

kann die absolute chemische Verschiebung dieser Alkaliionen in den bisher untersuchten Halogenkristallen relativ zum freien Ion angegeben werden. Es werden die Messungen von YAMAGATA¹⁶, welcher als Referenzlösungen sehr verdünnte Alkalialkalzlösungen verwendete, zugrunde gelegt:

| $\sigma(\text{Rb}^+)$ in: | $\sigma(\text{Cs}^+)$ in: |
|---------------------------|---------------------------|
| RbF | $-2,9 \cdot 10^{-4}$ |
| RbCl | $-3,2 \cdot 10^{-4}$ |
| RbBr | $-3,6 \cdot 10^{-4}$ |
| RbJ | $-3,8 \cdot 10^{-4}$ |
| CsF | $-5,0 \cdot 10^{-4}$ |
| CsCl | $-5,7 \cdot 10^{-4}$ |
| CsBr | $-6,2 \cdot 10^{-4}$ |
| CsJ | $-6,6 \cdot 10^{-4}$ |

YAMAGATA hat bei seinen Messungen keinen Fehler angegeben.

Herrn Prof. Dr. H. KRÜGER danke ich für die stete Förderung und die Unterstützung bei dieser Arbeit. – Für apparative Hinweise bin ich den Herren Dr. J. KAUFMANN und Dipl.-Phys. A. SCHWENK zu Dank verpflichtet; ebenso danke ich den übrigen Mitarbeitern, die beim Bau des Spektrometers mitgewirkt haben – Die Deutsche Forschungsgemeinschaft stellte in dankenswerter Weise Mittel zur Verfügung.

EPR-Untersuchung der *g*-Faktoren und Chlor-Hyperfeinstrukturen von gelösten aliphatischen Radikalen

K. MÖBIUS und K. HOFFMANN

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin, Berlin 33

und M. PLATO

AEG-Forschungsinstitut, Frankfurt/M.-Niederrad

(Z. Naturforsch. 23 a, 1209–1213 [1968]; eingegangen am 24. Mai 1968)

For a series of alkyl radicals we have measured the electron *g* factors and hfs splitting constants by EPR methods. The isotropic chlorine hfs constants are discussed in terms of the Karplus-Fraenkel formula $a_{\text{Cl}} = Q_{\text{CCl}}^{\text{Cl}} \varrho_{\text{C}} + Q_{\text{CIC}}^{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}$. The results indicate that $\varrho_{\text{Cl}} = \Delta(\text{Cl}) \varrho_{\text{C}}^{\pi}$ with $\Delta(\text{Cl}) = 0.16$. From this and Fischer's $\Delta(X_i)$ parameters for the other substituents, effective $\sigma\pi$ -parameters could be determined to be

$$|\bar{Q}_{\text{CCl}}^{\text{Cl}}| = |a_{\text{Cl}}|/\varrho_{\text{C}}^{\pi} = 4.7 \text{ Oe} \quad \text{and} \quad |\bar{Q}_{\text{CIC}}^{\text{Cl}}| = |a_{\text{Cl}}|/\varrho_{\text{Cl}}^{\pi} = 29 \text{ Oe}.$$

There exists a proportional relationship between the *g* factor shift Δg^{Cl} due to chlorine substituents and $\sum_{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^{\pi}$ from which $\Delta E_{\pi \rightarrow \pi}^{\text{Cl}} = 15.6 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ was determined.

Nur in wenigen Fällen^{1–6} gelang es bisher, an aromatischen π -Elektronenradikalen eine Chlor-Hyperfeinstruktur aufzulösen. Der Grund liegt vorwiegend darin, daß die beiden Chlorisotope Cl³⁵ und Cl³⁷ bei einem Kernspin von 3/2 nur ein kleines magnetisches Moment [$\mu(\text{Cl}^{35}) = 0,821 \mu_K$; $\mu(\text{Cl}^{37}) = 0,683 \mu_K$] besitzen. Deshalb muß für die gleiche isotrope Hfs-Aufspaltung am Kernort eine um den Faktor 10 größere ungepaarte Spindichte $|\Psi(0)|^2$ als bei Protonen [$\mu(\text{H}^1) = 2,793 \mu_K$; $I = 1/2$] vorliegen. Zusätzlich sind die Cl-Hfs-Linien isotopieverbreitert, da die beiden natürlichen Chlorisotope

Cl³⁵ und Cl³⁷ im Verhältnis 3 : 1 vorkommen und ihre magnetischen Momente nur so wenig voneinander verschieden sind. (Die zusätzliche elektrische Quadrupolwechselwirkung der Chlor-Kerne mit dem ungepaarten Elektron ist stark anisotrop und wird – ebenso wie die magnetische Dipol-Dipol-Wechselwirkung zwischen den Kernen und dem ungepaarten Elektron – in Flüssigkeiten durch schnelle Molekülrotationen weitgehend ausgemittelt.)

Große Chlor-Hfs-Aufspaltungen lassen sich dagegen an σ -Radikalen, wie z. B. den Iminoxyradikalen RR'C=NO[·], beobachten⁷, bei denen direkte Über-

¹ T. C. HOLLOCHER, N. M. TOONEY u. R. ADMAN, Nature 197, 74 [1963].

² B. T. ALLEN u. W. VANNESTE, Nature 204, 991 [1964].

³ P. B. AYSCOUGH, F. P. SARGENT u. R. WILSON, J. Chem. Soc. 1963, 5418.

⁴ M. BALLESTER u. J. RIERA, J. Am. Chem. Soc. 86, 4505 [1964].

⁵ L. H. PIETTE, M. OKAMURA, G. P. RABOLD, R. T. OGATA, R. E. MOORE u. P. J. SCHEUER, J. Phys. Chem. 71, 29 [1967].

⁶ M. BROZE u. Z. LUZ, J. Phys. Chem. 71, 3690 [1967].

⁷ R. O. C. NORMAN u. B. C. GILBERT, J. Phys. Chem. 71, 17 [1967].



lappung zwischen Sauerstoff- und Chlorwellenfunktionen den Hauptbeitrag zu $|\Psi(0)|^2$ liefert. Aber auch bei aliphatischen π -Radikalen, wie z. B. dem Radikal des 1,3-Dichlor-2-propanols $(\text{CH}_2\text{Cl})_2\dot{\text{C}}\text{OH}$, konnten wir die Chlor-Hfs auflösen, weil das unpaarerte Elektron nicht so weitgehend delokalisiert ist wie bei den Aromaten. Die meisten der hier mitgeteilten Hfs-Aufspaltungskonstanten wurden bereits von DIXON und NORMAN⁸ gemessen, während – mit Ausnahme des Isopropanol-Radikals⁹ – die g -Faktoren der in Tab. 1 zusammengestellten Radikale bisher nicht bekannt waren. Es ist das Ziel dieser Arbeit, den Zusammenhang der g -Faktoren und Hfs-Konstanten der chlorsubstituierten Aliphaten mit der π -SpindichteVerteilung zu diskutieren. Es wird sich zeigen, daß die Ergebnisse in Analogie zu den substituierten Semichinonen stehen^{6, 10}.

Die Radikale wurden in einer Strömungsapparatur⁸ mit schneller Durchmischung der Ausgangskomponenten innerhalb des EPR-Resonators hergestellt. Das Redoxsystem $\text{Ti}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ lieferte das OH-Hilfsradikal¹¹, das von den Aliphaten jeweils ein H-Atom abspaltet⁸. Die g -Faktoren wurden absolut aus dem Verhältnis von Mikrowellen- und Protonenresonanzfrequenz ν/ν_p mit einem relativen Fehler von $\pm 2 \cdot 10^{-5}$ bestimmt. Für den Umrechnungsfaktor C in $g = C \cdot \nu/\nu_p$ wurde $C = 3,04200 \cdot 10^{-3}$ angenommen¹². Das EPR-Spektrometer war ein AEG-Gerät¹³ vom Typ 20 X.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse zusammengefaßt. Unsere Meßwerte zeigen weder bei den Hfs-Konstan-

ten⁸ noch bei dem g -Faktor des Isopropanol-Radikals⁹ signifikante Abweichungen gegenüber den Ergebnissen anderer Autoren.

Das EPR-Spektrum des 1,3-Dichlor-2-propanol-Radikals besteht aus einem Quintett mit binomischer Intensitätsverteilung, dessen beide äußersten Linien nahezu im Rauschen verschwinden. Jede Linie zeigt eine unvollständig aufgelöste Unterstruktur, die wir auf die Chlor-Hfs-Wechselwirkung im Radikal $\text{CH}_2\text{Cl}-\dot{\text{C}}\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ zurückführen. Die Simulierung der Hauptlinie durch 7 differenzierte Lorentz-Linien mit dem relativen Intensitätsverhältnis 1 : 2 : 3 : 4 : 3 : 2 : 1, das man für zwei äquivalente Kerne erwarten würde, ergab $a_{\text{Cl}} = 0,50 \pm 0,05$ Oe bei einer Breite der Einzelkomponenten von 450 mOe. In Abb. 1 sind beobachtete und simulierte Hauptlinie gegenübergestellt.

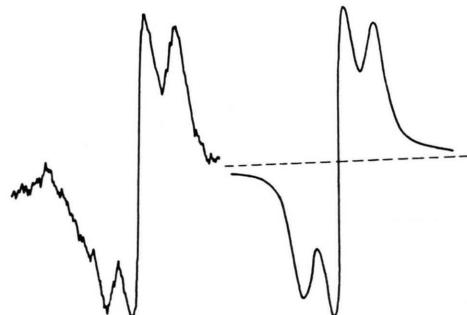


Abb. 1. Registrierte und simulierte Hauptlinie des EPR-Spektrums von $\text{CH}_2\text{Cl}-\dot{\text{C}}\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$.

| Nr. | Ausgangssubstanz | Radikal | Aufspaltungskonstanten (Oe) | | | g -Faktoren |
|-----|-----------------------------|--|-----------------------------|------------------|-----------------|--------------------|
| | | | a_{H}^x | a_{H}^y | a_{Cl} | |
| 1 | Isopropanol | $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{OH}-\text{CH}_3$ | — | 19,9 | — | 2,00299 |
| 2 | 1,3-Dichlor-2-propanol | $\text{CH}_2\text{Cl}-\dot{\text{C}}\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | — | 19,6 | 0,5 | 2,00413 |
| 3 | Essigsäure | $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{COOH}$ | 21,3 | — | — | 2,00330 |
| 4 | Monochloressigsäure | $\dot{\text{C}}\text{HCl}-\text{COOH}$ | 20,2 | — | 3,7 | 2,00677 |
| 5 | Dichloressigsäure | $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2-\text{COOH}$ | — | — | 3,1 | 2,00832 |
| 6 | Chloralhydrat | $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2-\text{COOH}$ | — | — | 3,0 | 2,00825 |
| 7 | Propionsäure | a) $\dot{\text{C}}\text{H}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$ b) $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{H}-\text{COOH}$ | 22,4 20,2 | 26,8 25,0 | — — | 2,00262 2,00327 |
| 8 | α -Chlorpropionsäure | $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{Cl}-\text{COOH}$ | — | 21,0 | 2,6 | 2,00606 |

Tab. 1. Hfs-Aufspaltungskonstanten und g -Faktoren (korrigiert um Effekte 2. Ordnung durch die Protonen-Hfs¹⁷).

⁸ W. T. DIXON u. R. O. C. NORMAN, J. Chem. Soc. **1963**, 3119; **1964**, 3625.

⁹ R. LIVINGSTON u. H. ZELDES, J. Chem. Phys. **44**, 1245 [1966].

¹⁰ H. W. BROWN, in: W. LOW, Paramagnetic Resonance, Academic Press, New York 1963, S. 704.

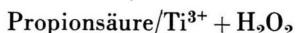
¹¹ Das OH-Hilfsradikal ist in dem wäßrigen $\text{Ti}^{3+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -System vermutlich mit $\text{Ti}^{4+}/\text{H}_2\text{O}_2$ -Komplexen assoziiert, siehe H. FISCHER, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **71**, 685 [1967]; K. TAKAKURA u. B. RANBY, J. Phys. Chem. **72**, 164 [1968].

¹² E. KLEIN, K. MÖBIUS u. H. WINTERHOFF, Z. Naturforsch. **22a**, 1704 [1967].

¹³ F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. **55**, 232 [1965].

^{13a} Durch intensive UV-Bestrahlung haben wir am System $\text{2}/\text{H}_2\text{O}_2$ das gleiche Spektrum mit verbessertem Signal-Rausch-Verhältnis erhalten, in dem die Protonen-Randlinien nicht mit der erwarteten Intensität auftreten. Unsere Zuordnung erscheint deshalb nicht völlig gesichert.

Die EPR-Linien des Systems



lassen sich vollständig durch Überlagerung der Spektren von den Radikalen $\dot{\text{CH}}_2 - \text{CH}_2 - \text{COOH}$ und $\dot{\text{CH}}_3 - \dot{\text{CH}} - \text{COOH}$ zuordnen, beide Radikale treten in vergleichbarer Konzentration auf.

Die Methylaufspaltungskonstante a_H^β des Radikals $\dot{\text{CH}}_3 - \dot{\text{CH}} - \text{COOH}$ kann man nach¹⁴ $a_H^\beta = Q_{\text{H}}^{\text{CH}_3} \cdot \varrho_\pi^\pi$ mit $Q_{\text{H}}^{\text{CH}_3} = 29,3 \text{ Oe}$ ¹⁵ und FISCHERS¹⁶ halbempirischer Beziehung $\varrho_\pi^\pi = \prod_{i=1}^3 (1 - \Delta(X_i))$ ausrechnen.

Mit¹⁶ $\Delta(\text{CH}_3) = 0,081$; $\Delta(\text{H}) = 0,000$ und $\Delta(\text{COOH}) = 0,072$ wird $a_H^\beta = 25,0 \text{ Oe}$ in Übereinstimmung mit dem Meßwert.

Wenn man in Tab. 1 die Differenz zwischen den *g*-Faktoren der chlorsubstituierten und der entsprechenden Ausgangsradikale bildet, so sollte der Rest Δg^{Cl} im wesentlichen nur den Effekt der Chloratome auf den *g*-Faktor widerspiegeln. In Abb. 2 ist Δg^{Cl} – normiert auf 1 Cl-Atom – für die hier untersuchten Radikale in Abhängigkeit von den Chlor-Hfs-Konstanten a_{Cl} aufgetragen. Offensichtlich gilt recht gut ein direkt proportionaler Zusammenhang. Wie läßt sich dieses Ergebnis verstehen?

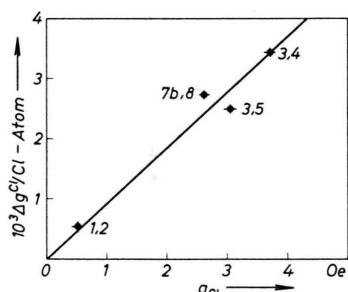


Abb. 2.
Proportionalität
zwischen Δg^{Cl}
pro Chloratom
und a_{Cl} .

Ähnlich wie in Sauerstoff- π -Radikalen röhrt auch in chlorsubstituierten π -Radikalen der Hauptbeitrag zur *g*-Faktor-Verschiebung daher, daß ein Elektron aus der nichtbindenden p-Bahn des Chlor-Atoms in die halbgefüllte π -Bahn angehoben wird. In beiden Fällen ist der Energieaufwand $\Delta E_{n \rightarrow \pi}$ klein gegen $\Delta E_{\sigma \rightarrow \pi}$ für $\sigma - \pi$ -Übergänge¹⁰. Quantitativ gilt in Analogie zu den Sauerstoff- π -Radikalen¹⁰

$$\Delta g^{\text{Cl}} = \frac{2}{3} \frac{\lambda_{\text{Cl}}}{\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{Cl}}} \sum_{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^\pi \quad (1)$$

¹⁴ H. M. McCONNELL, J. Chem. Phys. **24**, 764 [1956].

¹⁵ R. W. FESSENDEN u. R. H. SCHULER, J. Chem. Phys. **39**, 2147 [1963].

¹⁶ H. FISCHER, Z. Naturforsch. **20a**, 428 [1965].

¹⁷ R. W. FESSENDEN, J. Chem. Phys. **37**, 747 [1962].

(λ_{Cl} : Spin-Bahn-Kopplungsparameter des Cl-Atoms). Weiterhin fordert die Theorie eine lineare Abhängigkeit der Chlor-Hfs-Kopplungskonstante a_{Cl} von den π -Spindichten ϱ_{Cl}^π und ϱ_{C}^π am Chloratom bzw. am benachbarten Kohlenstoffatom^{18, 19}:

$$a_{\text{Cl}} = Q_{\text{CCl}}^{\text{Cl}} \varrho_{\text{C}}^\pi + Q_{\text{CIC}}^{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^\pi. \quad (2)$$

Der $\sigma - \pi$ -Wechselwirkungsparameter $Q_{\text{CCl}}^{\text{Cl}}$ berücksichtigt die Spinpolarisation der C–Cl-Bindung durch ϱ_{C}^π . $Q_{\text{CIC}}^{\text{Cl}}$ ist aus zwei Spinpolarisations-Anteilen durch ϱ_{Cl}^π zusammengesetzt: der Polarisation der an keiner Bindung beteiligten Elektronen (1s-, 2s-Elektronen und das einsame sp_y -Elektronenpaar) und der Polarisation der 3s-Elektronen in der sp-hybridisierten C–Cl- σ -Bindung.

Im folgenden wird Chlor als „schwacher“ Substituent behandelt, wodurch sich die Umverteilung der π -Spindichten im Rahmen einer Störungsrechnung 2. Ordnung berücksichtigen läßt. Dieses Verfahren wurde bereits von FISCHER¹⁶ erfolgreich auf substituierte Alkyradikale angewendet. Damit wird $\varrho_{\text{Cl}}^\pi \sim \varrho_{\text{C}}^\pi$, so daß sich (2) durch Einführung effektiver $\sigma - \pi$ -Parameter vereinfachen läßt:

$$a_{\text{Cl}} = \bar{Q}_{\text{CCl}}^{\text{Cl}} \varrho_{\text{C}}^\pi \quad \text{oder} \quad a_{\text{Cl}} = \bar{Q}_{\text{CIC}}^{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^\pi. \quad (3 \text{ a, b})$$

Gl. (3 b) in Verbindung mit Gl. (1) erklärt unmittelbar die experimentell gefundene Proportionalität zwischen Δg^{Cl} und a_{Cl} (Abb. 1).

Von Interesse sind vielleicht noch die Zahlenwerte der \bar{Q} -Faktoren und von $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{Cl}}$, die sich aus (1), (3 a) und (3 b) bei bekannten ϱ_{C}^π und ϱ_{Cl}^π ermitteln lassen.

Aus der gemessenen Methylaufspaltungskonstante a_H^β des Radikals $\dot{\text{CH}}_3 - \dot{\text{Cl}} - \text{COOH}$ läßt sich nach FISCHER¹⁶ der Einfluß des Chlorsubstituenten auf die Spindichteverteilung berechnen. Mit den gleichen Parametern wie oben wird $\Delta(\text{Cl}) = 0,160$, d. h. das Chloratom zieht 16% der π -Spindichte vom C₁-Atom ab. Zu dem gleichen Ergebnis gelangt man, wenn man – bei vorausgesetzter Konstanz des Parameters $Q_{\text{H}}^{\text{CH}_3}$ der Methyl-Hfs¹⁵ – die relative Änderung der gemessenen a_H^β -Werte der Radikale 7 b und 8 heranzieht (Tab. 1):

$$\begin{aligned} \Delta(\text{Cl}) &\equiv \frac{\varrho_a(7\text{b}) - \varrho_a(8)}{\varrho_a(7\text{b})} \\ &= \frac{a_H^\beta(7\text{b}) - a_H^\beta(8)}{a_H^\beta(7\text{b})} = 0,16. \end{aligned}$$

¹⁸ M. KARPLUS u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Soc. **35**, 1312 [1961].

¹⁹ M. KAPLAN, J. R. BOLTON u. G. K. FRAENKEL, J. Chem. Phys. **42**, 955 [1965].

Damit gilt:

$$\varrho_{\text{Cl}}^{\pi} = \Delta(\text{Cl}) \varrho_{\text{C}}^{\pi} = 0,16 \varrho_{\text{C}}^{\pi}. \quad (4)$$

Hier erscheint die Bemerkung angebracht, daß die für chlorsubstituierte Aromaten üblicherweise verwendeten HMO-Parameter²⁰ $k \approx 0,4$ und $h \approx 2$ einen deutlich kleineren $\Delta(\text{Cl})$ -Wert von etwa 0,04 liefern, so daß eine HMO-Behandlung der vorliegenden aliphatischen Radikale mit diesen Parameterwerten zu falschen Resultaten führen würde. Unter Benutzung des gefundenen $\Delta(\text{Cl})$ -Wertes und der von FISCHER¹⁶ angegebenen $\Delta(X_i)$ -Werte berechnen sich die in Tab. 2 aufgeführten Daten. Für die Radikale 4 und 5 ergeben sich gleichgroße \bar{Q} -Faktoren. Der Wert von $\bar{Q}_{\text{CCl}}^{\text{Cl}}$ für diese beiden Radikale stimmt sehr gut mit dem Ergebnis (4,6 Oe) von ALLEN und VANNESTE² für chlorsubstituierte Phenoxy-Radikale überein. Für die Abweichung der \bar{Q} -Faktoren von 8

| Nr. | Radikal | $\varrho_{\text{C}}^{\pi} =$ | $\varrho_{\text{Cl}}^{\pi}$ | $ \bar{Q}_{\text{CCl}}^{\text{Cl}} $ | $ \bar{Q}_{\text{CIC}}^{\text{Cl}} $ |
|-----|---|-----------------------------------|-----------------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | $\prod_{i=1}^3 (1 - \Delta(X_i))$ | | | |
| 4 | $\dot{\text{C}}\text{HCl}-\text{COOH}$ | 0,78 | 0,12 ₅ | 4,7 | 29 |
| 5 | $\dot{\text{C}}\text{Cl}_2-\text{COOH}$ | 0,66 | 0,10 ₆ | 4,7 | 29 |
| 8 | $\text{CH}_3-\dot{\text{C}}\text{Cl}-\text{COOH}$ | 0,72 | 0,11 ₅ | 3,6 | 23 |
| 2 | $\text{CH}_2\text{Cl}-\dot{\text{C}}\text{OH}-\text{CH}_2\text{Cl}$ | 0,71 | 0,02 ₂ | 0,7 | 22 |

Tab. 2. Spindichten und \bar{Q} -Faktoren (in Oe).

von den beiden anderen Werten ist möglicherweise die starke räumliche Ausdehnung der Methylgruppe verantwortlich. Unsere $\bar{Q}_{\text{CCl}}^{\text{Cl}}$ -Werte stimmen weiterhin in ihrer Größenordnung mit den Ergebnissen (1,5 – 3,5 Oe) von BROZE und LUZ⁶ für einige chlorsubstituierte aromatische Radikalionen überein.

Im Falle des Radikals 2, bei dem sich das Chlor-Atom in β -Stellung befindet, ergeben sich erwartungsgemäß andere \bar{Q} -Faktoren, wenn ϱ_{C}^{π} weiterhin die Spindichte am C₁-Atom bedeuten soll. Wir haben $\varrho_{\text{C}}^{\pi}(2)$ unter der plausiblen Annahme berechnet, daß Cl in β -Stellung wesentlich weniger Spindichte vom C₁-Atom abzieht als in α -Stellung. Diese Annahme erscheint auch durch den geringen Unterschied zwischen den a_{H}^{β} -Werten für 1 und 2 gerechtfertigt. Damit wird

$$\begin{aligned} \varrho_{\text{C}}^{\pi}(2) &= (1 - \Delta(\text{CH}_2\text{Cl}))^2 (1 - \Delta(\text{OH})) \\ &\approx (1 - \Delta(\text{CH}_3))^2 (1 - \Delta(\text{OH})) \\ &= 0,71 \quad [\Delta(\text{OH}) = 0,16]^{16} \end{aligned}$$

²⁰ A. STREITWIESER, Jr., Molecular Orbital Theory, John Wiley & Sons Inc., New York 1967.

und

$$|\bar{Q}_{\text{CCl}}^{\text{Cl}}(2)| \approx 0,5 \text{ Oe}/0,71 \approx 0,7 \text{ Oe}.$$

Der Wert von $\varrho_{\text{C}}^{\pi}(2)$ wurde über das gemessene $\Delta g^{\text{Cl}}(2)$ aus der Geraden

$$\Delta g^{\text{Cl}} = \text{const} \sum_{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^{\pi} \quad (\text{Abb. 3})$$

extrapoliert (siehe unten). $\bar{Q}_{\text{CIC}}^{\text{Cl}}(2)$ stimmt betragsmäßig recht gut mit den $\bar{Q}_{\text{CIC}}^{\text{Cl}}$ -Werten der Radikale 4, 5 und 8 überein. Das war zu erwarten, da sich $\Delta g^{\text{Cl}}(2)$ gut in den proportionalen Zusammenhang $\Delta g^{\text{Cl}} = \text{const} a_{\text{Cl}}$ einfügt (Abb. 2). Diese Übereinstimmung kann zufällig sein, da a_{Cl} nach Gl. (2) keine eindeutige Funktion von $\varrho_{\text{Cl}}^{\pi}$ ist, sondern wegen $\varrho_{\text{C}}^{\pi} \gg \varrho_{\text{Cl}}^{\pi}$ sogar in überwiegendem Maße durch den Wert von ϱ_{C}^{π} bestimmt sein dürfte.

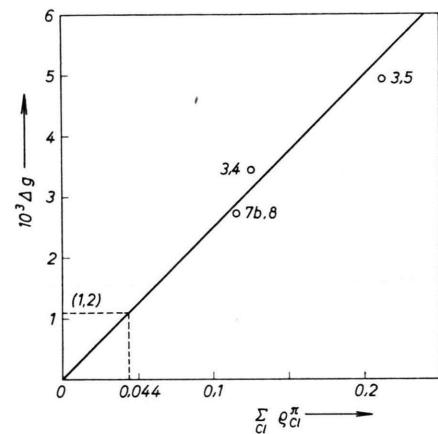


Abb. 3. Proportionalität zwischen Δg^{Cl} und $\sum_{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^{\pi}$.

Zur Ermittlung von $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{Cl}}$ wurde Δg^{Cl} in Abhängigkeit von $\sum_{\text{Cl}} \varrho_{\text{Cl}}^{\pi}$ graphisch dargestellt (Abb. 3).

Die Steigung der Ausgleichsgeraden ($2,5 \cdot 10^{-2}$) liefert nach Gl. (1) den Zahlenwert $0,67 \lambda_{\text{Cl}} / \Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{Cl}}$. Mit¹⁰ $\lambda_{\text{Cl}} = 587 \text{ cm}^{-1}$ wird $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{Cl}} = (15,6 \pm 0,7) \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$. Leider sind zum Vergleich keine Literaturwerte bekannt. Unser Ergebnis erscheint jedoch plausibel, da für Semichinon-Radikalionen

$$\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{ox}} \approx 24 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$$

gemessen wurde¹⁰. Da sich die effektiven Kernladungen von Sauerstoff und Chlor annähernd wie die zugehörigen Hauptquantenzahlen verhalten²¹, wird $E_n^{\text{Cl}} \approx E_n^{\text{ox}}$ sein. Damit sollte der Unterschied von $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{ox}}$ und $\Delta E_{n \rightarrow \pi}^{\text{Cl}}$ auf die unterschiedlichen

²¹ W. FINKELBURG, Einführung in die Atomphysik, Springer, Berlin 1958, S. 140 ff.

π -Bahnenergien $\alpha + m_0 \beta$ der ungepaarten Elektronen zurückzuführen sein. Mit m_0 (p-Benzosemichinon-Anion) $\approx -0,3$ ²², m_0 (Alkyradikale) ≈ 0 und $\beta \approx -3$ eV²⁰ lässt sich $E_{\pi}^{\text{ox}} - E_{\pi}^{\text{cl}}$ zu etwa 0,9 eV $\triangleq 7 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ abschätzen, was überraschend gut den experimentellen Befund wiedergibt.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für sein förderndes Interesse und für seine stete Kritik zu großem Dank verpflichtet. K. M. und K. H. danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Meßgeräten.

²² A. J. STONE, Mol. Phys. **6**, 510 [1963].

Quantitative Ausmessung des Chlor-Affinitätskontinuums

GÜNTHER MÜCK und HANNS-PETER POPP

Elektrophysikalisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **23 a**, 1213—1220 [1968]; eingegangen am 22. Mai 1968)

The radiation emitted from the axis of a low current cylindric arc in chlorine was quantitatively recorded. In the UV-region appears the affinity-continuum of chlorine which begins at a longwave threshold of 3428 Å yielding an electron-affinity for Cl of 3.616 eV. With spectroscopic temperature measurements and by means of Kirchhoff's law, the absorption coefficient of the affinity-continuum is obtained after separation from the background with a linear extrapolation. Thereby the detachment cross section of the negative chlorine-ion is calculated as a function of photon energy. Deviations from thermodynamic equilibrium are accounted for.

Bei der Anlagerung freier Elektronen an neutrale Atome mit positiver Elektronenaffinität wird der frei werdende Energiebetrag vorwiegend in Form eines Affinitätskontinuums abgestrahlt. Die entstehenden negativen Ionen und ihr Spektrum sind für die Atom- und Astrophysik von Interesse. Ähnlich wie das Wasserstoff-Affinitätskontinuum an der spektralen Verteilung des Sonnenlichtes wesentlich beteiligt ist¹, vermutet man für die Spektren kalter Sterne eine Beteiligung des Chlor-Affinitätskontinuums^{2, 3}.

Qualitativ wurde das Chlor-Affinitätskontinuum im Stoßrohr von BERRY^{4, 5} und PIETSCH⁶ sowie im Lichtbogen von MÜCK und POPP⁷ nachgewiesen und aus der langwelligen Kontinuumsgrenze die Elektronenaffinität des Chlors bestimmt. Es zeigte sich, daß das Halogen Chlor die größte Elektronenaffinität aller Elemente besitzt.

Ein Versuch zur quantitativen Messung des „Minus“-Kontinuums von Chlor (Affinitäts- und frei-frei-Kontinuum der Elektronen und Chloratome) wurde von HENNING⁸ mit Hilfe eines in Chlorgas bei Atmosphärendruck betriebenen zylindersymmetrischen Hochstrombogens unternommen. Ein Affini-

tätskontinuum konnte jedoch nicht beobachtet werden.

Die quantitative Messung des Fluor-Affinitätskontinuums von POPP⁹ zeigt jedoch eine einfache und relativ gute Möglichkeit zur Messung von Affinitätskontinua auf. Dazu wird ein zylindersymmetrischer Lichtbogen in dem zu untersuchenden Gas bei Atmosphärendruck und Stromstärken unter 10 Ampère betrieben, um bei den dabei auftretenden niederen Temperaturen ein möglichst großes Verhältnis von Affinitätskontinuum zum Untergrund zu erhalten. Diese Methode wird hier zur quantitativen Messung des Chlor-Affinitätskontinuums ebenfalls angewendet und der Einfluß der bei Niederstrom-Lichtbögen auftretenden Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht berücksichtigt.

1. Messungen

1.1 Der Chlor-Lichtbogen

Da das Halogen Chlor im Gegensatz zu Fluor Quarzglas nicht angreift, kann das Lichtbogengefäß im wesentlichen aus einem wassergekühlten Quarzrohr hergestellt werden. Um die Strahlung des Bogenkerns be-

¹ R. WILDT, Astrophys. J. **89**, 295 [1939].

² R. WILDT, Astrophys. J. **89**, 611 [1939].

³ R. KANDEL, C. R. Acad. Sci. Paris **262 B**, 309 [1966].

⁴ R. S. BERRY, C. W. REIMANN u. G. N. SPOKES, J. Chem. Phys. **37**, 2278 [1962].

⁵ R. S. BERRY u. C. W. DAVID, Atomic Collision Processes, North Holland Publishing Co., Amsterdam 1964, S. 453.

⁶ G. PIETSCH, Z. Naturforsch. **22 a**, 2127 [1967].

⁷ H.-P. POPP, 8. Intern. Conf. Phenomena Ionized Gases, Springer, Wien 1967, S. 448.

⁸ H. HENNING, Z. Phys. **169**, 467 [1962].

⁹ H.-P. POPP, Z. Naturforsch. **22 a**, 254 [1967].