

auf den weit unter der Nachweisbarkeitsgrenze liegenden Amplitudenkontrast

$$\frac{\Delta j}{j} (\text{Am}) \approx \frac{\Delta x}{x_K} = 10^{-3}.$$

Die im betrachteten Fall mehr als 20-fache Verstärkung durch Phasenkontrast bildet also die relativen Dichteschwankungen $\Delta x/x$ von 3,6% mit einem Kontrast von 78% des Amplitudenkontrastes der ganzen Folie ($x/x_K = 3 \cdot 10^{-2}$) ab!

(Zur Bedeutung der Bezeichnungen Phasenkontrast und Amplitudenkontrast siehe LENZ¹⁰.)

Von RUSKA (briefl. Mitt.) beobachtete kleine Verschiebungen der „Granula“ beim Durchfokussieren sind durch die von Δz abhängige Zuordnung der statistischen Schwankungen zu den Auswahlbereichen $\Delta^2 \pi/4$ erklärlich. Das von VAN DORSTEN (Vortrag Bonn,

¹⁰ F. LENZ, 4. Intern. Kongr. Elektronenmikroskopie, Berlin 1958, Verh. Bd. 1, S. 306, Springer 1960.

9. 11. 64) berichtete Verschwinden und Neuentstehen solcher Granula kann außer durch Fokusverschiebungen und örtliche, zeitlich schwankende Aufladungen auch durch Platzwechselvorgänge, die die statistische Dichteverteilung örtlich verändern, gedeutet werden.

Wie schon oben angedeutet, ist (5) eine nur für große $|\Delta z|$ gültige Näherung. Für kleine $|\Delta z|$, d. h. große Aperturen $\Delta/\Delta z$ verkürzt sich der optische Weg des gebeugten Strahls durch die öffnungsfehlerbedingte Wellenaberration nennenswert, so daß die Fläche des hervorgehobenen Bereichs für $|\Delta z| \rightarrow 0$ einem endlichen Wert zustrebt⁶. Außerdem verliert die Überlegung von LENZ und SCHEFFELS² natürlich ihren Sinn, wenn $\Delta/\Delta z$ größer als die durch eine materielle Blende begrenzte Objektivapertur wird. Deshalb nimmt der Phasenkontrast, wie auf Abb. 8 in¹ ersichtlich, für kleine Defokussierungen mit dieser ab.

Ich danke Herrn Prof. Dr. F. LENZ, Tübingen, für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.

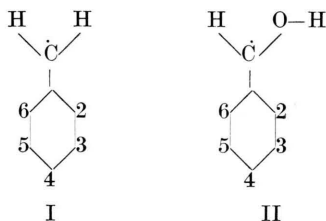
ESR-Spektren des Benzyl- und des α -Hydroxybenzylradikals

HANNS FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt

(Z. Naturforsch. **20 a**, 488–489 [1965]; eingegangen am 20. Februar 1965)

Hochaufgelöste Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektren des Benzylradikals (I) sind kürzlich von DIXON und NORMAN¹ während der Reaktion von Toluol mit Hydroxylradikalen beobachtet worden. Wir haben dieses Radikal und sein Derivat, das α -Hydroxybenzylradikal (II), bei der Reaktion von Hydroxylradikalen mit Phenyllessigsäure bzw. Benzylalkohol erhalten. Dabei wurden einige Besonderheiten der Radikalreaktionen und der ESR-Spektren von I und II festgestellt.



Die Untersuchungen wurden mit der von DIXON und NORMAN² und auch von uns³ bereits früher ausführlich beschriebenen Durchflußtechnik durchgeführt.

Bei der Reaktion von Phenyllessigsäure ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{COOH}$) in 10^{-1} -mol. wäßriger Lösung mit Hydroxylradikalen werden ESR-Spektren beobachtet, deren Struktur von der Konzentration der Schwefelsäure in den Lösungen abhängt. Bei niedriger Säurekonzentration

($c < 10^{-2}$ Mol/l) zeigen die Spektren eine Gesamtausdehnung von 75 Oe und besitzen neben kleineren, nicht völlig aufgelösten Aufspaltungen eine Dublettaufspaltung von $a_D = (34 \pm 1)$ Oe. Sie sind deshalb mit großer Wahrscheinlichkeit auf Radikale vom Cyclohexadienyltyp zurückzuführen, die durch Anlagerung von Hydroxylradikalen an die Benzolringe der Phenyllessigsäuremolekeln entstehen. Bei höherer Säurekonzentration verschwinden die Spektren mit der Dublettstruktur. Es erscheint das in Abb. 1 wieder gegebene Spektrum, das nach seiner Linienstruktur dem Benzylradikal (I) zugeordnet werden muß.

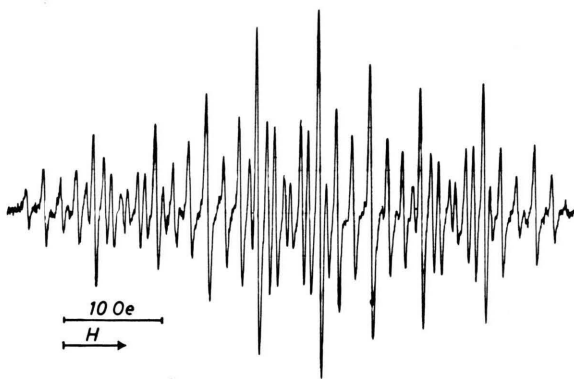


Abb. 1. ESR-Spektrum des Benzylradikals.

Aus der Analyse dieses Spektrums ergeben sich die in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparameter.

Bei der Reaktion von Benzylalkohol ($\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2\text{OH}$) mit Hydroxylradikalen treten bei niedriger Säurekonzentration ebenfalls Radikale vom Cyclohexadienyltyp

¹ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1964**, 4857.

² W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119.

³ H. FISCHER, Z. Naturforsch. **19 a**, 866 [1964].



auf. Bei hohen Säurekonzentrationen werden sie durch α -Hydroxybenzylradikale (II) ersetzt, deren Spektrum für $c_{H_2SO_4} = 0,5$ Mol/l in Abb. 2 angegeben ist. Die Aufspaltungsparameter dieses Radikals sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

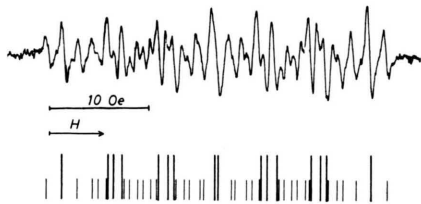


Abb. 2. ESR-Spektrum des α -Hydroxybenzylradikals und Diagramm der Linienlagen.

Ist die Säurekonzentration etwas geringer als angegeben, so enthält das Spektrum des α -Hydroxybenzylradikals weiter eine charakteristische kleine Dublett-aufspaltung von maximal 0,47 Oe, die vom p_H -Wert der Lösungen abhängt. Sie verschwindet oberhalb $c = 0,3$ Mol/l und ist deshalb in Abb. 2 nicht mehr sichtbar.

Insgesamt geht aus den Beobachtungen hervor, daß die Reaktionen von Hydroxylradikalen mit Phenylelessigsäure bzw. Benzylalkohol je nach dem p_H -Wert der Lösung verschieden verlaufen. In stark sauren Medien erfolgt der Angriff an den Seitengruppen, es entstehen die Radikale I und II; in schwach sauren Medien erfolgt er am aromatischen Ring der Verbindungen, es entstehen Radikale vom Cyclohexadienyltyp.

Die in Tab. 1 angegebenen Aufspaltungsparameter von I und II liefern weiterhin folgende Aussagen: Die

	Benzylradikal (I)		α -Hydroxybenzylradikal (II)
	diese Arbeit	DIXON u. NORMAN ¹	
a_a	16,40	16,4	15,17
a_2	5,17	5,1	4,62
a_3	1,77	1,6	1,63
a_4	6,19	6,3	5,88
a_5	1,77	1,6	1,63
a_6	5,17	5,1	5,17
a_{OH}	—	—	max. 0,47

Tab. 1. Aufspaltungsparameter (in Oe, Fehler $< 0,1$ Oe).

Werte des Benzylradikals (I) stimmen gut mit den von DIXON und NORMAN¹ beobachteten Aufspaltungen überein und stützen somit von diesen Autoren zur Spindichteverteilung aufgestellte Folgerungen. Beim α -Hydroxybenzylradikal sind die beiden ortho-Protonen inäquivalent, wie es nach den Befunden von STEINBERGER und FRAENKEL⁴ an den elektronisch ähnlich aufgebauten Radikationen von Benzaldehyd, Acetophenon und Triphenylacetophenon auch erwartet wird. Das Radikal II besitzt weiterhin eine kleine p_H -abhängige Dublett-aufspaltung, die dem Hydroxylproton zugeordnet wird, und verhält sich damit analog dem Radikal $\cdot CH_2OH$, für das ein p_H -abhängiger Austausch des Hydroxylprotons bereits früher beschrieben wurde⁵. Schließlich zeigt der Vergleich der Aufspaltungsparameter von I und II, daß die Einführung einer Hydroxygruppe in α -Stellung die Spindichte im 7-Elektronen- π -System des Kohlenstoffgerüsts um etwa 5–10% verringert und diese Beobachtung stimmt ebenfalls mit früher angegebenen Werten zum induktiven und mesomeren Effekt der Hydroxylgruppe überein⁶.

⁴ N. STEINBERGER u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **40**, 723 [1964].

⁵ H. FISCHER, Mol. Phys., im Druck.

⁶ H. FISCHER, Z. Naturforschg. **20 a**, 428 [1965].

Nachweis der bei der Spaltung von Alkalihalogeniden in Luft adsorbierten Wasserschichten mit dem „Omegatron“

R. W. ADAM und M. HARSORFF

Institut für Angewandte Physik der Universität Hamburg
(Z. Naturforschg. **20 a**, 489–490 [1965]; eingegangen am 20. Februar 1965)

In der vorliegenden Arbeit wird die lagenweise Desorption von Wasseradsorptionsschichten von in Luft gespaltenen Alkalihalogeniden bei der Erhitzung im Hochvakuum untersucht.

Die Ergebnisse von Orientierungsuntersuchungen an epitaktisch auf Alkalihalogenidkristallen gewachsenen Metallfolien ließen sich nur durch die Annahme deuten, daß bei der Erhitzung der Spaltflächen im Vakuum die bei der Spaltung der Kristalle in Luft adsorbierten Fremdschichten bei definierten Temperaturen lagenweise abdampfen. Um die Art des adsorbierten Stoffes aufzuklären, wurden die Kristalle bei weiteren Ver-

suchen in definierten Gas- bzw. Dampfatosphären gespalten. Diese Untersuchungen ließen nur den Schluß zu, daß bei der Kristallspaltung in Luft vorwiegend Wasser adsorbiert wird (vgl. Anm. ¹). Zur Stützung dieser Vorstellungen über den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Orientierung bei Epitaxieuntersuchungen sollte nun mit Hilfe eines Partialdruckanalysators direkt die Art des adsorbierten Stoffes und die lagenweise Desorption bei der Erhitzung der Kristalle im Hochvakuum nachgewiesen werden.

Die Untersuchungen wurden in einer Ganzmetall-Ultrahochvakuumanlage durchgeführt. Als Restgasanalysator diente ein „Omegatron“ der Firma E. L. E. ybold's Nachfolger, Köln. Der an Luft frisch gespaltenen Kristall wurde in der in Abb. 1 skizzierten Weise in einem Ofen aus Tantalblech unmittelbar vor dem Meßrohr des Omegatrons angebracht. Nach dem Evakuieren konnte der Ofen mit einem Ausheizsender induk-

¹ M. HARSORFF, Solid State Comm. **1**, 218 [1963]; **2**, 133 [1964]; Fortschr. Mineral., erscheint demnächst.