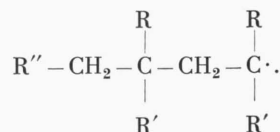
1. Hydroxylradikale,  $\text{HO}\cdot$

2. Monomerradikale vom Typ  $\text{HO}-\text{CH}_2-\text{C}\cdot$ . Sie ent-



stehen durch Anlagerung jeweils einer Monomermolekel an ein Hydroxylradikal.

3. Wachstumsradikale vom Typ



<sup>1</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119.

