

τ_h -Werte liegen vermutlich um einige Zehnerpotenzen darunter, wie in entsprechenden Untersuchungen an zweiwertigen paramagnetischen Ionen nachgewiesen wurde⁹. Um eine Kontrolle über die Zuverlässigkeit der τ_h -Werte der Aluminiumchloridproben zu erhalten, wurde die Frequenzabhängigkeit untersucht. Die Messungen wurden bei 16 MHz und 24 MHz vorgenommen. Setzt man die Differenz der Relaxationsraten gleich d_{16} bzw. d_{24} , so ergibt sich in Übereinstimmung mit dem Experiment das Verhältnis $d_{16} : d_{24} = 1 : 2,25$. Damit ist gezeigt, daß die von SHOOLERY und ALDER¹⁰ gegebene Abschätzung von $\tau_h = 8$ ms für die Protonenhaltzeit in der Hydrathülle der Aluminiumionen einen um mindestens zwei Größenordnungen zu hohen Wert geliefert hat.

Bei den bisherigen Betrachtungen wurde der Einfluß der in den Lösungen vorhandenen Anionen vernachlässigt. Die hier angeführten Untersuchungsergebnisse erstrecken sich lediglich auf Chloride. Von den Chlorionen ist aber bezüglich der $1/T_1$ -Rate kaum ein Einfluß zu erwarten, da die Chlorionen gerade auf der Grenze zwischen strukturbildenden und strukturbrechenden Elektrolyten¹¹ liegen; dies steht auch in Übereinstimmung mit den T_1 -Messungen von HERTZ an wäßrigen Lösungen des Kaliumchlorids. — Der Einfluß der

Anionen könnte sich jedoch beim chemischen Austausch auswirken, indem eine zusätzliche Verschiebung der Protonenresonanz im Nahbereich c der Chlorionen auftritt. Da die mittlere Verweilzeit der Protonen an den Chlorionen in der Größenordnung der Verweilzeit der Wassermoleküle in den Gleichgewichtslagen der Wasserstruktur liegt, kann der Einfluß der Anionen dadurch berücksichtigt werden, daß man für $\delta\omega$ an Stelle von

$$\omega_a - \omega_b \text{ die Größe } \frac{p_a}{p_a + p_c} \omega_a + \frac{p_c}{p_a + p_c} \omega_c - \omega_b \text{ einsetzt.}$$

In der Regel wird angenommen, daß sich die chemischen Verschiebungen an den Kationen und Anionen additiv zusammensetzen; eine gesicherte Aufteilung auf die Einzelbeiträge von Kationen bzw. Anionen liegt aber z. Z. noch nicht vor. Nimmt man Kaliumchloridlösung als Bezugssubstanz, indem die Anteile der Kalium- und Chlorionen aus naheliegenden Gründen gleichgesetzt werden, so ergibt¹² sich für die chemische Verschiebung pro Mol Chlorionen $\delta_{\text{mol}}^c = -4,4 \cdot 10^{-8}$. In Spalte 9 der Tabelle sind die unter Benutzung dieses Wertes korrigierten τ_h -Werte angeführt.

Herrn Prof. Dr. habil. H. PFEIFER möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

⁹ Vgl. z. B. H. PFEIFER, Z. Naturforschg. **17 a**, 279 [1962].

¹⁰ J. N. SHOOLERY u. B. J. ALDER, J. Chem. Phys. **23**, 805 [1955].

¹¹ O. J. SAMOILLOW, Die Struktur wäßriger Elektrolytlösungen und die Hydratation von Ionen (Übersetzung a. d. Russ.), B. G. Teubner, Leipzig 1961.

¹² H. G. HERTZ u. W. SPALTHOFF, Z. Elektrochem. **63**, 1096 [1959].

Elektron-Spin-Resonanz des Hexa-m-phenylen-Radikal-Anions

Von PETER H. H. FISCHER * und KARL H. HAUSSER

Max-Planck-Institut für Medizinische Forschung,
Institut für Chemie, Heidelberg

und HEINZ A. STAAB

Organisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg

(Z. Naturforschg. **19 a**, 816—818 [1964]; eingegangen am 25. April 1964)

We have measured the ESR and optical absorption spectra of the hexa-m-phenylene radical-anion. The well resolved narrowline ESR-spectrum can be interpreted in terms of 3 coupling constants, whose values are $a_1 = 1.69$ Gauss (with 12 protons), $a_2 = 0.30$ Gauss and $a_3 = 0.15$ Gauss (with 6 protons each). It shows that the unpaired electron is in a completely delocalized orbital.

Die Radikal-Ionen zahlreicher aromatischer Kohlenwasserstoffe sind im letzten Jahrzehnt von verschiedenen Autoren untersucht worden¹. Das kürzlich von STAAB und BINNIG² synthetisierte Hexa-m-phenylen (HMP), Abb. 1, stellt einen interessanten neuen Typ cyclischer Polyphenyle dar. Man kann sich diese Verbindung ge-

wissermaßen aus zwei m-Terphenyl-Molekülen aufgebaut denken, deren negative Ionen in einer vorangegangenen Arbeit untersucht worden waren³. Ein auffallender Unterschied zum m-Terphenyl besteht in der hohen Symmetrie (wahrscheinlich D_{6h}) des HMP. Diese hat

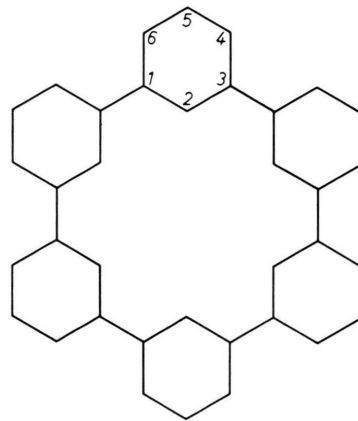


Abb. 1. Struktur des Hexa-m-phenylen (HMP⁻).

* National Research Council postdoctoral fellow.

¹ D. INGRAM, Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance, Butterworth, London 1958.

² H. A. STAAB u. F. BINNIG, Tetrahedron Letters **7**, 319 [1964].

³ K. H. HAUSSER, L. MONGINI u. R. VAN STEENWINKEL, Z. Naturforschg. **19 a**, 777 [1964].



zur Folge, daß bei Delokalisation der Molekülbahn des ungepaarten Elektrons über das ganze Molekül trotz der doppelten Größe desselben beim Radikal-Anion HMP^- nur maximal 637 Hyperfeinstrukturkomponenten zu erwarten sind gegenüber 900 beim m-Terphenyl-Anion. Bei guter Auflösung sollte sich aus dem ESR-Spektrum eindeutig schließen lassen, ob eine solche vollständige Delokalisation beim HMP^- ebenso vorliegt wie beim m-Terphenyl-Anion. Wir haben daher das ESR-Spektrum und das optische Absorptionsspektrum des HMP^- untersucht.

Experimentelles

Die ESR-Spektren wurden mit dem Varian-Spektrometer V-4500 gemessen, die Absorptionsspektren mit dem Cary Modell 14. Die negativen Ionen wurden in Dimethoxyäthan sowohl mit Na als auch mit K hergestellt, wobei keine Unterschiede in den gemessenen Spektren auftraten. Es gelang nicht, positive Ionen durch Oxydation mit konzentrierter Schwefelsäure herzustellen; ebenso scheiterte der Versuch der Darstellung sowohl negativer als auch positiver Ionen auf elektrochemischem Wege.

Ergebnisse und Diskussion

Das ESR-Spektrum des HMP^- zeigt Abb. 2. Der g-Faktor wurde mittels Protonenresonanz zu $2,0028 \pm 0,0001$ bestimmt. Das Intensitätsverhältnis der 9 Gruppen in Abb. 2 stimmt mit dem bei Kopplung mit 12 äquivalenten Protonen zu erwartenden überein. Bei höherer Verstärkung und Modulation sind 11 Gruppen im richtigen Intensitätsverhältnis deutlich zu erkennen und die beiden äußersten angedeutet. Innerhalb der

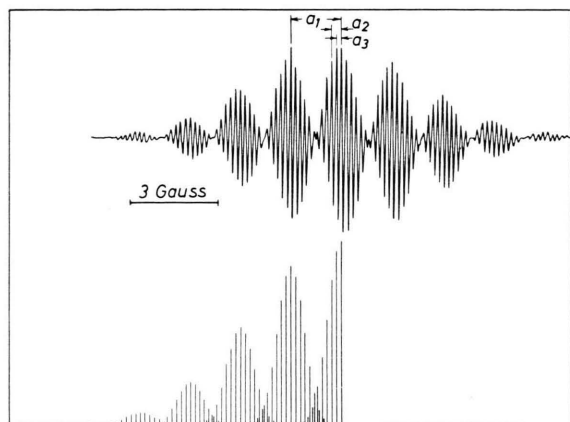


Abb. 2. ESR-Spektrum des HMP^- in Dimethoxyäthan zusammen mit theoretisch rekonstruiertem Spektrum.

Gruppen entspricht das Intensitätsverhältnis der einzelnen Hyperfeinstrukturkomponenten der Kopplung mit zwei Gruppen von je 6 äquivalenten Protonen, wobei sich die beiden Kopplungskonstanten wie 2 : 1 verhalten. Das auf dieser Basis mit den Kopplungskon-

stanten $a_1 = 1,69$ Gauss (mit 12 Protonen) sowie $a = 0,30$ Gauss und $a_3 = 0,15$ Gauss (mit je 6 Protonen) berechnete Spektrum ist ebenfalls in Abb. 2 zum Vergleich aufgetragen; die gute Übereinstimmung bestätigt die Richtigkeit dieser Interpretation.

Die aus den experimentellen Kopplungskonstanten nach der Beziehung $a_i = Q \varrho_i$ mit $Q = -23,7$ Gauss erhaltenen Spindichten sind zusammen mit den berechneten HÜCKEL-Spindichten in Tab. 1 zusammengestellt.

Stellung in Abb. 1	ϱ_i , theoret. mit $\beta'=1$ mit $\beta'=0,9$		ϱ_i , exper. mit $Q = -23,7$
1, 3	0,0230	0,0246	—
2	0	0	-0,0063
4, 6	0,0603	0,0588	+0,0713
5	0	0	-0,0127

Tab. 1.

Die Austauschintegrale innerhalb der einzelnen Ringe wurden $\beta=1$ gesetzt, während für das Austauschintegral zwischen den benachbarten C-Atomen von verschiedenen Phenylenringen $\beta'=1,0$ und $\beta'=0,9$ ausprobiert wurde. Es zeigte sich jedoch, daß ein kleinerer Wert als $\beta'=1,0$ nicht zu einer besseren Übereinstimmung mit dem Experiment führt.

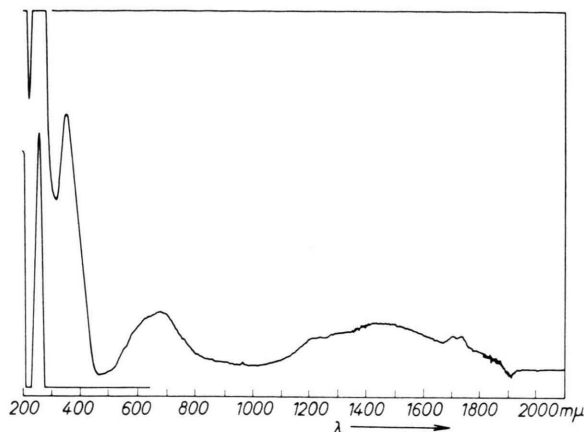
Ebenso wie beim m-Terphenyl-Anion³ werden die HÜCKEL-Spindichten in Stellung 2 und 5 gleich Null. In Übereinstimmung damit wurden für die beiden Gruppen von je 6 äquivalenten Protonen relativ kleine Kopplungskonstanten gefunden. Wir haben die größere von beiden der Stellung 5 zugeordnet, weil diese der größeren HÜCKEL-Spindichte in Stellung 4 benachbart ist. Ferner vermuten wir auf Grund des Verschwindens der HÜCKEL-Spindichten und auf Grund der absoluten Größe aller Kopplungskonstanten negative Spindichten in Stellung 2 und 5. Obwohl Vorzeichen und Zuordnung der Spindichten in Stellung 2 und 5 nicht direkt aus unseren Experimenten folgen, erscheinen uns obige Annahmen gerechtfertigt.

Zum Unterschied von dem UV-Spektrum des neutralen HMP^2 erstreckt sich die Absorption der grünen Lösung des HMP^- bis weit ins Ultrarote, Abb. 3. Zusätzliche Absorptionsbanden bei 354, 653 und bei etwa 1465 m μ zeigen die Existenz mehrerer angeregter Zustände niedriger Energie, wobei besonders die vergleichsweise hohe Intensität der ultraroten Absorptionsbande auffällt.

Beim Arbeiten mit überschüssigem Alkali bildet sich eine tiefblaue Lösung, die nur ein schwächeres, schlecht aufgelöstes ESR-Signal ergibt. Diese Lösung enthält offenbar neben kleineren Konzentrationen des HMP^- überwiegend das zweifach negative Ion HMP^{2-} .

Zwei Ergebnisse dieser Untersuchungen erscheinen uns besonders erwähnenswert:

1. Das ESR-Spektrum beweist eindeutig die vollständige Delokalisation des ungepaarten Elektrons über das gesamte Molekül. Wegen der symmetrischen Lage der Energieniveaus der HÜCKEL-Molekülbahnen gerade alternierender Kohlenwasserstoffe gilt diese Aussage ebenso für die höchste besetzte wie für die tiefste

Abb. 3. Optisches Spektrum des HMP⁻ in Dimethoxyäthan.

⁴ M. C. TOWNSEND u. S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. **32**, 307 [1960]. — J. R. BOLTON u. A. CARRINGTON, Mol. Phys. **4**, 271 [1961].

Verbotene Elektronenbeugungsreflexe von CdS

Von P. GOODMAN

Division of Chemical Physics, Commonwealth Scientific and Industrial Research Organization, Melbourne, Australien

und G. LEHMPFUHL

Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft,
Berlin-Dahlem *

(Z. Naturforsch. **19 a**, 818–820 [1964]; eingegangen am 2. Mai 1964)

COWLEY und MOODIE¹ und später in weiteren Diskussionen auch MIYAKE, TAKAGI und FUJIMOTO^{2,3} haben gezeigt, daß die Intensität der durch den Strukturfaktor verbotenen Elektronenbeugungsreflexe, die durch Umwegenregung auftreten können, verschwindet, wenn die Einstrahlungsrichtung parallel zu einer Hauptkristallachse (Schraubenachse bzw. Normale einer Gleitspiegelebene) ist. In dieser Mitteilung geben wir Ergebnisse einer Untersuchung der (000*l*)-Reflexe für ungerades *l* von hexagonalem CdS.

Unsere Kristalle haben Wurtzit-Struktur. Es sind planparallele Platten, bei denen die *a*₁-Achse [10 $\bar{1}$ 0] und die *c*-Achse in einer zur Oberfläche parallelen Ebene liegen. Wenn der Primärstrahl mit der *a*₂-Achse [01 $\bar{1}$ 0] der hexagonalen Elementarzelle zusammenfällt, so ist die von COWLEY und MOODIE¹ geforderte Bedingung für das Verschwinden der verbotenen Reflexe erfüllt: Alle Atome der geeignet gewählten Elementarzelle liegen in einer Ebene senkrecht zum Strahl. In dieser Orientierung wurde ein CdS-Einkristall von ca. 700–900 Å

unbesetzte Molekülbahn des neutralen HMP. Dieses Ergebnis ist insofern bemerkenswert, als es in einem gewissen Gegensatz zu den optischen und kernmagnetischen Meßresultaten² steht.

2. Eine Berechnung nach HÜCKEL ergab, daß die höchste besetzte Molekülbahn des HMP ebenso wie die niedrigste unbesetzte, in der sich beim HMP⁻ das ungepaarte Elektron befindet, nicht entartet sind. In Übereinstimmung damit erhielten wir ein gut aufgelöstes ESR-Spektrum mit schmalen Hyperfeinstrukturkomponenten mit einer Linienbreite $\Delta\nu$ von etwa 65 Milli-Gauss. Dadurch unterscheidet sich das HMP⁻ von dem in der Struktur ähnlichen Coronen⁴ mit der gleichen Symmetrie *D*_{3h}, bei dem die entsprechenden Molekülbahnen entartet sind. Die Aufhebung dieser Entartung durch den JAHN–TELLER-Effekt ergibt zwei eng benachbarte Energie-Niveaus, die eine zusätzliche Relaxation verursachen und infolgedessen zu sehr breiten ESR-Absorptionslinien führen.

Dicke im konvergenten Bündel mit dem Siemens Elmiskop I (GOODMAN und LEHMPFUHL⁴) untersucht. Abb. 1 zeigt eine Beugungsaufnahme im konvergenten Bündel⁵, bei der die *a*₂-Achse im Primärstrahlkegel liegt. (Das Kreuz markiert die ungefähre Lage dieser

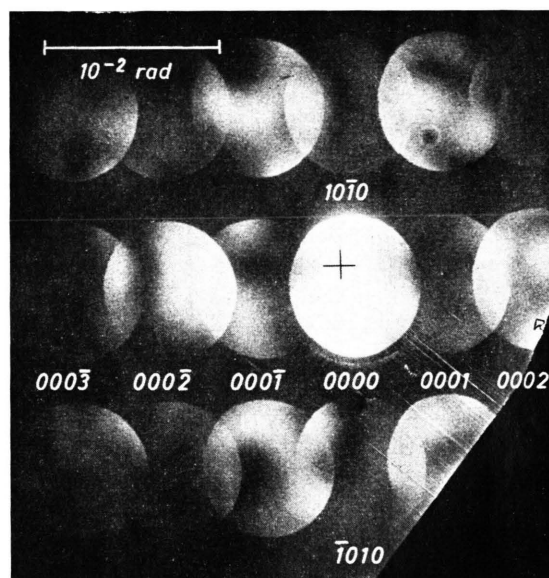


Abb. 1.

* Abt. Prof. Dr. K. MOLIÈRE.

¹ J. M. COWLEY u. A. F. MOODIE, Acta Cryst. **12**, 360 [1959].

² S. MIYAKE, S. TAKAGI u. F. FUJIMOTO, Acta Cryst. **13**, 360 [1960].

³ J. M. COWLEY, A. F. MOODIE, S. MIYAKE, S. TAKAGI u. F. FUJIMOTO, Acta Cryst. **14**, 87 [1961].

⁴ P. GOODMAN u. G. LEHMPFUHL, diese Arbeit wird wahrscheinlich in der Z. Naturforsch. 1964 veröffentlicht.

⁵ Beschleunigungsspannung der Elektronen 100 kV.