

EPR-Untersuchungen an elektrolytisch erzeugtem SO_2^-

K. P. DINSE und K. MÖBIUS

II. Physikalisches Institut der Freien Universität, Berlin 33

(Z. Naturforsch. 23 a, 695—702 [1968]; eingegangen am 2. Februar 1968)

From the triatomic molecule SO_2 with 18 valency electrons we generated the mononegative radical ion with the aid of electrolytic techniques. In this way we could vary the radical concentration over a wide range and could also study the influence of counter ions and solvent molecules. The semi-empirical LCAO-MO theory of WALSH was used to calculate the g -factor shift. UV spectroscopic data of SO_2 and Hückel-MO-calculations of the spin density distribution of the unpaired electron in the antibonding MO of SO_2^- resulted in $\Delta g_{\text{theor}} = (3.9 \pm 0.6) \times 10^{-3}$ which agrees rather well with $\Delta g_{\text{exp}} = (3.414 \pm 0.003) \times 10^{-3}$. The quoted error of the theoretical value refers to approximations, which have to be introduced in addition to the approximations of the LCAO-MO theory of WALSH. The HMO spin density distribution compares nicely with the distribution calculated from anisotropic hfs constants of SO_2^- in a KCl single crystal which have been measured recently by SCHNEIDER et al. Higher concentrations of SO_2 molecules resulted in another EPR line with $\Delta g_{\text{exp}} = 4.6 \times 10^{-3}$ which we attribute to the solvated radical ion $(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-$. From the temperature dependance of the concentration ratio of the radical species in $\text{SO}_2^- + x\text{SO}_2 \rightleftharpoons (\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-$ we determined $\mathcal{W} = -6.9 \text{ kcal mol}^{-1}$, $x = 2$, and $K(0^\circ\text{C}) = 8.0 \times 10^{-5} \text{ mol}^2 \text{ lit}^{-2}$.

Die paramagnetische Elektronenresonanz (EPR) ist in Verbindung mit Molekülbahntheorien sehr gut geeignet, Aufschluß über die Elektronenstruktur von Molekülen zu geben. Bei organischen aromatischen Radikalen konnte die EPR auf diese Weise bereits wesentliche Beiträge zur Quantenmechanik der Moleküle leisten¹. Die quantenmechanische Berechnung anorganischer Moleküle ist dagegen häufig schwieriger, da die Gesamtwellenfunktion nicht mehr in σ - und π -Anteile separiert werden kann.

Wir haben die Untersuchungen am SO_2^- durchgeführt, da sich zur theoretischen Bestimmung des g -Faktors dieses Radikals eine ab initio-Rechnung umgehen läßt, denn für dreiatomige AB_2 -Moleküle hat WALSH² eine semi-empirische LCAO-MO-Theorie angegeben. Mehrere Arbeiten beschäftigten sich in den letzten Jahren mit der experimentellen Prüfung dieser Theorie^{3,4}. In Molekülen mit 19 Außenelektronen, zu denen SO_2^- gehört, besetzt das ungepaarte Elektron eine antibindende Molekülbahn (MO), die aus 3 p-Atomorbitalen (AO's) gebildet wird, die senkrecht zur Molekülebene stehen. Daher läßt sich die Spindichte-Verteilung näherungsweise im Rahmen der Hückelschen (HMO)-Theorie berechnen. Aus dem Korrelationsdiagramm von WALSH sieht man, daß das ungepaarte Elektron im SO_2^- die relativen Termniveaus der MO's des SO_2 nur ge-

ringfügig ändern wird. Deshalb lassen sich die in der Literatur existierenden UV-Spektren des SO_2 an Hand des Termschemas von WALSH zuordnen, womit die für eine Aussage über den g -Faktor des SO_2^- benötigten Anregungsenergien recht gut bekannt sind.

Vom experimentellen Gesichtspunkt aus empfiehlt sich SO_2^- , da es sich elektrolytisch in aprotischen Lösungsmitteln und auch in der reinen Ausgangssubstanz leicht darstellen läßt. Die elektrolytische Radikalerzeugungsmethode erlaubt es, Radikalkonzentration und Umgebungseinflüsse in gezielter Weise zu verändern. Im Grenzfall hoher Verdünnung lassen sich „freie“ Radikationen herstellen. Das gebildete Radikal läßt sich an Hand seines gemessenen g -Faktors und der S^{33} -Hyperfeinstruktur identifizieren, da von ATKINS, HORSFIELD und SYMONS⁵ authentisches SO_2^- in wäßriger Lösung von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ bereits EPR-spektroskopiert wurde.

1. Experimentelles

Die EPR-Messungen wurden mit einem hochauflösenden AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit 125 kHz Feldmodulation vorgenommen (20 cm Polschuhdurchmesser, X-Band)⁶. Für Magnetfeldmessungen standen ein AEG-Protonenresonanz-Feldmesser und ein Hewlett-Packard-Zähler (5245 L) zur Verfügung.

¹ L. SALEM, The MO-Theory of Conjugated Systems, Benjamin, New York 1966.

² A. D. WALSH, J. Chem. Soc. 1953, 2266.

³ C. JACCARD, Phys. Rev. 124, 60 [1961].

⁴ J. E. BENNET, B. MILE u. A. THOMAS, Trans. Faraday Soc. 63, 1 [1967].

⁵ P. W. ATKINS, A. HORSFIELD u. M. C. R. SYMONS, J. Chem. Soc. 1964, 5215.

⁶ F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. 55, 232 [1965].



Der g -Faktor wurde absolut gemäß der Meßgleichung (1)

$$g = C \cdot \nu / \nu_p \quad (1)$$

bestimmt⁷, worin ν die Mikrowellenfrequenz, ν_p die Protonenresonanzfrequenz am Ort der EPR-Probe und $C = \gamma_p' \hbar / \mu_B$ bedeuten (γ_p' gyromagnetisches Verhältnis des Protons, bezogen auf die Meßlösung der Protonenresonanzsonde, μ_B Bohrsches Magneton).

Zur Messung des statischen Magnetfeldes im Resonator wurde eine zylinderförmige Probe verwendet, die 0,5-m. CuSO_4 in dest. H_2O enthält. Für diese Sonde gilt⁷

$$C = 3,0419845 \cdot 10^{-3} \pm 0,5 \text{ ppm}. \quad (2)$$

Die Probentemperatur wurde mit einer kommerziellen Temperiervorrichtung⁸ (AEG) variiert; für unsere spezielle Versuchsanordnung lag der Temperaturfehler bei $\pm 5^\circ\text{C}$.

Die optischen Absorptionsmessungen wurden an einem Beckman-Spektrophotometer DK 1 durchgeführt, wofür eine geeignete Elektrolysezelle gebaut wurde.

SO_2 von 99,97% (Fa. Messer-Griesheim) wurde mit konz. H_2SO_4 und P_2O_5 gereinigt, über P_2O_5 kondensiert und anschließend im Hochvakuum destilliert. Die Konzentration des SO_2 in der jeweiligen Lösung wurde aus Dampfdruckdaten⁹ über die ideale Gasgleichung abgeschätzt.

In der Elektrolysezelle (Abb. 1) trennt eine Fritte G 4 die beiden scheibenförmigen Platinelektroden von 2 cm Durchmesser. Leitsalz und Dimethylformamid

[DMF, $(\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{CHO}$] werden in den Arm der Zelle eingefüllt, der mit einer plangeschliffenen Glasscheibe verschlossen werden kann. Durch Abpumpen werden H_2O - und O_2 -Reste aus dem vorgetrockneten Leitsalz beseitigt, anschließend wird das SO_2 aus dem Vorratsgefäß in die Zelle überdestilliert. Bei externer Radikal-erzeugung, d. h. Erzeugung außerhalb des Mikrowellenresonators, bleibt der Hahn, der die Meßkapillare abtrennt, geschlossen. Am Ende der Elektrolyse läßt man die Radikallösung in die Kapillare strömen. Zur internen Radikalerzeugung dient ein als Arbeitselektrode direkt in die Meßkapillare eingeschmolzener Platindraht. Die interne Elektrolyse bewährt sich besonders bei kleinen Substanzkonzentrationen, obwohl der Elektrolysestrom um ca. drei Zehnerpotenzen geringer ist.

2. Struktur des SO_2^-

Bei der Beschreibung von Vielelektronensystemen ist man im allgemeinen gezwungen, von Näherungsmethoden auszugehen. WALSH hat ein Verfahren angegeben, um qualitativ die Elektronenstruktur beliebiger dreiatomiger AB_2 -Moleküle zu bestimmen. Er wählt zur Beschreibung der Moleküle einen LCAO-MO-Ansatz und nimmt an, daß man die Ge-

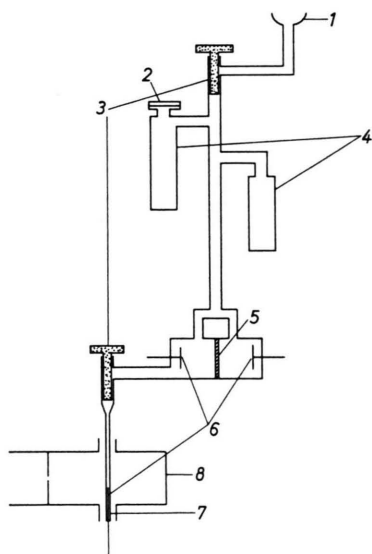


Abb. 1. 1 Kugelschiff NS 19/9; 2 Planschliff; 3 Teflonventile; 4 Destilliergefäße; 5 Fritte G 4; 6 Pt-Elektroden; 7 Meßkapillare, $d_i = 1 \text{ mm}$, $d_a = 3 \text{ mm}$; 8 H_{102} -Resonator.

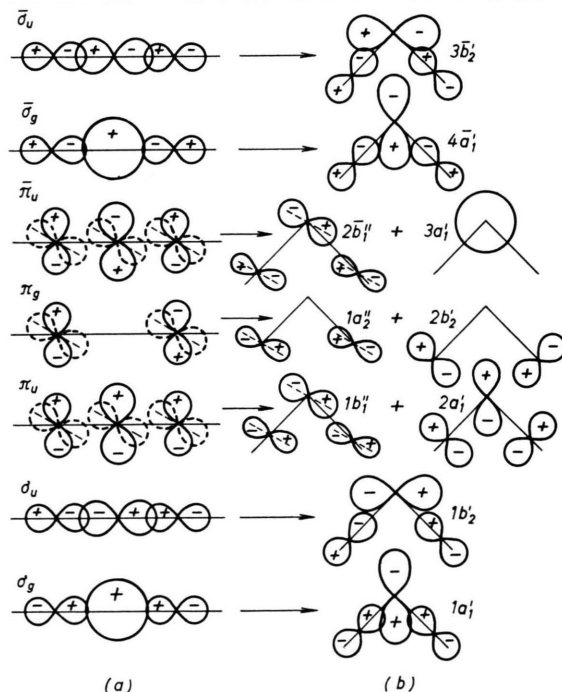


Abb. 2. a) MO's des linearen 3-atomigen AB_2 -Moleküls, b) MO's des gewinkelten 90° - AB_2 -Moleküls.

⁷ E. KLEIN, K. MÖBIUS u. H. WINTERHOFF, Z. Naturforsch. **22a**, 1704 [1967].

⁸ W. HEINZE, AEG-Mitt. **53**, 284 [1963].

⁹ LANDOLT-BÖRNSTEIN, II. Band, 2. Teil, Bandteil a, Springer, Berlin 1960, S. 34.

samtwellenfunktion des Moleküls als Produkt der MO's darstellen kann, d. h. er vernachlässigt jede Elektronenkorrelation. Im Rahmen dieser Theorie erwartet man, daß Moleküle mit weniger als 17 Valenzelektronen im Grundzustand linear sind. Die 16 Elektronen besetzen alle bindenden und nicht-bindenden MO's des linearen Moleküls (s. Abb. 2) (WALSH nimmt an, daß die s-AO's an den äußeren Atomen von „einsamen Elektronenpaaren“ besetzt werden, die nicht zur Bindung beitragen).

Das Korrelationsdiagramm von WALSH (Abb. 3) beschreibt, wie sich die Energie der MO's ändert, wenn das Molekül gewinkelt wird. Ein 17. Elektron besetzt das antibindende $\bar{\pi}_u$ -MO, das der $|3a_1'$ -Bahn des 90°-Moleküls entspricht. Die Energie dieser Bahn nimmt stark ab, wenn das Molekül gewin-

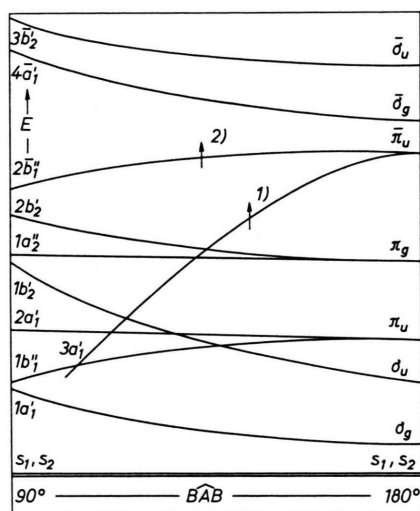


Abb. 3. Korrelationsdiagramm; 1) 17-tes Elektron, 2) 19-tes Elektron.

kelt wird, während gleichzeitig die Energie tieferliegender Bahnen zunimmt. Man erwartet daher, daß zwischen 90° und 180° ein stabiler Zustand existiert. Für die isoelektrischen Moleküle CO_2^{-10} und NO_2^{2-11} wurde die gewinkelte Struktur experimentell nachgewiesen (127° bzw. 134°). Das 18. Elektron besetzt ebenfalls das $|3a_1'\rangle$ -MO und führt zu einer weiteren Verringerung des Bindungswinkels (z. B. SO_2 mit $\varphi = 120^\circ^{12}$). Die Korrelationslinie $\bar{\pi}_u - 2\bar{b}_1''$ ist nur schwach geneigt. Man kann daher

annehmen, daß der Bindungswinkel und damit die relative Term Lage der tieferliegenden MO's nur unwesentlich geändert werden.

Bei der Konstruktion der MO's wird von WALSH explizit vorausgesetzt, daß d-Bahnen am Zentralatom vernachlässigt werden können. Für SO_2^- ist dies eine vernünftige Annahme, denn GERDIL und LUCKEN¹³ haben durch Spindichte berechnungen an aromatischen Radikalen mit SO_2 -Gruppen und Vergleich mit EPR-Messungen gezeigt, daß die Berücksichtigung der 3d-Bahn im allgemeinen zu einer Verschlechterung der Ergebnisse führt.

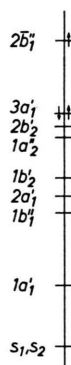
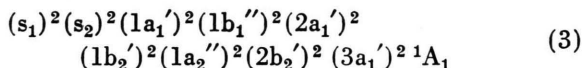
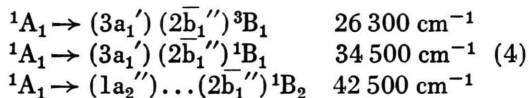


Abb. 4. Termschema des SO_3^- .

Beim SO_2 besetzen die 19 Elektronen die MO's in folgender Reihenfolge²:



Die im UV gemessenen Spektren wurden von MERER¹⁴ folgendermaßen zugeordnet:



3. Theorie der g -Faktorverschiebung

Es sei hier vorausgesetzt, daß die Wechselwirkung des Radikalions mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen so gering ist, daß es als „freies“ Radikal betrachtet werden kann. Die für die EPR-Spektroskopie gelöster freier Radikale wesentlichen Wechselwirkungen lassen sich zu folgendem Hamilton-Oper-

¹⁰ D. W. OVENALL u. D. H. WHIFFEN, Mol. Phys. **4**, 135 [1961].

¹¹ P. W. ATKINS, N. KEEN u. M. C. R. SYMONS, J. Chem. Soc. **1962**, 2873.

¹² D. KIVELSON, J. Chem. Phys. **22**, 904 [1954].

¹³ R. Gerdil u. E. A. Lucken, J. Am. Chem. Soc. **88**, 733 [1966].

¹⁴ A. J. MERER, Disc. Faraday Soc. **35**, 127 [1963].

ratur zusammenfassen:

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}_0 + \mu_B \mathbf{H} \mathbf{L} + \lambda \mathbf{L} \mathbf{S} + g_0 \mu_B \mathbf{H} \mathbf{S} + \sum_i a_i \mathbf{I}_i \mathbf{S} \quad (5)$$

Hierin bedeuten \mathbf{H}_0 den Hamilton-Operator ohne magnetische Wechselwirkungen; \mathbf{I}_i , \mathbf{S} , \mathbf{L} die Kernspin-, Elektronenspin- und Bahndrehimpulsoperatoren, \mathbf{H} das äußere statische Magnetfeld, $g_0 = 2,002319$ den g -Faktor des freien Elektrons¹⁵, a_i die isotrope Hyperfeinstruktur-Kopplungskonstante des i -ten Kerns, λ die Spin-Bahn-Kopplungskonstante, μ_B das Bohrsche Magneton.

Bei gewinkelten Molekülen wird die Entartung bezüglich des Bahndrehimpulses durch das elektrische Ligandenfeld aufgehoben. Daher verschwinden die Diagonalelemente von \mathbf{L} (orbital quenching)¹⁶ und in (4) können Bahn-Zeeman- und Spin-Bahn-Glieder zu Störoperatoren zusammengefaßt werden. Man erhält schließlich¹⁶:

$$\Delta g_{qq} = 2 \sum_{j' \neq j} \langle j | \lambda \mathbf{L}_q | j' \rangle \langle j' | \mathbf{L}_q | j \rangle \cdot (E_j - E_{j'})^{-1}, \quad (6)$$

wobei mit q das molekülfeste Koordinatensystem und mit $|j\rangle$ bzw. $|j'\rangle$ die MO's bezeichnet werden. In Flüssigkeiten kann man nur die isotrope g -Faktorverschiebung Δg messen, die durch

$$\Delta g = \frac{1}{3} \sum_q \Delta g_{qq} \quad (7)$$

gegeben ist.

In der betrachteten Feldnäherung (keine Kopplung zwischen \mathbf{I} und $\mathbf{J} = \mathbf{S}$) ist also Δg feldunabhängig. Damit ist auch in der Molekülphysik der g -Faktor eine charakteristische Größe des Systems und kann quantenmechanisch berechnet werden, wenn die Molekülbahnen $|j\rangle$ und $|j'\rangle$ sowie die relativen Termniveaus bekannt sind.

Mit Hilfe der Auswahlregeln der Gruppentheorie läßt sich die Berechnung der Δg_{qq} wesentlich vereinfachen. Die Symmetrie des SO_2 -Moleküls wird durch die Punktgruppe C_{2v} beschrieben. Die MO's $|j\rangle$ sind nach dem Schema von WALSH bereits bezüglich C_{2v} mit den Quantenzahlen a_1 , a_2 , b_1 , b_2 charakterisiert. Berücksichtigt man das Transformationsverhalten der Komponenten des Drehimpulsoperators \mathbf{L} , so kann man zeigen, daß nur folgende Matrix-

elemente zur g -Faktorverschiebung beitragen¹⁷:

$$\langle A_2 | \mathbf{L}_x | B_1 \rangle, \langle A_1 | \mathbf{L}_y | B_1 \rangle, \langle B_2 | \mathbf{L}_z | B_1 \rangle. \quad (8)$$

Bei der Berechnung von Δg_{xx} gemäß (6) zeigt sich, daß für alle MO's $|A_2\rangle$ das Matrixelement $\langle A_2 | \mathbf{L}_x | B_1 \rangle$ verschwindet. (Nur bei Berücksichtigung von d-Bahnen am Schwefel würde auch Δg_{xx} einen Beitrag liefern¹⁸.)

Zur Berechnung von Δg_{yy} bzw. Δg_{zz} werden nur die am nächsten liegenden Terme $|j'\rangle = |3a_1'\rangle$ bzw. $|2b_2'\rangle$ berücksichtigt. Um die Zulässigkeit dieser Näherung zu untersuchen, muß man sowohl die Anregungsenergien als auch die Matrixelemente in Gl. (6) für die aus Symmetriegründen ebenfalls erlaubten Zumischungen

$$\frac{\langle 1b_2' | \mathbf{L}_z | 2\bar{b}_1'' \rangle}{E(2\bar{b}_1'') - E(1b_2')} \quad \text{und} \quad \frac{\langle 2a_1' | \mathbf{L}_y | 2\bar{b}_1'' \rangle}{E(2\bar{b}_1'') - E(2a_1')} \quad \text{abschätzen.}$$

Das Matrixelement $\langle 2a_1' | \mathbf{L}_y | 2\bar{b}_1'' \rangle$ ist um ca. eine Zehnerpotenz kleiner als $\langle 3a_1' | \mathbf{L}_y | 2b_1'' \rangle$. Bei dieser Abschätzung, die im Rahmen der HMO-Theorie durchgeführt wurde, sind weniger die absoluten Größen der LCAO-Entwicklungskoeffizienten entscheidend als ihre relativen Vorzeichen, die durch die spezielle Form der MO's bestimmt werden. ($|3a_1'\rangle$ -MO: nicht-bindend, daher Vorzeichen alternierend; $|2a_1'\rangle$ -MO: bindend, daher gleichsinnige Vorzeichen.) Im Gegensatz dazu läßt sich das Matrixelement $\langle 1b_2' | \mathbf{L}_z | 2\bar{b}_1'' \rangle$ gegenüber $\langle 2b_2' | \mathbf{L}_z | 2\bar{b}_1'' \rangle$ nicht vernachlässigen. Dennoch glauben wir, daß dieses Matrixelement keinen wesentlichen Beitrag zur g -Faktorverschiebung liefert, da dem Übergang $\dots {}^1A_1 \rightarrow (1b_2')^1 \dots (2\bar{b}_1'')^1 {}^1A_2$ in dem in Frage kommenden Energiebereich keine Absorptionsbande eindeutig zugeordnet werden kann. Sehr dicht neben dem Übergang ${}^1A_1 \rightarrow {}^1B_2$ [Gl. (4)] liegt zwar eine starke, bisher nicht zugeordnete Bande¹⁹ bei $42\,300\text{ cm}^{-1}$, jedoch ist ${}^1A_1 \rightarrow {}^1A_2$ als elektrischer Dipolübergang verboten, so daß er nicht zu einer starken Absorption führen kann. Bei $85\,000\text{ cm}^{-1}$ beginnen bereits die ersten Rydberg-Terme¹⁹, d. h. Übergänge zu Atomzuständen mit geänderter Hauptquantenzahl²⁰. Eine Zumischung von Zuständen,

¹⁵ D. T. WILKINSON u. H. R. CRANE, Phys. Rev. **130**, 852 [1963].

¹⁶ C. P. SLICHTER, Principles of Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1963, S. 65.

¹⁷ P. W. ATKINS u. M. C. R. SYMONS, The Structure of Inorganic Radicals, Elsevier Publ. Comp., New York 1967, S. 220.

¹⁸ P. W. ATKINS u. M. C. R. SYMONS, ibid. ¹⁷, S. 125.

¹⁹ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure III, V. Nostrand, Princeton N. J. 1966.

²⁰ G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure I, V. Nostrand, Princeton N. J. 1959.

deren Energieabstand zum Grundzustand größer ist als der Abstand zu den Rydberg-Termen, erscheint uns wenig sinnvoll, da man dann den Rahmen der LCAO-MO-Theorie von WALSH verläßt²¹.

Abb. 5 zeigt die MO's, die zur Berechnung von Δg_{qq} benutzt werden; Gl. (9) gibt explizit die LCAO-Entwicklung an:

$$\begin{aligned} |2\bar{b}_1''\rangle &= -c_1 p_x + \frac{c_2}{\sqrt{2}} (\omega_x^{(1)} + \omega_x^{(2)}), \\ |3a_1'\rangle &= c_3 p_z - \frac{c_4}{\sqrt{2}} (\omega_z^{(1)} + \omega_z^{(2)}) \\ &\quad + \frac{c_5}{\sqrt{2}} (\omega_y^{(1)} - \omega_y^{(2)}) + c_6 s, \\ |2b_2'\rangle &= \frac{c_7}{\sqrt{2}} (\omega_z^{(1)} - \omega_z^{(2)}) - \frac{c_8}{\sqrt{2}} (\omega_y^{(1)} + \omega_y^{(2)}). \end{aligned} \quad (9)$$

Hierin bedeuten s und p die s- bzw. p-AO's am Schwefel, ω die p-AO's an den Sauerstoffatomen.

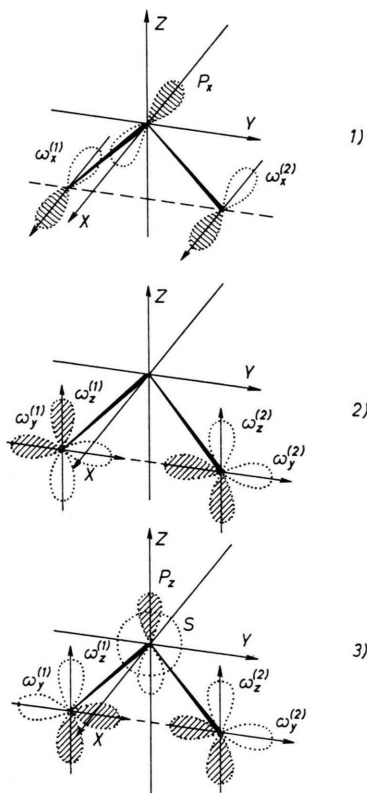


Abb. 5. 1) $|2\bar{b}_1''\rangle$ -MO, 2) $|2b_2'\rangle$ -MO, 3) $|3a_1'\rangle$ -MO.

²¹ Der von SCHNEIDER et al.²² am $\text{KCl} : \text{SO}_2^-$ -Einkristall gemessene Δg_{zz} -Wert scheint zwar daraufhin zu weisen, daß man diesen Beitrag zu g_{zz} nicht vernachlässigen darf, da aber der angegebene isotrope g -Faktor um den entsprechenden Betrag höher liegt als unser Meßwert in der Flüssigkeit, dürften Einflüsse des Kristallfeldes die Verschiebung der Werte verursachen.

In Abb. 5 sind die positiven Bereiche der Wellenfunktionen schraffiert gezeichnet. Mit Gl. (7) und $\langle p_x | \mathbf{L}_y | p_z \rangle = i$ (und zyklischer Vertauschung hiervon) erhält man

$$\begin{aligned} \Delta g_{xx} &= 0 \\ \Delta g_{yy} &= \frac{-2(c_1 c_3 \lambda_S + c_2 c_4 \lambda_O) (c_1 c_3 + c_2 c_4)}{E(2\bar{b}_1'') - E(3a_1')}, \\ \Delta g_{zz} &= -2(c_2 c_8 \lambda_O) (c_2 c_8) / \{E(2\bar{b}_1'') - E(2b_2')\}. \end{aligned} \quad (10)$$

$\lambda_S = -384 \text{ cm}^{-1}$ und $\lambda_O = -157 \text{ cm}^{-1}$ ²³ sind die Spin-Bahn-Kopplungsparameter von Schwefel bzw. Sauerstoff. Da der Übergang $^1A_1 \rightarrow ^1A_2$ verboten ist, liegen dafür keine gesicherten spektroskopischen Daten vor. Das $|2b_2'\rangle$ -MO liegt zwischen dem $|1a_2''\rangle$ -MO und dem $|3a_1'\rangle$ -MO. Aus (4) entnimmt man

$$E(2\bar{b}_1'') - E(3a_1') = 34\,500 \text{ cm}^{-1}$$

und

$$E(2\bar{b}_1'') - E(1a_2'') = 42\,500 \text{ cm}^{-1}.$$

Interpoliert man linear, so wird näherungsweise $E(2\bar{b}_1'') - E(2b_2') \approx 38\,500 \text{ cm}^{-1}$. Die Unsicherheit der Übertragung der am SO_2 gemessenen Werte sowie die der Interpolation dürften 10% nicht übersteigen.

Die LCAO-Entwicklungskoeffizienten in (10) wurden folgendermaßen bestimmt: das $|2\bar{b}_1''\rangle$ -MO wird von drei p-AO's gebildet, die auf der Molekülebene senkrecht stehen. Daher können wir auf dieses π -System die Hückelsche MO-Methode für Heteroatome anwenden²⁴. Das Coulomb-Integral α wird in der Form

$$\alpha_O = \alpha_S + h\beta \quad (11)$$

angesetzt, worin $h=1$ ²⁴ ist und β das Bindungsintegral für die Bindung S-O bedeutet. Die HMO-Ergebnisse für die antibindende $|2\bar{b}_1''\rangle$ -Bahn sind

$$c_1^2 = 2/3, \quad c_2^2 = 1/3. \quad (12)$$

Die Spindichteverteilung läßt sich durch die Messungen von SCHNEIDER et al.²² an SO_2^- in einem KCl-Einkristall experimentell prüfen. Diese Autoren bestimmten die Hauptwerte des anisotropen S^{33} -Hfs-Tensors zu

$$A_{xx} = 113; \quad A_{yy} = -54; \quad A_{zz} = -58 \text{ MHz}.$$

²² J. SCHNEIDER, B. DISCHLER u. A. RÄUBER, Phys. Status Solidi 13, 141 [1966].

²³ B. ROSEN, in: Handbuch der Physik, Band 27, Springer, Berlin 1964, S. 429.

²⁴ A. STREITWIESER, JR., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons, New York 1961, S. 117.

Der Dipol-Dipol-Wechselwirkungstensor eines axial-symmetrischen Moleküls hat die Hauptwerte $+t$; $-t/2$; $-t/2$ mit ²⁵

$$t = \frac{4}{5} \frac{g_0 \mu_B g_I \mu_K}{h} \left\langle \frac{1}{r^3} \right\rangle. \quad (13)$$

Mit dem über eine 3p-Bahn am Schwefel gemittelten Wert ²⁶ $\langle 1/r^3 \rangle = 34,1 \cdot 10^{24} \text{ cm}^{-3}$ erhält man $t = 167 \text{ MHz}$, wenn das ungepaarte Elektron in dieser Bahn lokalisiert ist. Die Spindichte in der p_z -Bahn des $|2b_1''\rangle$ -MO's erhält man durch Vergleich mit dem Meßwert A_{xx} zu $c_1^2 = 113/167 = 0,68$ in sehr guter Übereinstimmung mit den HMO-Werten.

Wir nehmen an, daß für die p-Bahnen im $|3a_1'\rangle$ -MO die gleiche Spindichte-Verteilung wie im $|2b_1''\rangle$ -MO vorliegt, d. h. $c_3^2 = 2(c_4^2 + c_5^2)$. Der Anteil der Spindichte in der s-Bahn des $|3a_1'\rangle$ -MO's, d. h. der Hybridisierungsgrad $\lambda = |c_3/c_6|$ am Zentralatom, läßt sich nach COULSON ²⁷ aus dem Bindungswinkel φ über $\lambda = (-\cos \varphi)^{1/2} / \cos(\varphi/2)$ berechnen. Diese Formel läßt sich auf das SO_2^- -Radikal anwenden, obwohl das ungepaarte Elektron keine Hybridbahn besetzt, da die Bindungsenergie des $|2b_1''\rangle$ -MO's nur wenig vom Bindungswinkel abhängt (vgl. Abb. 3).

Aus Symmetriegründen kann man für die Spindichten in den p_z - und p_y -AO's des $|2b_2'\rangle$ -MO's Gleichverteilung annehmen.

Der Bindungswinkel des neutralen SO_2 beträgt $119,5^\circ$ ¹². An Hand des Korrelationsdiagramms erwartet man für das SO_2^- eine geringfügige Abnahme des Bindungswinkels. ROSEN ²⁸ nimmt für SO_2^- $110^\circ < \varphi < 120^\circ$ an, was durch den Bindungswinkel $116,5^\circ$ des isoelektronischen Radikals ClO_2 unterstützt wird. Wir haben deshalb für SO_2^- die g -Faktorverschiebung für einen Bindungswinkel von $\varphi = (115^\circ \pm 5^\circ)$ ausgerechnet. Sie beträgt

$$\Delta g = (3,9 \pm 0,6) \cdot 10^{-3}. \quad (14)$$

Bei der Abschätzung dieses Fehlers wurde die Änderung von Δg bei vernünftiger Variation von Hybridisierungsgrad und Spindichteverteilung sowie die bereits diskutierte Unsicherheit der Energiedifferenzen berücksichtigt.

4. Meßergebnisse und Diskussion

Bei der Elektrolyse von SO_2 , das in Dimethylformamid (Leitsalz: Tetrapropylammoniumperchlorat TPAP oder Tetrabutylammoniumjodid TBAJ)

gelöst ist, beobachtet man je nach SO_2 -Konzentration zwei verschiedene EPR-Linien bei $g_1 = 2,005733 \pm 2 \text{ ppm}$ und $g_2 = 2,00691 \pm 5 \text{ ppm}$. Wie Abb. 6 b zeigt, lassen sich beide Radikale durch Temperaturänderung reversibel ineinander überfüh-

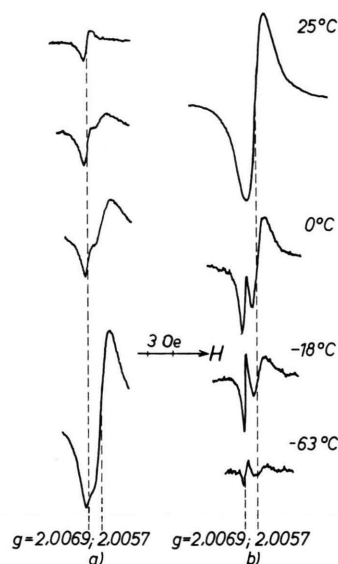
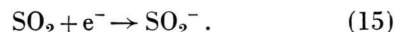
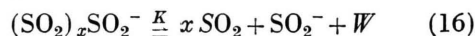


Abb. 6. a) fortschreitende Elektrolyse einer verdünnten SO_2 /DMF-Lösung, b) Radikalgleichgewicht bei verschiedenen Temperaturen.

ren. Deshalb scheint die Radikalbildung nach folgendem Reaktionsschema abzulaufen:



An das gebildete Radikalanion können sich weitere SO_2 -Moleküle aus dem umgebenden Lösungsmittel zu einem Komplex anlagern. Es bildet sich folgendes Gleichgewicht:



(K Gleichgewichtskonstante, W Wärmetönung).

Bei höheren Temperaturen sollte der Komplex dissoziieren, so daß wir dem SO_2^- den g_1 -Faktor zuordnen. Diese Überlegung wird durch die in Abb. 6 a dargestellten Spektren bei fortschreitender Elektrolyse einer stark verdünnten SO_2 /DMF-Lösung gestützt. Das zunächst gebildete Radikal mit $g_2 = 2,0069$ verschwindet und wird im weiteren Verlauf der

²⁵ A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1967, S. 111.

²⁶ R. G. BARNES, Phys. Rev. **93**, 95 [1954].

²⁷ P. W. ATKINS u. M. C. R. SYMONS ¹⁷, S. 257.

²⁸ B. ROSEN, loc. cit. ²³.

Elektrolyse von dem SO_2^- -Radikal überdeckt. Die Identifizierung des Radikals bei g_1 als SO_2^- wird weiter bestätigt durch Vergleich mit Messungen an authentischem SO_2^- . ATKINS et al.⁵ haben SO_2^- durch Dissoziation von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in wäßriger Lösung dargestellt und geben $g=2,0057$ sowie eine S^{33} -Hfs-Aufspaltung von $A=14,2$ Oe an. Unsere Nachmessungen ergaben:

$$g = 2,005630 \pm 2 \text{ ppm}, \quad A = (14,6 \pm 0,1) \text{ Oe}.$$

Die Abweichung gegenüber g_1 von 50 ppm ist wegen der unterschiedlichen Lösungsmittel nicht überraschend. Bekanntlich kann die Wechselwirkung zwischen Lösungsmittel- und Radikalmolekülen die Bahnenergien und damit die g -Faktoren verschieben. Diese Verschiebung wird in wäßrigen Lösungsmitteln besonders groß, da die Wechselwirkung über Wasserstoffbrücken mit den einsamen Elektronenpaaren in den s -Bahnen des Sauerstoffs erfolgt. Verschiebungen bis zu 350 ppm sind beim Übergang von protischen zu aprotischen Lösungsmitteln bekannt²⁹. Das elektrolytisch erzeugte Radikal bei g_1 zeigt eine S^{33} -Hfs-Aufspaltung von

$$A = (12,5 \pm 0,2) \text{ Oe}.$$

Wir nehmen an, daß für die Abweichung gegenüber dem authentischen SO_2^- in Wasser ebenfalls Lösungsmittelleffekte verantwortlich sind³⁰.

Die Linienbreite des elektrolytisch erzeugten SO_2^- liegt mit $\Delta H = (3,2 \pm 0,2) \text{ Oe}$ beträchtlich höher als die Linienbreite von SO_2^- in Wasser [$\Delta H = (0,78 \pm 0,02) \text{ Oe}$] und deutet auf eine starke Elektronenaustausch-Wechselwirkung zwischen SO_2^- und SO_2 hin. Eine Abschätzung der dadurch verursachten Linienverbreiterung ΔH mit Hilfe der Beziehung³¹

$$\Delta H = 6,5 \cdot 10^{-8} \cdot k \cdot [\text{SO}_2] \quad (17)$$

liefert für die Austausch-Konstante k die Größenordnung $10^{10} \text{ Lit/Mol} \cdot \text{sec}$. Diese Größenordnung ist mit den für k bekannten Werten verträglich^{32, 33}.

²⁹ P. J. ZANDSTRA, J. Chem. Phys. **41**, 3655 [1964].

³⁰ J. GENDELL, J. H. FREED u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **37**, 2832 [1962].

³¹ R. L. WARD u. S. I. WEISSMAN, J. Am. Chem. Soc. **76**, 3612 [1954].

³² T. A. MILLER u. R. N. ADAMS, J. Am. Chem. Soc. **88**, 5712 [1966].

³³ J. C. DANNER u. T. R. TUTTLE, JR., J. Am. Chem. Soc. **85**, 4052 [1963].

³⁴ Bei Leitsalzkonzentrationen oberhalb von 1 Mol/Lit weichen g -Faktor und Linienbreite von den Mittelwerten ab (g -Faktor +20 ppm, Linienbreite -20%). Dieses Ergebnis deutet auf einen Austauschmechanismus hin, der bei großer Leitsalzkonzentration wirksam wird. Bei einer

Der gemessene Wert Δg_{exp} für das elektrolytisch im aprotischen Lösungsmittel DMF erzeugte SO_2^- beträgt also

$$\Delta g_{\text{exp}} = (3,414 \pm 0,003) \cdot 10^{-3} \quad (18)$$

und weicht nur um 20% von der berechneten g -Faktorverschiebung (14) ab. Dieses Ergebnis zeigt, daß man den g -Faktor des SO_2^- hinreichend gut im Rahmen der einfachen LCAO-MO-Methode berechnen kann.

Die Annahme, daß das EPR-Signal bei g_2 dem Radikal $(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-$ zuzuordnen ist, wird weiter dadurch gestützt, daß beim Auflösen von $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ in reinem flüssigem SO_2 ein Signal beobachtet wird, das im g -Faktor und in der Linienbreite mit dem Signal bei g_2 innerhalb der Fehlergrenzen (± 5 ppm bzw. $\pm 0,05$ Oe) übereinstimmt. Auch die Unabhängigkeit des EPR-Signals von Leitsalzart und -konzentration deutet auf einen stabilen Komplex hin. (Variationsbereich beim TPAP: $6,3 \cdot 10^{-3} \dots 2 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/Lit}$; beim TBAJ: $2 \cdot 10^{-4} \dots 2 \cdot 10^{-1} \text{ Mol/Lit}$ ³⁴.) Linienbreite und g -Faktor des Radikalkomplexes zeigten eine deutliche Temperaturabhängigkeit von $4,5 \text{ mOe}/^\circ\text{C} \pm 30\%$ bzw. $-2,0 \cdot 10^{-6}/^\circ\text{C} \pm 15\%$ (Variationsbereich der Temperatur: +25 bis -60°C). Die Richtung dieser Temperatureffekte ist verständlich, da die Dielektrizitätskonstante von flüssigem SO_2 bei fallender Temperatur zunimmt. Damit wird die Solvation des Radikals bei tiefen Temperaturen begünstigt.

Da in Gl. (16) die Konzentrationen der 3 Reaktionspartner meßbar sind ($[\text{SO}_2]$ aus der Einwaage, $[\text{SO}_2^-]$ und $[(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-]$ aus dem EPR-Signalintensitätsverhältnis), lassen sich aus dem Temperaturegang der Signalintensitäten bei abgeschalteter Elektrolyse W , x und K bestimmen. Nach dem Massenwirkungsgesetz gilt

$$K = \frac{[\text{SO}_2^-] \cdot [\text{SO}_2]^x}{[(\text{SO}_2)_x\text{SO}_2^-]}. \quad (19)$$

Leitsalzkonzentration von z. B. 1,6 Mol/Lit ist das Verhältnis Lösungsmittelmoleküle zu Leitsalzionen 7 zu 1. Die Verringerung der Linienbreite läßt sich unter der Annahme deuten, daß die Austauschfrequenz der Spins zwischen den Radikalen durch die Bildung von Leitfähigkeitsbändern in der Lösung³⁵ (Ionenketten der Leitsalzionen zwischen den Radikalen) stark vergrößert wird und damit "exchange narrowing" eintritt. Die Verschiebung des g -Faktors zu höheren Werten weist darauf hin, daß das zum Teil in den Leitungsbändern delokalisierte Elektron mit weiteren Schwefelatomen in den SO_2 -Molekülen des Lösungsmittels wechselwirken kann.

³⁵ R. CATTERALL, J. Chem. Phys. **43**, 2262 [1965].

Aus der Thermodynamik ist für eine unter Normalbedingungen ablaufende Gleichgewichtsreaktion folgende allgemeine Beziehung bekannt^{35a}

$$\ln K = \frac{\Delta c_p}{R} \ln T + \frac{\Delta h}{RT} + \frac{\Delta S}{R}. \quad (20)$$

Hierin bedeuten Δc_p die Differenz der spezifischen Wärmen bei konstantem Druck zwischen Ausgangs- und Endsubstanzen, $\Delta h \equiv W$, ΔS Änderungen der Normalentropien, R die universelle Gaskonstante und T die absolute Temperatur. In der vorliegenden Reaktion werden sicherlich Änderungen von c_p und S vernachlässigbar sein, so daß sich (20) auf

$$\ln K = \frac{W}{RT} = x \ln [\text{SO}_2] + \ln \frac{[\text{SO}_2^-]}{[(\text{SO}_2)_x \text{SO}_2^-]} \quad (21)$$

vereinfacht. Zur Auswertung muß K als dimensionslose Größe vorliegen, daher werden die Konzentrationen durch das Verhältnis der Teilchenzahlen — bezogen auf die Gesamtteilchenzahl (einschließlich Lösungsmittelmoleküle) im Einheitsvolumen — ausgedrückt. Die Meßpunkte liegen recht gut auf einer Geraden $\ln K = f(1/T)$. Aus der Steigung folgt $W = -(6,9 \pm 0,2)$ kcal/Mol, aus dem Abschnitt erhält man $x = 1,9 \approx 2$. Wir glauben, daß das Ergebnis vernünftig ist, da in flüssigem SO_2 häufig 2 : 1-Anlagerungskomplexe mit 3-atomigen Molekülen

vorliegen³⁶. Die Gleichgewichtskonstante ergibt sich bei 0 °C zu $5,5 \cdot 10^{-7}$ [dem entspricht nach (19) $K = 8,0 \cdot 10^{-5} \text{ Mol}^2 \text{ Lit}^{-2}$].

Die Lösung des Radikalkomplexes ist blaugrün gefärbt. Die Färbung wurde nur bei höheren SO_2 -Konzentrationen beobachtet, bei denen nach Ausweis der EPR-Daten das Gleichgewicht (16) völlig nach rechts, zum Komplex $(\text{SO}_2)_x \text{SO}_2^-$, verschoben ist. Daher müssen die im optischen Absorptionsspektrum bei 400 und 580 m μ auftretenden Maxima dem Komplex $(\text{SO}_2)_x \text{SO}_2^-$ zugeordnet werden.

Die zeitliche Abnahme der EPR-Signalintensität des Radikalkomplexes erfolgt nach einer Reaktion 1. Ordnung mit einer Halbwertszeit von 45 min. Man kann daher eine Dimerisierung der Form $2(\text{SO}_2)_x \text{SO}_2^- \rightarrow 2x \text{SO}_2 + \text{S}_2\text{O}_4^{--}$ ausschließen. Es ist vielmehr anzunehmen, daß die Radikalionen mit den im Überschuß vorhandenen Leitsalzionen weiterreagieren.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse und für seine stete Kritik zu großem Dank verpflichtet. Für klärende Diskussionen danken wir Herrn Dr. M. PLATO, Herrn Dr. E. KLEIN und Herrn Dr. T. TÖRRING. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat diese Untersuchungen durch die Bereitstellung von Meßgeräten unterstützt.

^{35a} A. SOMMERFELD, Thermodynamik und Statistik, Dieterich, Wiesbaden 1952, S. 80.

³⁶ G. JANDER, H. SPANDAU u. C. C. ADDISON, Chemie in flüssigem N_2O_4 und SO_2 , Vieweg & Sohn, Braunschweig 1967.