

$h\nu_{CT}$ linear korreliert⁶, so daß $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ und $h\nu_{CT}$ (oder $\tilde{\nu}_{CT}$) ebenfalls linear zusammenhängen, wie am Beispiel der CT-Komplexe mit JCl und Tetracyanäthylen als Elektronenacceptoren gezeigt wird (Abb. 2)⁸. Von BRIGLEB⁸ wurde bereits vor einiger Zeit auf die gleiche Basizitätsabstufung hingewiesen, die sich aus der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{XH}$ in Wasserstoffbrückenkomplexen einerseits und der freien Enthalpie ΔG der CT-Komplexe mit J_2 andererseits für die Protonenacceptoren bzw. Elektronendonatoren ergeben, doch wurde dabei die Ionisierungsenergie I nicht mit in Betracht gezogen.

Dieser gefundene lineare Zusammenhang zwischen $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$, I und $h\nu_{CT}$ bringt zum Ausdruck, daß bei den Polymethylbenzolen sowohl die Tendenz zum intermolekularen Elektronenübergang als auch die Protonenacceptorstärke durch die Größe I charakterisiert werden können.

Die Ionisationsenergie I kann innerhalb derartiger Serien, wie sie die Polymethylbenzole darstellen, durch die relativ einfache Messung der Wellenzahlverschie-

bung $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ bei Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol bestimmt werden.

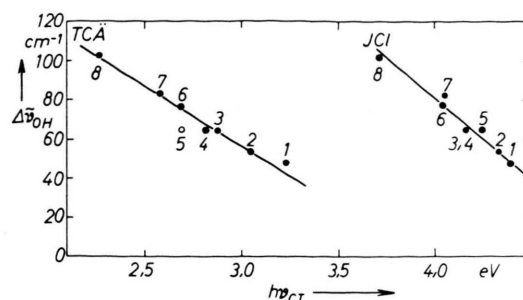


Abb. 2. Zusammenhang zwischen CT-Energie $h\nu_{CT}$ der CT-Komplexe mit Tetracyanäthylen (TCA) bzw. JCl als Elektronenacceptor und der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ bei Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol für Benzol und seine Methylderivate. Numerierung wie in Tab. 1.

⁶ Bei streng theoretischer Ableitung ergibt sich ein nicht-linearer Zusammenhang, doch ist bei $I > 7,5$ eV eine lineare Näherung erlaubt⁷.

⁷ G. BRIGLEB, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

⁸ Werte aus G. BRIGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961.

Wasserstoffbrückenbildungstendenz, Redoxpotential und Elektronenacceptorstärke des p-Benzochinons und seiner Methylderivate

Von H. FRITZSCHE

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Z. Naturforschg. **19 a**, 1133—1134 [1964]; eingegangen am 29. Juni 1964)

Auf der Suche nach Molekülkonstanten, die bei Serien von Protonenacceptoren als Maßzahl für die Wasserstoffbrückenbildungstendenz dienen können, wurde bei Benzol und seinen Methylderivaten die Ionisierungsenergie als dafür geeignet aufgefunden¹. Von p-Benzochinon und seinen Methylderivaten ist bekannt, daß sie elektrochemisch reversible Redoxsysteme ausbilden. Für die Größe des Redoxpotentials ist zu erwarten, daß sie — wie auch die Wasserstoffbrückenbildungstendenz — von der Elektronendichte an den Chinonsauerstoffen abhängt.

Wie allgemein gezeigt werden konnte, ist in Serien gleicher Protonenacceptorgruppierung die Verwendung von $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ (Wellenzahlverschiebung der OH-Valenzschwingung des Protonendonators Phenol bei Ausbildung von Wasserstoffbrückenkomplexen) als ungefähres Maß für die Wasserstoffbrückenbildungsenergie mög-

lich^{2,3}. Bei den Phenol-Chinon-Komplexen ist die breite OH-Bande asymmetrisch, was als Superposition zweier symmetrischer Komponenten interpretiert werden konnte⁴. Dadurch treten zwei $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ -Werte auf, nämlich $\Delta\tilde{\nu}_a$ (Komponente bei niederen Wellenzahlen) und $\Delta\tilde{\nu}_i$ (Komponente bei höheren Wellenzahlen). Nur bei Durochinon (2,3,5,6-Tetramethyl-p-benzochinon) ist die breite OH-Bande symmetrisch, wobei die gemessene Wellenzahlverschiebung sich gut in die $\Delta\tilde{\nu}_i$ -Werte der übrigen Phenol-Chinon-Komplexe einfügt⁵.

An Stelle des Redoxpotentials der Chinone wird das adäquate polarographische Halbstufenpotential (HSP) $\pi_{1/2}$ (bezogen auf NCE; 40 Vol.-Proz. Isopropanol/60 Vol.-Proz. H_2O , Phosphatpuffer pH 7, $8 \cdot 10^{-2}$ M) verwendet⁶.

Das HSP $\pi_{1/2}$ ist sowohl mit $\Delta\tilde{\nu}_a$ als auch mit $\Delta\tilde{\nu}_i$ annähernd linear verknüpft, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Das ist für die Diskussion der Ursache für das Auftreten zweier Komponenten a und i der breiten OH-Bande sehr wesentlich. Es muß angenommen werden, daß beiden Komponenten Wasserstoffbrückenordnungen zugrunde liegen, deren jeweilige Stärke durch die Elektronendichte am Chinonsauerstoff gegeben ist.

Bekanntlich dienen p-Benzochinon und seine Derivate auch als Elektronenacceptoren in „charge transfer“ (CT)-Komplexen⁷. Die Elektronenacceptorstärke sollte

¹ H. FRITZSCHE, Z. Naturforschg. **19 a**, 1132 [1964]; vorangehende Mitteilung.

² H. FRITZSCHE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

³ T. GRAMSTAD, Acta Chem. Scand. **15**, 1337 [1961].

⁴ H. FRITZSCHE, Spectrochim. Acta, im Druck. — H. DUNKEN u. H. FRITZSCHE, Z. Chem. **1**, 127 [1961]; **1**, 249 [1961].

⁵ H. FRITZSCHE, Z. Physik. Chem. NF, im Druck.

⁶ H. BERG, Habilitations-Schrift Jena 1960 und ergänzende Messungen.

⁷ G. BRIGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961.



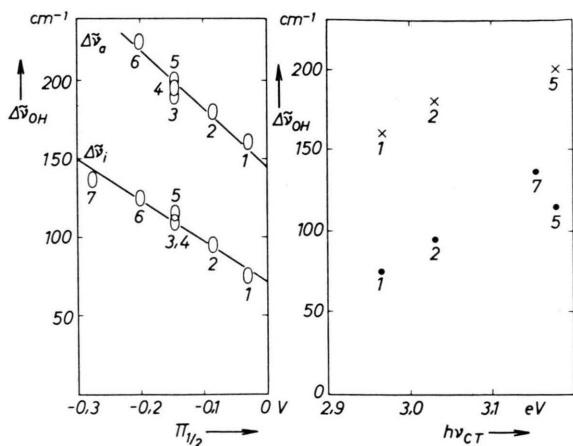


Abb. 1. Zusammenhang zwischen dem polarographischen Halbstenpotential $\pi_{1/2}$ des p-Benzochinons sowie seiner Methylderivate und den Wellenzahlverschiebungen $\Delta\bar{\nu}_i$ bzw. $\Delta\bar{\nu}_a$ bei Bildung der entsprechenden Wasserstoffbrückenkomplexe mit Phenol. — 1=p-Benzochinon, 2=Methyl-p-benzochinon, 3=2,3-Dimethyl-p-benzochinon, 4=2,5-Dimethyl-p-benzochinon, 5=2,6-Dimethyl-p-benzochinon, 6=Trimethyl-p-benzochinon, 7=Durochinon.

Abb. 2. Zusammenhang zwischen der CT-Energie $h\nu_{CT}$ der Hexamethylbenzol-Komplexe des p-Benzochinons sowie seiner Methylderivate und den Wellenzahlverschiebungen $\Delta\bar{\nu}_i$ (●●●) bzw. $\Delta\bar{\nu}_a$ (×××) bei Bildung der entsprechenden Wasserstoffbrückenkomplexe mit Phenol. — Numerierung wie in Abb. 1.

mit zunehmender Methylsubstitution des p-Benzochinons abnehmen. Leider sind bisher von den 7 Verbindungen nur die CT-Energien $h\nu_{CT}$ von 4 Komplexen (mit Hexamethylbenzol als Elektronendonator) bestimmt worden⁸, woraus noch nicht auf einen einfachen Zusammenhang geschlossen werden kann (Abb. 2). Für CT-Komplexe derartiger Serien gilt nach HAMMOND⁹ die Beziehung

$$h\nu_{CT} = I_D - E_A + \text{const.},$$

(I_D = Ionisierungsenergie des Elektronendonators; E_A = Elektronenaffinität der Elektronenacceptoren). I_D ist innerhalb der Serie Hexamethylbenzol/Methyl-p-benzochinone konstant, so daß die CT-Energie $h\nu_{CT}$ als relatives Maß für E_A dienen kann¹⁰. Ein unabhängiges Maß für E_A sollte andererseits das HSP $\pi_{1/2}$ darstellen⁹

Es müßte deshalb überprüft werden, ob tatsächlich die CT-Energie für den Komplex mit 2,6-Dimethyl-p-benzochinon höher liegt als für den mit Durochinon. Theoretisch und nach Lage der Halbstenpotentiale wäre die umgekehrte Abstufung zu erwarten.

Herrn Dr. H. BERG danke ich für die Mitteilung der polarographischen Halbstenpotentiale.

⁸ R. FOSTER, D. L. HAMMICK u. J. L. PLACITO, J. Chem. Soc. **1956**, 3881.

⁹ P. R. HAMMOND, J. Chem. Soc. **1964**, 471.

¹⁰ G. BRIGLEB, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

Das Mikrowellenrotationsspektrum des Bleimonosulfids

Von J. HOEFT

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. **19** a, 1134—1136 [1964]; eingegangen am 23. Juli 1964)

Am Anfang der Mikrowellenspektroskopie stand die Untersuchung einfacher polarer permanenter Gase. Durch die Einführung heizbarer Absorptionzellen, in denen feste Substanzen verdampft werden können, wurde der Anwendungsbereich der Mikrowellenspektroskopie wesentlich erweitert. In den vergangenen Jahren

sind vorwiegend mit dieser Technik die Alkalihalogenide¹⁻⁸, die Thallium(I)-Halogenide⁹⁻¹³, Indium(I)-^{13, 14} und Gallium(I)-Halogenide¹³, Aluminium-Monofluorid¹⁵ und Bariumoxid¹⁶ untersucht worden. In einigen der zitierten Arbeiten wurden Molekularstrahlapparaturen benutzt (z. B. ^{1, 7, 16}). Die aufgezählten Substanzen gehören nach dem Periodischen System der Elemente zu den (I/VII)- und (III/VII)-Verbindungen, in einem Falle zu den (II/VI)-Verbindungen. Es waren offensichtlich technologische Schwierigkeiten, die die Untersuchung weiterer Molekelklassen in der Hochtemperaturspektroskopie bisher unmöglich machten. Mit Hilfe einer neuen Absorptionzelle gelang es, das

¹ C. A. LEE, B. P. FABRICAND, R. O. CARLSON u. I. I. RABI, Phys. Rev. **91**, 1395 (1953). — B. P. FABRICAND, R. O. CARLSON, C. A. LEE u. I. I. RABI, Phys. Rev. **91**, 1403 [1953].

² A. HONIG, M. MANDEL, M. L. STITCH u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **93**, 953 A [1954]; **96**, 629 [1954].

³ G. W. GREEN u. H. LEW, Canad. J. Phys. **38**, 482 [1960].

⁴ J. R. RUSK u. W. GORDY, Phys. Rev. **127**, 817 [1962].

⁵ R. K. BAUER u. H. LEW, Canad. J. Phys. **41**, 1461 [1963].

⁶ P. L. CLOUSER u. W. GORDY, Bull. Amer. Phys. Soc. **8**, 326 [1963]; Phys. Rev. **134**, 863 [1964].

⁷ L. WHARTON, W. KLEMPERER, L. P. GOLD, R. STRAUCH, J. J. GALLAGHER u. V. E. DEER, J. Chem. Phys. **38**, 1203 [1963].

⁸ D. R. LIDE, JR., P. CAHIL u. L. P. GOLD, J. Chem. Phys. **40**, 156 [1964].

⁹ M. L. STITCH, A. HONIG u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **86**, 607 [1952].

¹⁰ M. MANDEL u. A. H. BARRETT, Phys. Rev. **98**, 1159 [1955].

¹¹ H. HAPP, Z. Phys. **147**, 567 [1957].

¹² H. G. FITZKY, Z. Phys. **151**, 351 [1958].

¹³ A. H. BARRETT u. M. MANDEL, Phys. Rev. **99**, 666 [1955]; **109**, 1572 [1958].

¹⁴ J. HOEFT, Z. Phys. **163**, 262 [1961].

¹⁵ D. R. LIDE, JR., J. Chem. Phys. **38**, 2037 [1963].

¹⁶ L. WHARTON u. W. KLEMPERER, J. Chem. Phys. **38**, 2705 [1963].