

# Mikrowellenspektrum, Hinderungspotential der internen Rotation und Dipolmoment des para-Fluortoluols

HEINZ DIETER RUDOLPH und HELMUT SEILER

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1682—1686 [1965]; eingegangen am 15. September 1965)

The microwave rotational spectrum of para-fluoro-toluene has been investigated in the region from 7 to 31 kmc/s. The three types of absorption lines to be expected in the case of a molecule of this type, i. e. with a very low sixfold barrier hindering the internal rotation of the methyl group, have been found:  $m=0$ ,  $|m|=0, 3 n$ ,  $|m|=3 n$ . From the lines  $m=0$  the rotational constants and the dipole moment,  $(1.96 \pm 0.02)$  D, have been deduced; from the lines  $|m|=3$  the internal rotation barrier could be calculated as  $V_6=13.82$  cal/mole. This  $V_6$  is compared with the values found for similar molecules.

Wir haben das Mikrowellen-Rotationsspektrum des para-Fluortoluols,  $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{F}$ , untersucht in der Absicht, das Potential zu bestimmen, das die interne Rotation der  $\text{CH}_3$ -Gruppe gegenüber dem Rumpf behindert. Bezuglich der internen Rotationsachse hat der Rumpf des Moleküls  $\text{C}_{2v}$ , die Methylgruppe  $\text{C}_{3v}$ -Symmetrie. Aus diesem Grunde heben sich im Ausdruck für das Hinderungspotential der internen Rotation<sup>1</sup>

$$V = \sum_n \frac{V_{3n}}{2} (1 - \cos 3n\alpha)$$

( $\alpha$  relativer Drehwinkel zwischen Rumpf und  $\text{CH}_3$ -Gruppe) die Terme mit  $n$  ungerade heraus; die FOURIER-Entwicklung beginnt also erst mit dem sechszähligen Term. Auf diese Tatsache führt man die Kleinheit des Potentials bei den Molekülen  $\text{CH}_3\text{NO}_2$ <sup>1</sup> und  $\text{CH}_3\text{BF}_2$ <sup>2</sup> zurück, die die gleiche Symmetrie bezüglich der internen Rotation wie unser Molekül aufweisen und für die Potentiale von 6,03 bzw. 13,77 cal/Mol gemessen wurden. Hingegen haben Moleküle, bei denen eine niedrigere Symmetrie des Rumpfes die Existenz des dreizähligen Terms erlaubt, üblicherweise Hinderungspotentiale im kcal/Mol-Bereich.

Erwartungsgemäß haben wir beim p-Fluortoluol ein Potential von nur 13,82 cal/Mol gefunden.

## Experimentelles

Die Messungen wurden mit einem Mikrowellen-Spektrographen mit STARK-Effekt-Rechteckmodulation von 32 kHz durchgeführt<sup>3</sup>. Als Strahlungsquellen dienten Rückwärtswellen-Oszillatoren (Carcinotrons, CSF), die phasenstabilisiert betrieben wurden. Der Sekundärstandard, eine Frequenzdekade (FD 3, Schumann und l.), wurde mittels der 200 kHz-Trägerwelle des Senders Droitwich überwacht. Die FD 3 und damit der Spektrograph wurden motorisch durchgestimmt; durch einen Eingriff in die FD 3 konnten Frequenzmarken automatisch abgeleitet und alle 1—2 MHz in die Registrierungen eingedruckt werden. Übersichtsaufnahmen über mehrere hundert MHz waren bei gelegentlichem Nachstimmen der Empfangsdiode, sonst jedoch ohne Bedienung möglich. Zur Frequenzmessung wurden dagegen die Linien in hoher Auflösung (Zeitkonstante 16 s, Frequenzmarkenabstand um 100 kHz) über wenige MHz hinweg in beiden Richtungen registriert. Als Frequenzfehler geben wir  $\pm 50$  kHz an. Die Absorptionszelle des Spektrographen bestand aus ca. 4 m Messingrohr (innen  $10 \times 47$  mm<sup>2</sup> Querschnitt, Grenzfrequenz 3,2 GHz), dessen Seitenverhältnis ein sehr homogenes STARK-Feld erlaubt. Die Zelle wurde auf  $-50^\circ\text{C}$  bis  $-60^\circ\text{C}$  gekühlt; der Dampfdruck der Substanz reicht dann gerade zur Messung aus. Das para-Fluortoluol wurde in die am Spektrographen angebrachten Probengefäße eindestilliert, sonst aber nicht gereinigt.

## Spektrum

Die Rotationsenergieterme eines Moleküls vom Typ des para-Fluortoluols berechnet man zweckmäßig durch Diagonalisierung der Energiematrix, die — WILSON, LIN und LIDE<sup>4</sup> folgend — in der  $JKMm$ -Basis aufgestellt wird.  $J$ ,  $K$ ,  $M$  sind dabei die Quantenzahlen des *symmetrischen* starren Kreisels,  $m$  ist die Drehimpulsquantenzahl des  $\text{CH}_3$ -Rotors im Grenzfall *freier* interner Rotation. Es werden also

<sup>3</sup> H. D. RUDOLPH, Z. Angew. Phys. **13**, 401 [1961].

<sup>4</sup> E. B. WILSON, C. C. LIN u. D. R. LIDE, J. Chem. Phys. **23**, 136 [1955].



die Asymmetrie des Molekülkreisels sowie das interne Hinderungspotential  $V_6$  als Störungen angesehen, die mittels Störungsrechnung zu berücksichtigen sind. Das Rotationsspektrum lässt sich charakterisieren durch das Auftreten von drei Arten von Linien, nämlich

1. für  $m = 0$ ,
2. für  $|m| \neq 0, \neq 3n$  ( $n = 1, 2, \dots$ ) und
3. für  $|m| = 3n$ .

1. Für  $m = 0$  rotiert die Methylgruppe, vom *raumfesten* System aus betrachtet, gar nicht um die Achse der internen Rotation, die im para-Fluortoluol mit der *A*-Hauptträgheitsachse zusammenfällt. Bis auf einen nachweislich vernachlässigbar kleinen Störbetrag des Hinderungspotentials  $V_6$  (für die Übergänge  $J: 2 - 3$  kleiner als 5 kHz) hat man das Spektrum eines gewöhnlichen asymmetrischen starren Kreisels zu erwarten. Allerdings ist für die Berechnung der Rotationskonstanten *A* das Trägheitsmoment des Molekülrumpfes allein zu benutzen, für die Rotationskonstanten *B* und *C* jedoch das jeweilige Trägheitsmoment des ganzen Moleküls.

Für  $m = 0$  wurden 38 Übergänge mit  $\Delta J = 1$  im Bereich von 7 bis 31 GHz identifiziert, wie Tab. 1 zeigt. Das Spektrum wird gut wiedergegeben, selbst wenn man – wie wir es getan haben – von einer Zentrifugalkorrektur absieht. Eine Anpassung von 17 Linien mit niedrigem *J* an das Schema eines *starren* Kreisels resultiert in einer Standardabweichung von nur 15 kHz und liefert die in Tab. 1 a angegebenen Rotationskonstanten *A*, *B*, *C*. Die restlichen 21 Linien mit höherem *J*, die für die Anpassung nicht verwendet wurden, werden dann mit Hilfe dieser Rotationskonstanten innerhalb einer maximalen Abweichung von 200 kHz reproduziert, wobei letztere erst für einen Übergang mit dem höchsten untersuchten *J* auftritt.

Für die drei Hauptträgheitsmomente ( $I_b, I_c$  Trägheitsmomente  $\perp$  interne Rotationsachse;  $I_a$  Trägheitsmoment  $\parallel$  interne Rotationsachse) gilt eine Art „Planaritätsrelation“

$$I_c - I_b - I_a = \Delta,$$

weil das Trägheitsmoment der  $C_3$ -symmetrischen Methylgruppe in  $I_c$  und  $I_b$  in völlig gleicher Weise eingeht und sich in obiger Summe weghebt, und weil sich  $I_a$ , wie erwähnt, auf den Molekülrumpf allein bezieht. Wir erhalten für den Trägheitsdefekt  $\Delta$  den Wert  $-0,0147 \text{ AME } \text{\AA}^2$ .

Übergang	$\nu_{\text{exp}}$ (MHz)	$\nu_{\text{ber}}$ (MHz)
2 <sub>12</sub> - 3 <sub>13</sub>	7282,95	7282,94
2 <sub>02</sub> - 3 <sub>03</sub>	7666,02	7666,05
2 <sub>21</sub> - 3 <sub>22</sub>	7721,62	7721,61
2 <sub>20</sub> - 3 <sub>21</sub>	7777,20	7777,22
2 <sub>11</sub> - 3 <sub>12</sub>	8142,83	8142,82
3 <sub>13</sub> - 4 <sub>14</sub>	9695,28	9695,26
3 <sub>03</sub> - 4 <sub>04</sub>	10157,88	10157,87
3 <sub>21</sub> - 4 <sub>22</sub>	10422,21	10422,22
3 <sub>12</sub> - 4 <sub>13</sub>	10839,80	10839,79
4 <sub>14</sub> - 5 <sub>15</sub>	12095,69	12095,67
4 <sub>23</sub> - 5 <sub>24</sub>	12838,36	12838,35
4 <sub>22</sub> - 5 <sub>23</sub>	13107,89	13107,91
4 <sub>13</sub> - 5 <sub>14</sub>	13520,63	13520,63
5 <sub>15</sub> - 6 <sub>16</sub>	14482,60	14482,62
5 <sub>05</sub> - 6 <sub>06</sub>	14987,47	14987,48
5 <sub>24</sub> - 6 <sub>25</sub>	15380,53	15380,52
5 <sub>23</sub> - 6 <sub>24</sub>	15835,91	15835,89
4 <sub>04</sub> - 5 <sub>05</sub>	12599,70	12599,70
5 <sub>14</sub> - 6 <sub>15</sub>	16179,66	16179,68
6 <sub>16</sub> - 7 <sub>17</sub>	16855,37	16855,37
6 <sub>06</sub> - 7 <sub>07</sub>	17324,81	17324,84
6 <sub>25</sub> - 7 <sub>26</sub>	17908,96	17908,99
6 <sub>24</sub> - 7 <sub>25</sub>	18599,96	18599,96
6 <sub>15</sub> - 7 <sub>16</sub>	18810,21	18810,26
7 <sub>17</sub> - 8 <sub>18</sub>	19213,93	19213,94
7 <sub>07</sub> - 8 <sub>08</sub>	19622,46	19622,53
7 <sub>26</sub> - 8 <sub>27</sub>	20421,68	20421,72
7 <sub>35</sub> - 8 <sub>36</sub>	20709,11	20709,13
7 <sub>34</sub> - 8 <sub>35</sub>	20812,43	20812,46
7 <sub>25</sub> - 8 <sub>26</sub>	21386,62	21386,64
7 <sub>16</sub> - 8 <sub>17</sub>	21404,68	21404,71
8 <sub>18</sub> - 9 <sub>19</sub>	21559,06	21559,09
8 <sub>08</sub> - 9 <sub>09</sub>	21894,73	21894,80
9 <sub>18</sub> - 10 <sub>19</sub>	26452,30	26452,46
9 <sub>27</sub> - 10 <sub>28</sub>	26958,79	26958,90
9 <sub>36</sub> - 10 <sub>37</sub>	26213,73	26213,81
10 <sub>1,10</sub> - 11 <sub>1,11</sub>	26214,47	26214,56
11 <sub>48</sub> - 12 <sub>49</sub>	31155,06	31155,26

Tab. 1. Übergänge  $J \rightarrow J+1, m=0$ . Die ersten 17 Übergänge wurden zur Anpassung benutzt.

<i>A</i> (MHz)	5702,72 <sub>2</sub> $\pm$ 0,050
<i>B</i> (MHz)	1430,322 $\pm$ 0,010
<i>C</i> (MHz)	1143,551 $\pm$ 0,010
<i>z</i>	-0,874201 $\pm$ 0,00001
<i>I<sub>a</sub></i> (AME $\text{\AA}^2$ )	88,64732
<i>I<sub>b</sub></i> (AME $\text{\AA}^2$ )	353,43865
<i>I<sub>c</sub></i> (AME $\text{\AA}^2$ )	442,07131
$\Delta$ (AME $\text{\AA}^2$ )	-0,0147
<i>I<sub>z</sub></i> (AME $\text{\AA}^2$ )	3,200
<i>F</i> (MHz)	163683,23

Tab. 1 a. Rotationskonstanten und Trägheitsmomente aus den Übergängen der Tab. 1. Umrechnungsfaktor 505 531 MHz AME  $\text{\AA}^2$ . (Die Fehler der Rotationskonstanten ergeben sich aus den experimentellen Meßfehlern der Linienfrequenzen bei Auswertung nach dem Schema eines starren Kreisels.) *I<sub>a</sub>* und *F* sind Trägheitsmoment und „reduzierte“ Rotationskonstante <sup>2</sup> der Methylgruppe.

Zur Bestimmung des elektrischen Dipolmoments des Moleküls wurde die STARK-Effekt-Aufspaltung des Übergangs  $4_{22} - 5_{23}$ ,  $m = 0$ , benutzt, und zwar wurde die Frequenzablage der Satelliten  $M = 1$  und  $M = 2$  bei 3 bzw. 4 verschiedenen Feldstärken vermessen. Wir haben die Frequenzablagen durch direkte Diagonalisierung eines hinreichend großen Ausschnitts der Matrix (Rotationsenergie + Zusatzenergie im elektrischen Feld) berechnet und das Dipolmoment des Moleküls durch Anpassung der berechneten Ablagen an die gemessenen zu

$$\mu_a = (1,96 \pm 0,02) \text{ D}$$

bestimmt<sup>5</sup>. Vor und nach den Registrierungen wurde die elektrische Feldmessung in der Absorptionszelle durch Ausmessung des STARK-Effekts des Carbonylsulfids, OCS, nach MARSHALL und WEBER<sup>6</sup> geeicht. Trotz des mittelgroßen Dipolmoments ist die Intensität des Spektrums insgesamt eher schwach, da viele Zustände interner Rotation angeregt sind.

2. Für  $m \neq 0$  rotiert die Methylgruppe tatsächlich um die  $A$ -Achse. Wie man aus der Energie in der  $JKMm$ -Darstellung<sup>2</sup> ersehen kann, sind die Niveaus mit  $m \neq 0$  für das Molekül mit *freiem* internen Rotator ( $V_6 = 0$ ), auch wenn es ein asymmetrischer Kreisel ist, alle zweifach entartet. Die Energiediagonale ist diagonal in  $m$ , und jeder Block  $m$  führt zu denselben Energieniveaus wie der Block  $-m$ . Die Quantenzahl  $K$  ist noch annähernd eine gute Quantenzahl (um so besser, je höher  $m$ ); die Parität von  $K$  ist eine streng gültige Angabe. Ein von Null verschiedenes Hinderungspotential  $V_6$  hebt die Entartung nicht auf, sofern  $|m| \neq 3n$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ). Allerdings ist jetzt auch  $m$  nicht mehr streng, sondern nur noch in sehr guter Näherung eine gute Quantenzahl; die Parität von  $m$  ist streng gültig. Der Einfluß von  $V_6$  auf die Linienlage ist gering (für die Übergänge  $J: 2 - 3$  in unserem Falle maximal 140 kHz); das Spektrum unterscheidet sich also für  $m \neq 3n$  kaum von dem eines Moleküls mit freiem internen Rotator. Für den Übergang  $J \rightarrow J+1$  konvergieren die Absorptionslinien mit wachsendem  $|m|$  gegen ein „Bandzentrum“  $\nu \rightarrow (B+C)(J+1)$ . Die Umgebung der Bandzentren wird mit steigendem  $J$  immer dichter mit Linien besetzt. Das äquidistante Auftreten

der auffälligen Bandzentren wurde bei unserer Untersuchung als erstes Zuordnungshilfsmittel benutzt. Für den Übergang mit dem niedrigst zugänglichen  $J$ ,  $J: 2 - 3$ , konnten sieben Linien mit  $|m| \neq 0, 3n$ , und zwar bis  $|m| = 4$  identifiziert werden (Tab. 2); für höheres  $|m|$  gehen sie im dichtgedrängten Bandzentrum unter. Die unter 2. genannten Linien haben, sofern keine der Zahlen  $K, M, m$  Null ist, einen STARK-Effekt von 1. Ordnung.

Übergang	$\nu_{\text{exp}}$ (MHz)	$\nu_{\text{per}}$ (MHz) ( $V_6 = 13,82 \text{ cal/Mol}$ )
$ m  = 1$		
$ K  = 2$	7733,70	7733,81
$ K  = 1$	7740,70 7672,95	7740,66 7672,83
$ m  = 2$		
$ K  = 0$	7731,60	7731,49
$ K  = 2$	7703,66	7703,97
$ m  = 4$		
$ K  = 0$	7723,52	7723,79
$ K  = 2$	7714,60	7714,90

Tab. 2. Übergang  $2 - 3$ ,  $|m| \neq 0, 3n$ .

3. Für  $|m| = 3n$  wird die erwähnte Entartung der  $+m$  und  $-m$  Untermatrizen durch die Matrixelemente von  $V_6$  ganz wesentlich gestört. Diese verbinden etwa die sonst entarteten Untermatrizen  $m = +3$  und  $m = -3$  direkt. Die resultierende Aufhebung der Entartung schon bei sehr kleinem  $V_6$  spaltet die Niveaus  $|m| = 3$ ,  $|K| = 1$  am weitesten auf. (Nicht mehr  $m$  und  $K$ , sondern nur noch  $|m|$  und  $|K|$  sind angenähert gute Quantenzahlen; die Parität von  $m$  und  $K$  gilt jedoch weiterhin streng.)

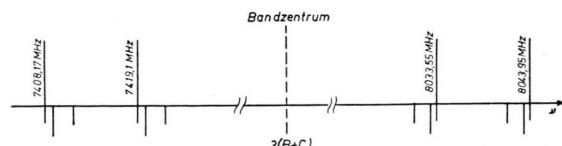


Abb. 1. Schema der Linien des Übergangs  $J: 2 - 3$ ,  $|m| = 3$ ,  $|K| = 1$ ; mit STARK-Effekt (STARK-Feldstärke 130 V/cm).

Für einen Übergang  $J \rightarrow J+1$  erhält man von diesen Niveaus vier Linien in Gestalt von zwei annähernd gleichabständigen Dubletts, von denen eines weit unterhalb des zugehörigen Bandzentrums, das andere ungefähr gleichweit oberhalb erscheint. Der STARK-

<sup>5</sup> E. M. MOORE und M. E. HOBBS haben mittels DK-Messungen im gasförmigen Zustand das Dipolmoment zu  $(2,01 \pm 0,04)$  D bestimmt: J. Amer. Chem. Soc. **71**, 411 [1949].

<sup>6</sup> S. A. MARSHALL u. J. WEBER, Phys. Rev. **105**, 1502 [1957].

Effekt dieser Linien ist von 2. Ordnung. Abb. 1 zeigt schematisch die vier Linien für  $J: 2 - 3$ . Das Muster ist wegen der zum Bandzentrum annähernd symmetrischen STARK-Satelliten sehr charakteristisch, auch noch bei höheren  $J$ , wo freilich schon Abweichungen von der Symmetrie erkennbar werden. Tab. 3 zeigt die jeweils vier Linien für die Übergänge  $J: 2 - 3$  bis  $5 - 6$ . Der Abstand der beiden Doublets voneinander beträgt für den Übergang  $2 - 3$  etwa 600 MHz, für den Übergang  $5 - 6$  etwa 1200 MHz. Dieser Abstand ist annähernd linear in  $J$  wie auch in  $V_6$ . Das Hinderungspotential  $V_6$  lässt sich aus der Lage der vier Linien  $|m| = 3, |K| = 1$  sehr genau bestimmen. Wir haben durch direkte Diagonalisierung eines Ausschnitts der Energiematrix, der aus den durch

$V_6$ -Matrixelementen verbundenen Untermatrizen für  $m = \pm 3, \pm 9$  bestand (der Beitrag der  $m = \pm 9$ -Matrizen erwies sich als minimal: für  $J: 2 - 3: 10$  kHz, für  $5 - 6: 200$  kHz), die Übergangsfrequenzen der vier Linien  $J: 2 - 3, |m| = 3, |K| = 1$ , in Abhängigkeit von  $V_6$  berechnet und für  $V_6 = 13,82$  cal/Mol die beste Wiedergabe der gemessenen Frequenzen (Tab. 3) erhalten. Mit diesem Wert von  $V_6$  sind dann die Übergangsfrequenzen für die restlichen drei vermessenen Übergänge berechnet und in Tab. 3 eingetragen worden. Mit steigendem  $J$  machen sich gewisse Abweichungen bemerkbar. Wir haben davon abgesehen, einen empirischen  $J$ -,  $K$ - und  $m$ -abhängigen Zentrifugal-Korrekturterm einzuführen, wie er von CURL et al.<sup>7</sup> vorgeschlagen wurde.

Obwohl eine Korrektur dieser Art im vorliegenden Fall vermutlich durchaus eine Rolle spielt, ließe sich jedoch mit ihr allein nur dann eine bessere Wiedergabe der gemessenen Linien erzielen, wenn man die in der Formel enthaltenen Korrekturkonstanten selbst vom Übergang abhängig mache, was nicht sinnvoll ist. Auch die Hinzunahme eines  $V_{12}$ -Potentialterms bringt keine Abhilfe. Wir planen, die Übergänge mit  $|m| = 3, |K| = 1$  für noch höhere  $J$  als in Tab. 3 zu untersuchen in der Hoffnung, daß Art und Ursache der Abweichung deutlicher werden. Die Größe eines  $V_{12}$ -Terms ließe sich noch am besten aus der Lage der Linien für  $|m| = 6$  bestimmen. Wir haben solche beim para-Fluortoluol nicht identifizieren können und vermuten, daß sie in der Fülle der Linien der jeweiligen Bandzentren untergehen, denn für  $|m| = 6$  ist ein sehr viel weniger aufgespaltenes Linienmuster zu erwarten als für  $|m| = 3$ .

Übergang	$\nu_{\text{exp}}$ (MHz)	$\nu_{\text{ber}}$ (MHz) ( $V_6 = 13,82$ cal/Mol)
<b>2 - 3</b>		
--	7408,24	7408,57
++	7419,08	7418,76
+-	8033,67	8034,03
-+	8043,95	8043,66
<b>3 - 4</b>		
--	9874,98	9875,45
++	9914,24	9913,17
+-	10708,66	10709,11
-+	10744,40	10743,49
<b>4 - 5</b>		
--	12339,64	12340,21
++	12430,49	12427,94
+-	13380,96	13381,55
-+	13459,51	13457,64
<b>5 - 6</b>		
--	14801,77	14802,51
++	14976,38	14971,26
+-	16049,77	16050,56
-+	16191,17	16187,95

Tab. 3. Übergänge  $J \rightarrow J+1, |m|=3, |K|=1$ . Das Potential  $V_6$  stammt aus der Anpassung der Linien des Übergangs  $2 - 3$ . Die übrigen Übergänge sind dann damit berechnet. Die Bezeichnungsweise der Übergänge für  $|m|=3$  ist die von LIN und SWALEN<sup>2</sup>, p. 887, vorgeschlagene:  $\Psi_{++}, \Psi_{+-}, \Psi_{-+}, \Psi_{--}$  sind genäherte Eigenfunktionen (in der Näherung, in der  $|m|$  und  $|K|$  noch gute Quantenzahlen sind) mit:

$$\Psi_{++}^{\pm} = \psi(K=+1, m=+3) \pm \psi(K=-1, m=-3), \\ \Psi_{+-}^{\pm} = \psi(K=-1, m=+3) \mp \psi(K=+1, m=-3).$$

Hier sind die  $\psi$  die ursprünglich benutzten Basisfunktionen  $\psi(J, K, M, m)$ , nämlich die durch die Eigenfunktionen  $e^{imz}$  der freien internen Rotation ergänzten Eigenfunktionen des symmetrischen Kreisels. Die obigen vier Kombinationen  $\Psi$  ergeben sich, wenn man die von  $V_6$  herrührenden Störelemente, die die entarteten Submatrizen  $m = \pm 3$  verbinden, in letztere hineinfaltet.

<sup>7</sup> R. F. CURL, V. M. RAO, K. V. N. SASTRY u. J. A. HODGESON, J. Chem. Phys. **39**, 3335 [1963].

### Kernspingewichte

Die Gesamteigenfunktion, bestehend<sup>8</sup> aus Rotations-, Torsions- und Spinanteil, muß bezüglich einer  $C_3$ -Drehung der Methylgruppe sowie einer  $C_2$ -Drehung des Molekülrumpfes (beides sind Symmetrieroberungen des HAMILTON-Operators<sup>2</sup>) für das para-Fluortoluol symmetrisch sein, da hier in beiden Fällen eine gerade Anzahl von Protonenpaaren ihren Platz wechselt. Eine Symmetriebetrachtung<sup>2</sup> führt zu folgendem Ergebnis (das Spingewicht bezüglich der Methylprotonen ist für alle Niveaus gleich<sup>2</sup>):

<sup>8</sup> Unser Molekülmodell ist zusammengesetzt aus dem starren Gerüst der Atome des Molekülrumpfes und — dagegen drehbar — dem starren Gerüst des Methylkreisels.

Spingewicht bezüglich Ringprotonen	für die Niveaus mit		Bezeichnungs- weise der Niveaus <sup>2</sup>
	Parität <i>m</i>	Parität <i>K</i>	
5	gerade	gerade	A <sub>e</sub> , B <sub>ze</sub> , E <sub>1e</sub>
3	gerade	ungerade	B <sub>xe</sub> , B <sub>ye</sub> , E <sub>2e</sub>
3	ungerade	gerade	A <sub>o</sub> , B <sub>zo</sub> , E <sub>1o</sub>
5	ungerade	ungerade	B <sub>xo</sub> , B <sub>yo</sub> , E <sub>2o</sub>

Es fällt also kein Niveau aus, wie das beim Nitromethan<sup>1</sup> geschieht.

### Hinderungspotential

Der in dieser Arbeit gefundene Wert der Amplitude  $V_6$  des sechszähligen Hinderungspotentials für die interne Rotation der Methylgruppe im para-Fluortoluol,  $V_6 = 13,82 \text{ cal/Mol}$ , stimmt der Größenordnung nach mit den früher für Nitromethan<sup>1</sup> und Methylbordifluorid<sup>2</sup> angegebenen überein. Zur Zeit werden in unserem Laboratorium die mit para-Fluortoluol isoelektronischen Moleküle 4-Methyl-

Pyridin und Toluol selbst untersucht (die vorliegende Arbeit war wegen der Erleichterung auf Grund des größeren Dipolmoments des p-Fluortoluols als eine Vorstufe zur Untersuchung des Toluols gedacht). Für beide Moleküle wurden inzwischen – wie erwartet –  $V_6$ -Werte ganz in der Nähe des hier angegebenen gefunden. Den von WULFF<sup>9</sup> für Toluol aus kalorischen Messungen bei tiefen Temperaturen bestimmten Wert

$$V_6 = (200 \pm 25) \text{ cal/Mol}$$

können wir nicht bestätigen.

Für Anregung und Hilfe danken wir unserem verstorbenen Lehrer, Prof. W. MAIER, den Herren Dr. H. DREIZLER und Dr. R. PETER, den Mitarbeitern der mikrowellenspektroskopischen Arbeitsgruppe, sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die uns Sachmittel zur Durchführung der Arbeiten überlassen hat.

<sup>9</sup> C. A. WULFF, J. Chem. Phys. **39**, 1227 [1963].

## Tritiumdiffusionsmessungen an vier Steinmeteoriten

H. FECHTIG und W. GENTNER

Max-Planck-Institut für Kernphysik, Heidelberg

(Z. Naturforsch. **20 a**, 1686–1691 [1965]; eingegangen am 16. September 1965)

Four stony meteorites have been examined for their tritium diffusion constants. Tritium for the diffusion measurements has been produced in the meteoritic material by neutron activation and high energy proton bombardment. The tritium diffusion constants were found to be different for the two tritium production mechanism. Tritium production by high energetic proton bombardment approaches more easily to the production mechanism caused by cosmic radiation and therefore this diffusion constant should be applied for the calculation of tritium losses. In the case of proton produced tritium, values of  $D/a^2$  are of the order of  $10^{-18} \text{ sec}^{-1}$ , whereas for tritium produced by n-activation, the values are between  $10^{-10}$  and  $10^{-14} \text{ sec}^{-1}$ . — Using the found  $D/a^2$  values only for one stony meteorite (Alfa nell o) the tritium loss is of the order of 40% within 10 years. For the other meteorites the tritium loss within 10 years at room temperature is below 1%.

Im Rahmen umfangreicher Diffusionsmessungen an Meteoriten wurde bereits früher über die Diffusion von Edelgasen aus Meteoriten berichtet (FECHTIG, GENTNER und LAEMMERZAH<sup>1</sup>). Im Zusammenhang mit den von mehreren Autoren (GOEBEL und SCHMIDLIN<sup>2</sup>, GEISS, HIRT und OESCHGER<sup>3</sup>, FIREMAN und SCHWARZER<sup>4</sup>, FIREMAN und DEFELICE<sup>5,6</sup>,

BAINBRIDGE, SUESS und WÄNKE<sup>7</sup>) in den letzten Jahren publizierten Arbeiten über den Tritiumgehalt von Meteoriten interessiert neben der Diffusion des Edelgases aus Meteoriten die Frage, ob die gewonnenen Ergebnisse für Tritium möglicherweise durch Diffusionsverluste verfälscht sein können.

<sup>1</sup> H. FECHTIG, W. GENTNER u. P. LAEMMERZAH<sup>1</sup>, Geochim. Cosmochim. Acta **27**, 1149 [1963].

<sup>2</sup> K. GOEBEL u. P. SCHMIDLIN, The Radiation Age of Meteorites, in: Radioisotopes in the Physical Sciences and Industry, Conference Proceedings Copenhagen, 6.–17.9.1960, IAEA Wien 1962, Bd. 1, S. 13.

<sup>3</sup> J. GEISS, B. HIRT u. H. OESCHGER, Helv. Phys. Acta **33**, 590 [1960].

<sup>4</sup> E. L. FIREMAN u. D. SCHWARZER, Geochim. Cosmochim. Acta **11**, 252 [1957],

<sup>5</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, Geochim. Cosmochim. Acta **18**, 183 [1960].

<sup>6</sup> E. L. FIREMAN u. J. DEFELICE, J. Geophys. Res. **65**, 3035 [1960].

<sup>7</sup> A. E. BAINBRIDGE, H. E. SUESS u. H. WÄNKE, Geochim. Cosmochim. Acta **26**, 471 [1962].