

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 LENZ<sup>10</sup>.)

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

<sup>10</sup> 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  $A/\Delta z$  verkürzt sich der optische Weg des gebeugten Strahls durch die öffnungsfehlerbedingte Wellenabberation nennenswert, so daß die Fläche des hervorgehobenen Bereichs für  $|\Delta z| \rightarrow 0$  einem endlichen Wert zustrebt<sup>6</sup>. Außerdem verliert die Überlegung von LENZ und SCHEFFELS<sup>2</sup> natürlich ihren Sinn, wenn  $A/\Delta z$  größer als die durch eine materielle Blende begrenzte Objektivapertur wird. Deshalb nimmt der Phasenkontrast, wie auf Abb. 8 in<sup>1</sup> ersichtlich, für kleine Defokussierungen mit dieser ab.

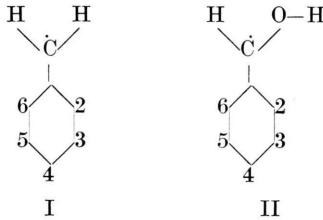
Ich danke Herrn Prof. Dr. F. LENZ, Tübingen, für die freundliche Durchsicht des Manuskriptes.

## ESR-Spektren des Benzyl- und des $\alpha$ -Hydroxybenzylradikals

HANNS FISCHER

Deutsches Kunststoff-Institut, Darmstadt  
(Z. Naturforschg. 20 a, 488—489 [1965]; eingegangen am 20. Februar 1965)

Hochauflöste Elektronenspinresonanz (ESR)-Spektren des Benzylradikals (I) sind kürzlich von DIXON und NORMAN<sup>1</sup> während der Reaktion von Toluol mit Hydroxylradikalen beobachtet worden. Wir haben dieses Radikal und sein Derivat, das  $\alpha$ -Hydroxybenzylradikal (II), bei der Reaktion von Hydroxylradikalen mit Phenylsäure 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 NORMAN<sup>2</sup> und auch von uns<sup>3</sup> bereits früher ausführlich beschriebenen Durchflußtechnik durchgeführt.

Bei der Reaktion von Phenylsäure ( $C_6H_5-CH_2-COOH$ ) 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

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

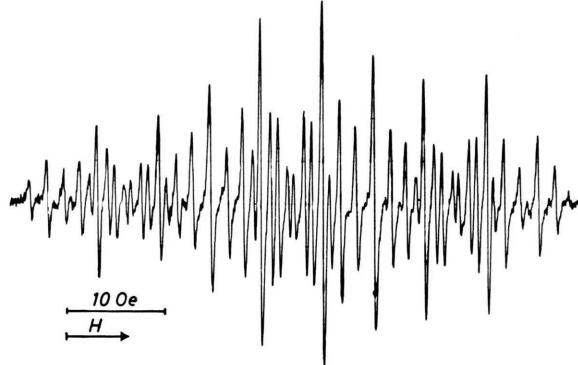


Abb. 1. ESR-Spektrum des Benzylradikals.

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

Bei der Reaktion von Benzylalkohol ( $C_6H_5-CH_2OH$ ) mit Hydroxylradikalen treten bei niedriger Säurekonzentration ebenfalls Radikale vom Cyclohexadienyltyp

<sup>1</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. 1964, 4857.

<sup>2</sup> W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. 1963, 3119.

<sup>3</sup> H. FISCHER, Z. Naturforschg. 19 a, 866 [1964].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

auf. Bei hohen Säurekonzentrationen werden sie durch  $\alpha$ -Hydroxybenzylradikale (II) ersetzt, deren Spektrum für  $\text{CH}_2\text{SO}_4 = 0,5 \text{ Mol/l}$  in Abb. 2 angegeben ist. Die Aufspaltungsparameter dieses Radikals sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt.

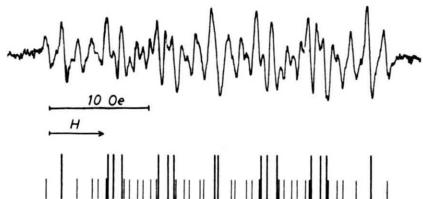


Abb. 2. ESR-Spektrum des  $\alpha$ -Hydroxybenzylradikals und Diagramm der Linienlagen.

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

Insgesamt geht aus den Beobachtungen hervor, daß die Reaktionen von Hydroxylradikalen mit Phenylsigsäure bzw. Benzylalkohol je nach dem  $p\text{H}$ -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)		$\alpha$ -Hydroxybenzylradikal (II)
	diese Arbeit	DIXON u. NORMAN <sup>1</sup>	
$a_a$	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
$a_{\text{OH}}$	—	—	max. 0,47

Tab. 1. Aufspaltungsparameter (in Oe, Fehler  $< 0,1 \text{ Oe}$ ).

Werte des Benzylradikals (I) stimmen gut mit den von DIXON und NORMAN<sup>1</sup> beobachteten Aufspaltungen überein und stützen somit von diesen Autoren zur Spindichteverteilung aufgestellte Folgerungen. Beim  $\alpha$ -Hydroxybenzylradikal sind die beiden ortho-Protonen äquivalent, wie es nach den Befunden von STEINBERGER und FRAENKEL<sup>4</sup> an den elektronisch ähnlich aufgebauten Radikalionen von Benzaldehyd, Acetophenon und Triphenylacetophenon auch erwartet wird. Das Radikal II besitzt weiterhin eine kleine  $p\text{H}$ -abhängige DublettAufspaltung, die dem Hydroxylproton zugeordnet wird, und verhält sich damit analog dem Radikal  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ , für das ein  $p\text{H}$ -abhängiger Austausch des Hydroxylprotons bereits früher beschrieben wurde<sup>5</sup>. Schließlich zeigt der Vergleich der Aufspaltungsparameter von I und II, daß die Einführung einer Hydroxygruppe in  $\alpha$ -Stellung die Spindichte im 7-Elektronen- $\pi$ -System des Kohlenstoffgerüsts um etwa 5–10% verringert und diese Beobachtung stimmt ebenfalls mit früher angegebenen Werten zum induktiven und mesomeren Effekt der Hydroxylgruppe überein<sup>6</sup>.

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

<sup>5</sup> H. FISCHER, Mol. Phys., im Druck.

<sup>6</sup> H. FISCHER, Z. Naturforsch. **20 a**, 428 [1965].

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

R. W. ADAM und M. HARS DORFF

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 Wasserdorptionsschichten 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. Dampfatmosphären gespalten. Diese Untersuchungen ließen nur den Schluß zu, daß bei der Kristallspaltung in Luft vorwiegend Wasser adsorbiert wird (vgl. Anm. <sup>1</sup>). Zur Stützung dieser Vorstellungen über den Einfluß von Adsorptionsschichten auf die Orientierung bei Epitaxieunteruchungen 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-Ultrahochvakuum-Anlage durchgeführt. Als Restgasanalysator diente ein „Omegatron“ der Firma E. Leybold's Nachfolger, Köln. Der an Luft frisch gespaltene 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-

<sup>1</sup> M. HARS DORFF, Solid State Comm. **1**, 218 [1963]; **2**, 133 [1964]; Fortschr. Mineral., erscheint demnächst.