

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 NEUHAUS¹ bzw. von NEUHAUS² an BiH- bzw. InH-Spektren untersucht worden. Eine neue Untersuchung der Hfs der HgH-Banden ist von PORTER und DAVIS³ 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 HEIMER⁴ untersucht worden. HEIMERS Bandenanalyse ergibt, daß in CoH ein Übergang zwischen den Elektronenzuständen vorliegen muß, die je einen ungewöhnlich hohen Ω -Wert, nämlich 4, besitzen. Auch die Δ -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 Immersionsgitterspektrographen⁵ 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 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.

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

² H. NEUHAUS, Z. Phys. **152**, 402 [1958].

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

⁴ A. HEIMER, Z. Phys. **104**, 448 [1937].

⁵ 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

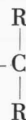
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1142–1143 [1963]; eingeg. am 12. September 1963)

Nach der kürzlich von DIXON und NORMAN¹ 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:

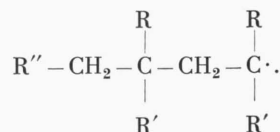
1. Hydroxylradikale, $\text{HO}\cdot$

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



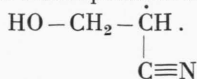
¹ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119.



Sie entstehen durch Anlagerung weiterer Monomereinheiten an die Monomerradikale.

Im allgemeinen waren die beobachteten Spektren Superpositionen der Spektren aller drei Radikaltypen. Durch Variation der Monomerenkonzentration gelang es jedoch, die relativen Anteile der einzelnen Radikaltypen in den Spektren zu steuern.

Als Beispiel für die erreichte Auflösung der Spektren zeigt die Abbildung das ESR-Spektrum des Acrylnitrilmonomerradikals



Die Aufspaltungsparameter der Protonen und des Stickstoffkerns dieses Radikals sind

$$A_N^{\text{CN}} = (3,53 \pm 0,05) \text{ Oe},$$

$$A_H^{\text{CH}_2} = (28,15 \pm 0,05) \text{ Oe}$$

und

$$A_H^{\text{CH}} = (20,10 \pm 0,08) \text{ Oe}.$$

Die Untersuchungen wurden mit einem Varian-

ESR-Spektrometer mit 100 kHz durchgeführt, die ESR-Spektren wurden mit Protonenresonanz vermessen. Der Durchsatz der Lösungen betrug 3,4 cm³/sec.

Eine ausführlichere Publikation der Ergebnisse und der experimentellen Einzelheiten ist in Vorbereitung.

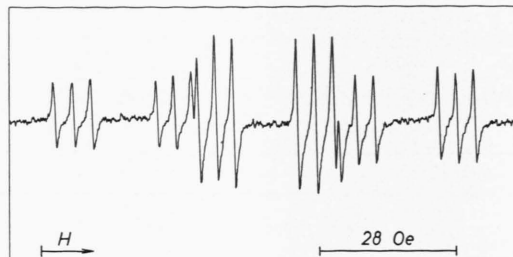


Abb. 1. ESR-Spektrum des Radikals $\text{HO}-\text{CH}_2-\underset{\text{CN}}{\underset{|}{\text{CH}}}$.

Zur Protonenrelaxation des Wassers

Von R. HAUSSER

I. Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforsch. **18 a**, 1143–1144 [1963]; eingeg. am 26. September 1963)

Die Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Protonen des Wassers wurde schon mehrmals im Temperaturbereich von 0–100 °C untersucht¹. Dabei zeigte sich ungefähre Übereinstimmung mit der BLOEMBERGENSchen Theorie², welche unter Benützung der STOKES-EINSTEIN-Beziehung und der DEBYE-Gleichung die Spin-Gitter-Relaxationszeit mit der Viskosität der Substanz verknüpft³. Die Meßwerte lagen zwar bei höheren Temperaturen stets niedriger als die Theorie angab, jedoch ermutigten die Abweichungen (etwa 20%) nicht zu einer wesentlich über eine qualitative Kritik der STOKES-EINSTEIN-Beziehung und der DEBYE-Gleichung hinausgehende Verfeinerung der Theorie.

Da wir vermuteten, daß die Unstimmigkeiten auch von der Anregung von Molekülrotationen und damit von magnetischen Momenten der Moleküle⁴ und deren relaxationszeitverkürzender Wechselwirkung mit den Protonen herrühren könnten, wurden Messungen an reinem Wasser bis 350 °C durchgeführt. Zur Probenherstellung wurde doppelt quartzdestilliertes Wasser durch Abpumpen sorgfältig entgast, dann 24 Stunden mit Reinststickstoff gesättigt, nochmals entgast und anschließend in Quarzröhrchen vakuumdestilliert. Wasser ist bei hohen Temperaturen sehr aggressiv und löst

große Mengen Glas, das sich deshalb als Behältermaterial verbietet; selbst Quarz ist unbeständig: die Proben trüben sich nach einiger Zeit merklich.

Die Meßergebnisse sind in Abbildung 1 zusammengestellt: Die Spin-Gitter-Relaxationszeit hat ein Maximum bei etwa 280 °C; dort ist also die mit steigender

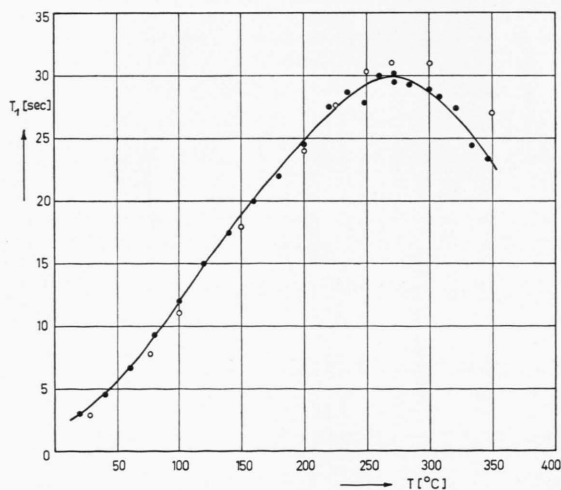


Abb. 1. Spin-Gitter-Relaxationszeit T_1 der Protonen des Wassers bei verschiedenen Temperaturen. ● Probendurchmesser 8 mm, ○ Probe mit großer Oberfläche.

¹ H. PFEIFFER, in: Hochfrequenzspektroskopie, Akademie-Verlag, Berlin 1961, S. 58, dort auch weitere Literatur.

² N. BLOEMBERGEN, E. M. PURCELL u. R. V. POUND, Phys. Rev. **73**, 679 [1948] und A. ABRAGAM, Principles of Nuclear Magnetism, Oxford 1961.

³ Vgl. z. B. G. LAUKIEN, in: FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XXXVIII, und A. LÖSCHE, Kerninduktion, VEB-Verlag der Wissenschaften, Berlin 1957.

⁴ Die Spin-Rotations-Wechselwirkung ist in Gasen seit langem bekannt², in Flüssigkeiten wurde sie kernmagnetisch von GUTOWSKY und Mitarbeitern an Freonen entdeckt und seitdem in einigen weiteren Fällen gefunden, vgl. dazu z. B. P. S. HUBBARD, Phys. Rev. **131**, 1155 [1963] und J. S. BLICHARSKI u. K. KRYNICKI, 11. Coll. Amp. 189 [1962].