

Struktur von geschmolzenem Natrium bei 110° und 525 °C

H. RICHTER und H. OEHME

Institut für Strahlenphysik der Technischen Hochschule
Stuttgart und Kernforschungszentrum Karlsruhe

(Z. Naturforschg. 22a, 1470—1471 [1967]; eingegangen am 29. Juli 1967)

Die Intensitätskurve von geschmolzenem Na bei 110 °C nach OEHME und RICHTER¹ läßt keine LAUE-Interferenzen² erkennen. Die Streuung erfolgt also ausschließlich nach DEBYE³. Abb. 1 zeigt die zugehörige $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve nach OEHME⁴. Hier sind die Gitterabstände⁵ $[r_1]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{3}$, $[r_4]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{11}$ und $[r_5]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{12}$ als Pfeile mit Querbalken ↓ eingezeichnet sowie als einfache Pfeile ↓ die Atomabstände r_1 , $r_1 \sqrt{3}$, $r_1 \sqrt{7}$, $2r_1 \sqrt{3}$ und $r_1 \sqrt{19}$ mit $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ als kürzestem Atomabstand der dichtesten Kugelpackung. Man sieht: Das I. Maximum tritt bei $r_1 = 3,81 \text{ \AA}$ auf, also beim kürzesten Atomabstand $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$ der dichtesten Kugelpackung. Das II. Maximum bei $r_{II} = 7,04 \text{ \AA}$ ist zwischen den Atomabständen $r_1 \sqrt{3}$ und $\frac{1}{2} a_w \sqrt{11}$ beider Strukturen zu beobachten. Die weiteren Maxima werden allein durch die Atomabstände $r_1 \sqrt{7}$, $2r_1 \sqrt{3}$ und $r_1 \sqrt{19}$ innerhalb der Zickzackkette der dichtesten Kugelpackung bestimmt.

In Abb. 1 ist das II. Maximum symmetrisch in die Einzelmaxima bei $r_2 = r_1 \sqrt{3}$ und $[r_4]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{11}$ aufgeteilt; die zugehörigen Atomzahlen sind angegeben. Danach zeichnet sich der Gitterabstand $[r_5]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{12}$ im II. Maximum nicht ab.

In Abb. 2 ist die $4\pi r^2[\varrho(r) - \varrho_0]$ -Kurve von geschmolzenem Na von 525 °C wiedergegeben. Die Bedeutung der Pfeile ist die gleiche wie in Abb. 1. Das I. Maximum tritt jetzt bei $r_1 = 3,75 \text{ \AA}$ auf; hier liegt zusätzlich Molekülbildung vor. Bei großen Abstands-werten ist wieder Übereinstimmung zwischen den Maximalagen und den berechneten Atomabständen ↓ vorhanden. Ein Vergleich der Atomzahlen in den Abb. 1 und 2 zeigt, daß die Gitterstruktur schneller als die dichteste Kugelpackung abgebaut wird.

Ähnlich liegen die Verhältnisse bei geschmolzenem Cs von 48° und 290 °C; nur zeichnet sich diesmal bei der tiefen Temperatur auch der Gitterabstand $[r_5]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{12}$ ab. Bei Na und Cs kann man nicht mit Sicherheit entscheiden, ob neben der Zickzackkette der dichten Kugelpackung kleinste Raumgitterbereiche oder Flächengitterbereiche mit der (110)-Ebene als Basis vorkommen.

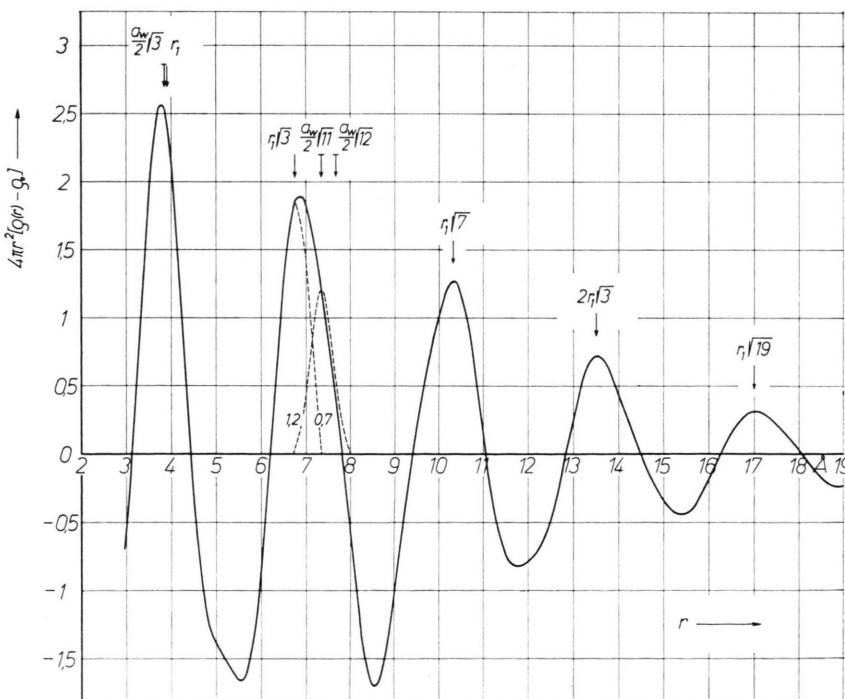


Abb. 1. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Natrium bei 110 °C. Kürzeste Atomabstände
 $[r_1]_G = \frac{1}{2} a_w \sqrt{3} = 3,73 \text{ \AA}$
 und $r_1 = 3,82 \text{ \AA}$,
 Integrationslänge $s_2 = 7,5$.

¹ H. OEHME u. H. RICHTER, Naturwiss. 53, 16 [1966].

² M. v. LAUE, Z. Krist. 82, 127 [1932].

³ P. DEBYE, Ann. Phys. 46, 809 [1915].

⁴ H. OEHME, Dissertation, Techn. Hochschule Stuttgart 1967.

⁵ Nur die Gitterabstände mit großer Atomzahl zeichnen sich in der Atomverteilungskurve ab.



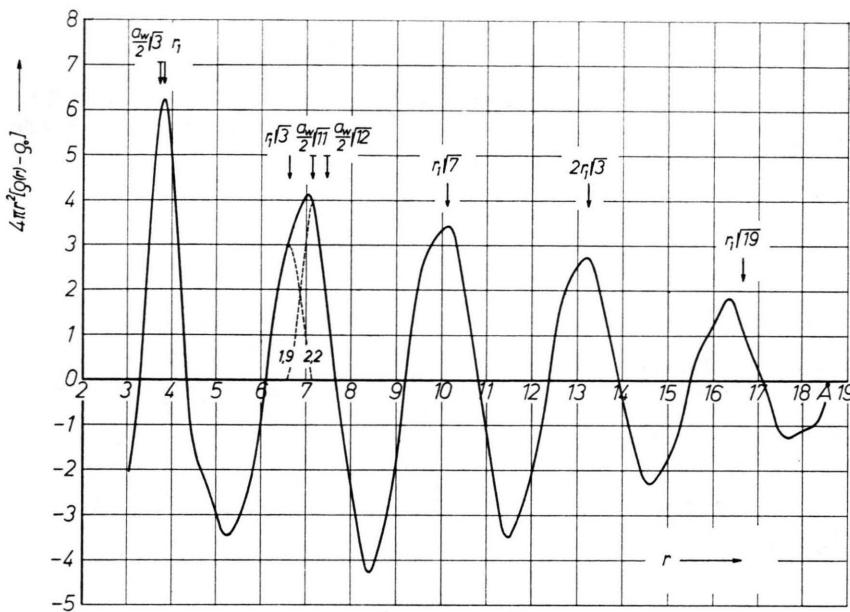


Abb. 2. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Natrium bei 525 °C.
Kürzeste Atomabstände
[r_1]G = $\frac{1}{2} \alpha w \sqrt{3} = 3,84 \text{ \AA}$
und $r_1 = 3,90 \text{ \AA}$,
Integrationslänge $s_2 = 5,4$.

Rotationsspektrum, Konfiguration, Dipolmoment und Ring-Deformationsschwingung von Diketen

F. MÖNNIG, H. DREIZLER und H. D. RUDOLPH

Physikalisches Institut der Universität Freiburg

(Z. Naturforschg. 22 a, 1471—1473 [1967]; eingegangen am 22. Juli 1967)

In den letzten Jahren wurde eine Reihe organischer Verbindungen, die einen Viererring enthalten, IR- und mikrowellenspektroskopisch untersucht, z. B. Zyklobutan mit einigen Halogenderivaten¹, Trimethylenoxyd² und β -Propiolacton³. Das Hauptinteresse dieser Arbeiten galt der Konformation der Viererringe. Diese hängt von der Größe zweier einander entgegenwirkender Kräfte ab. Einerseits hat die „klassische“ Ringspannung⁴ die Tendenz, den Ring eben zu halten. Andererseits können die Abstoßungs Kräfte zwischen den am Ring sitzenden Atomen oder Gruppen ein Ringatom aus der Ebene der drei übrigen herausdrücken. In diesem Fall besitzt das Potential der nichtebenen Deformationsschwingung des Ringes (ringpuckering) zwei Minima. Diese sind äquivalent, wenn das Molekül bei planar gedachter Anordnung der Ringatome symmetrisch zur Ringebene ist. Bei nicht zu

hohem, aber auch nicht zu niedrigem Potentialberg zwischen diesen Minima erscheinen die Rotationslinien durch Inversion aufgespalten.

Zyklobutan mit vier Methylengruppen hat eine nichtplanare Ringkonfiguration, Trimethylenoxyd hat zwar einen ebenen Ring, aber die Potentialfunktion der Deformationsschwingung weist in der Ringebene einen Potentialberg auf, der unter dem Schwingungsgrundzustand liegt. Beim β -Propiolacton mit nur zwei Methylengruppen ließ sich keine solche Schwelle mehr nachweisen. Diketen (CH_2CO)₂ mit nur einer Methylengruppe im Ring sollte ebenfalls planar sein, wenn man von den zwei Wasserstoffatomen dieser Gruppe absieht. Aus dem IR- und RAMAN-Spektrum konnte jedoch bisher nicht eindeutig auf eine ebene Ringstruktur geschlossen werden⁴. Es wurde deshalb das Rotationspektrum dieses Moleküls im Frequenzbereich von 9 bis 30 GHz untersucht.

Das beobachtete Spektrum zeigt keinerlei Besonderheiten, insbesondere ließ sich eine Inversionsaufspaltung nicht nachweisen. Es wurden etwa gleich intensive a- und b-Spektren gefunden, die in Tab. 1 wiedergegeben sind. Die Untersuchung des STARK-Effekts der 1—2 a-Übergänge und aller angegebenen b-Übergänge bestätigte die Richtigkeit der Zuordnung. Aus den gemes-

¹ W. G. ROTHSCHILD u. B. P. DAILEY, J. Chem. Phys. **36**, 2931 [1962].

² S. I. CHAN, J. ZINN, J. FERNANDEZ u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **33**, 1643 [1960]; S. I. CHAN, J. ZINN u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **34**, 1319 [1961]. — Zum Trimethylen sulfid vgl. D. O. HARRIS, H. W. HARRINGTON, A. C. LUNTZ u. W. D. GWINN, J. Chem. Phys. **44**, 3467 [1966]; H. W. HARRINGTON, J. Chem. Phys. **44**, 3481 [1966].

³ D. W. BOONE, C. O. BRITT u. J. E. BOGGS, J. Chem. Phys. **43**, 1190 [1965].

⁴ J. R. DURIG u. J. N. WILLIS JR., Spectrochim. Acta **22**, 1299 [1966]; J. R. DURIG, W. H. GREEN u. N. C. HAMMOND, J. Phys. Chem. **70**, 1989 [1966].