

Abb. 2. Atomverteilungskurve von geschmolzenem Natrium bei 525 °C.
Kürzeste Atomabstände
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 Ringspannung“ die Tendenz, den Ring eben zu halten. Andererseits können die Abstoßungskräfte 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 (ring puckering) 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-Ubergänge und aller angegebenen b-Ubergänge bestätigte die Richtigkeit der Zuordnung. Aus den gemess-

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 Trimethylenulfid 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].



Übergang	Gemessene Frequenzen in MHz		
	$v=0$	$v=1$	$v=2$
$1_{11}-2_{12}$	9 671,044	9 689,987	9 708,901
$1_{01}-2_{02}$	10 137,397	10 154,264	10 171,154
$1_{10}-2_{11}$	10 640,407	10 655,392	10 670,397
$2_{12}-3_{13}$	14 495,300	14 523,657	14 552,012
$2_{02}-3_{03}$	15 160,402	15 185,495	15 210,598
$2_{21}-3_{22}$	15 233,599	15 259,047	15 284,504
$2_{20}-3_{21}$	15 306,706	15 332,501	15 358,303
$2_{11}-3_{12}$	15 948,915	15 971,337	15 993,801
$3_{13}-4_{14}$	19 306,642	19 344,354	19 382,080
$3_{03}-4_{04}$	20 129,598	20 162,657	20 195,778
$3_{22}-4_{23}$	20 297,134	20 331,005	—
$3_{21}-4_{22}$	20 478,941	20 513,659	—
$3_{12}-4_{13}$	21 242,772	21 272,534	21 302,397
$0_{00}-1_{11}$	14 438,017	14 322,570	14 211,330
$2_{02}-3_{13}$	23 389,089	23 295,602	23 206,269
$3_{12}-3_{21}$	27 456,490	27 088,221	26 732,508
$3_{13}-3_{22}$	30 272,632	29 892,064	29 524,153

Tab. 1. Rotationsübergänge von Diketen im Schwingungsgrundzustand und in den zwei ersten angeregten Zuständen der unsymmetrischen Ring-Deformationsschwingung. Meßfehler: ± 30 kHz.

senen Frequenzen der Tab. 1 wurden die Rotationskonstanten der Tab. 2 nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate in der Näherung des starren Kreisels berechnet. Die Zentrifugalverschiebung erwies sich bei den angegebenen Übergängen als vernachlässigbar klein.

Neben dem Ausbleiben der Inversionsaufspaltung ist der Trägheitsdefekt $\Delta = I_c - I_a - I_b$ ein weiterer Prüfstein für die Planarität des Ringes. Nimmt man für die unmittelbar am Ring sitzenden H-Atome einen CH-Abstand von 1,096 Å und für den Winkel HCH $109^\circ 28'$ (Tetraederwinkel) an, so tragen diese beiden Atome mit $-3,229 \text{ AME} \text{\AA}^2$ zum Trägheitsdefekt bei. Dieser Wert stimmt recht gut mit der gemessenen Größe $\Delta = -3,2773 \text{ AME} \text{\AA}^2$ überein. Dies spricht für die Planarität des Ringes, wenn man den Schwingungsbeitrag zum Trägheitsdefekt als sehr klein annimmt⁵.

Aus $\Delta = -2 \sum m_H z_H^2$ lässt sich der Abstand z_H der Wasserstoffatome von der Symmetrieebene des Moleküls berechnen. Ohne Berücksichtigung des Schwingungsanteils in Δ ergibt sich der Wert $z_H = 0,902 \text{ \AA}$ ⁶. Abb. 1 vermittelt einen Eindruck von der Lage des Hauptachsensystems im Molekül. Bei der Berechnung dieser Lage wurden die von SUTTON angegebenen Strukturdaten zugrundegelegt⁷.

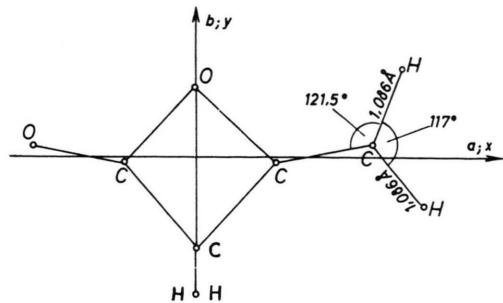


Abb. 1. Lage der Hauptachsen beim Diketen.

Durch Untersuchung des STARK-Effekts der Übergänge $1_{01}-2_{02}$ und $1_{11}-2_{12}$ wurden die Komponenten des elektrischen Dipolmoments bestimmt. Dazu wurde ein Ausschnitt ($J-1, J, J+1$) der Energiematrix, aufgestellt in der Basis der symmetrischen Kreiselfunktionen, diagonalisiert, wobei $\mu_c = 0$ angenommen wurde. Die Ergebnisse sind in Tab. 3 angegeben.

$$\mu_a = (2,28 \pm 0,02) \text{ D} \quad \mu_b = (2,66 \pm 0,02) \text{ D}$$

Tab. 3. Dipolmoment von Diketen.

Jeder Rotationsübergang im Schwingungsgrundzustand ist von den Trabanten einer niederfrequenten Schwingung begleitet. Dabei handelt es sich offenbar um die frequenzniedrigste Schwingung des Moleküls. Die gemessenen Rotationsfrequenzen für den ersten

	$v=0$	$v=1$	$v=2$
A MHz	$12\ 141,357 \pm 0,040$	$12\ 020,716 \pm 0,040$	$11\ 904,266 \pm 0,040$
B MHz	$2\ 781,268 \pm 0,010$	$2\ 784,520 \pm 0,010$	$2\ 787,785 \pm 0,010$
C MHz	$2\ 296,589 \pm 0,010$	$2\ 301,818 \pm 0,010$	$2\ 307,040 \pm 0,010$
α	$-0,9015360$	$-0,9006673$	$-0,8998158$
Δ $\text{AME} \text{\AA}^2$	$-3,2773$	$-3,9830$	$-4,6789$

Tab. 2. Rotationskonstanten von Diketen für den Schwingungsgrundzustand und die zwei ersten angeregten Zustände der nichtebenen Ring-Deformationsschwingung. A, B und C berechnet aus den Frequenzen der Tab. 1 nach der Methode der kleinsten Quadrate in der Näherung des starren Kreisels. Mittleres Fehlerquadrat der Anpassungsrechnung: 24 kHz für $v=0$ und $v=1$, 19 kHz für $v=2$. Trägheitsdefekt $\Delta = I_c - I_a - I_b$. Umrechnungsfaktor: 505 531 MHz $\text{AME} \text{\AA}^2$.

⁵ Beim Trimethylenoxyd sind r_s -Koordinaten der H-Atome bekannt². Aus ihnen und den gemessenen Trägheitsmomenten errechnet sich der Schwingungsbeitrag bei diesem Molekül zu $-0,2078 \text{ AME} \text{\AA}^2$. Mit denselben H-Koordinaten ergeben sich beim β -Propiolacton und Diketen Schwingungsbeiträge von 0,0198 bzw. $-0,0058 \text{ AME} \text{\AA}^2$ (Elektronen- und Zentrifugalterm in Δ vernachlässigt).

⁶ D. R. HERSCHBACH u. V. W. LAURIE, J. Chem. Phys. **40**, 3142 [1964].

⁷ L. E. SUTTON, Tables of Interatomic Distances and Configuration in Molecules and Ions, Supplement 1956–1959, The Chemical Society, Burlington House, London W. 1, 1965.

und zweiten angeregten Zustand findet man ebenfalls in Tab. 1, die zugehörigen Rotationskonstanten in Tab. 2. Die Differenz der Trägheitsdefekte für $v=1$ und $v=0$ ergibt den Beitrag dieser Schwingung zum Trägheitsdefekt. Er ist mit $-0,7057 \text{ AME\AA}^2$ stark negativ, was auf eine unsymmetrische Schwingung hinweist⁸. Um die Schwingungsfrequenz zu bestimmen, wurden die Intensitäten des Übergangs $1_{01} - 2_{02}$ für $v=0$ und $v=1$ miteinander verglichen⁹. Danach ist $\omega = (170 \pm 15) \text{ cm}^{-1}$. Es handelt sich also zweifellos um die nichtebene Deformationsschwingung des Ringes (ring puckering), für die DURIG u. a. nach Messungen im IR 150 cm^{-1} angeben⁴.

Nach Tab. 2 ist die Abhängigkeit der Rotationskonstanten von der Schwingungsquantenzahl v normal, d. h. im wesentlichen linear. Eine merkliche Zickzack-Variation,

⁸ K. KUCHITSU, T. OKA u. Y. MORINO, J. Mol. Spectr. **15**, 51 [1965].

wie sie etwa beim Trimethylenoxyd beobachtet wurde, ist jedenfalls bis $v=2$ nicht erkennbar². Wenn es im Potential der nichtebenen Deformationsschwingung des Ringes in der Symmetrieebene des Moleküls einen Potentialberg gibt, so muß dieser sehr klein sein und erheblich unter dem Schwingungsgrundzustand liegen.

Rotationsübergänge einer anderen isomeren Form von Diketen konnten nicht beobachtet werden.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die einem von uns ein Forschungsstipendium gewährt und uns Sachmittel zur Verfügung gestellt hat. Ebenso danken wir dem Fonds der Chemischen Industrie für Unterstützung. Die Rechnungen wurden auf der Rechenanlage Siemens 2002 der Universität Freiburg durchgeführt.

⁹ A. S. ESBITT u. E. B. WILON, Rev. Sci. Instr. **34**, 901 [1963].

Hall-Effekt und magnetische Widerstandsänderung in Aluminium zwischen $2,5^\circ\text{K}$ und 300°K

R. SCHENZ, K. M. KOCH und F. LIHL

Ludwig Boltzmann-Institut für Festkörperphysik und Institut für Angewandte Physik an der Technischen Hochschule Wien
(Z. Naturforsch. **22 a**, 1473—1474 [1967]; eingegangen am 27. Juli 1967)

1. Es ist seit einiger Zeit bekannt, daß die HALL-Konstante von Aluminium bei sehr tiefen Temperaturen und höheren Feldstärken ihr Vorzeichen umkehrt¹. Die bisherigen Messungen wurden jedoch nur bei einigen Fixpunkten der Temperatur (Siedepunkt von Helium, Wasserstoff und Stickstoff) ausgeführt. Nur im Bereich von Raumtemperatur bis zu 80°K wurden Messungen auch bei Zwischentemperaturen ausgeführt, ohne daß dabei auffällige Erscheinungen beobachtet worden wären². Auf Grund der bisherigen Resultate konnte man annehmen, daß die theoretische Deutung der Umkehr des HALL-Effektes erleichtert würde, wenn Messungen bei möglichst vielen Zwischentemperaturen unterhalb 80°K ausgeführt würden.

Zu diesem Zweck wurde ein Metallkryostat gebaut, der eine kontinuierliche Einregelung der Temperatur von $4,5$ bis 300°K erlaubt. Die Messungen von $4,2$ bis zu $2,5^\circ\text{K}$ hinunter wurden in einem Glas-DEWAR durchgeführt. Auf Grund der unzulänglichen Leistung der Pumpe konnte keine tiefere Temperatur erreicht werden. Die Probentemperatur im Metallkryostaten wurde mittels eines Dampfdruckthermometers gemessen. Die Lücken im Meßbereich des Dampfdruckthermometers unterhalb 77°K wurden mit Hilfe eines Kohlewiderstandes (ALLEN-BRADLEY-Widerstand) überbrückt. Beide Thermometer waren in die Probenhalterung eingebaut. Der Kohlewiderstand konnte mit Hilfe des Dampf-

druckthermometers während des Meßvorganges mitgeglichen werden.

2. Die nachstehend beschriebenen Messungen beziehen sich auf eine polykristalline Aluminiumfolie der Dimension $23,0 \text{ mm} \times 4,0 \text{ mm} \times 0,085 \text{ mm}$. Der Reinheitsgrad war 99,98% (Verunreinigungen: Fe, Si, Cu). Das Verhältnis $z = \rho_{293}/\rho_{4,2}$ ergab sich zu 1800. Da frühere Messungen an Aluminium-Einkristallen³ keine Anisotropie des HALL-Effektes bezüglich Kristallorientierung zeigten, konnten wir unsere Untersuchung auf eine polykristalline Probe beschränken.

Abb. 1 gibt den Verlauf der HALL-Spannung U_H als Funktion der Feldstärke, mit der Temperatur als Parameter, wieder. In dem verfügbaren Feldstärkenbereich zeigen die Kurven bei Raumtemperatur und 77°K noch keine merkliche Krümmung. Bei 16 und

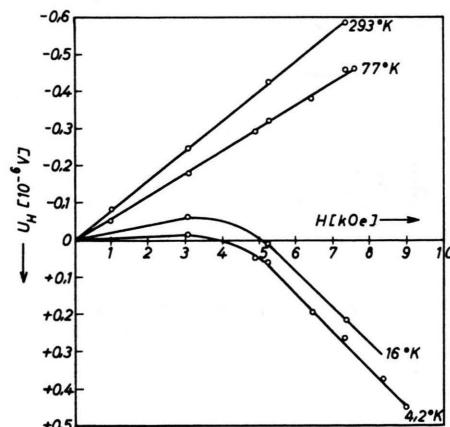


Abb. 1. Verlauf von U_H in Abhängigkeit von H für verschiedene Temperaturen.

¹ E. S. BOROVIK, Soviet Phys.-JETP **23**, 83 [1952].

² V. FRANK, Appl. Sci. Res. B **7**, 41 [1957].