

schiebt sich dabei allmählich zu kleineren Geschwindigkeiten.

Aber selbst bei den kleinsten Energien von etwas über 1 eV, bei denen noch Messungen angestellt werden konnten, befindet sich der Bandenschwerpunkt weit von der Geschwindigkeit des Schwerpunktes  $\frac{M_1}{M_1+M_2} v_1$  entfernt. Wenn man den Verlauf der Kurve roh extrapoliert, so wird man die Bildung eines Komplexes, der annähernd isotrop im Schwerpunktsystem zerfällt, zwischen  $E_1 = 0,1$  bis 1 eV erwarten dürfen. Es scheint demnach, daß in Reaktionen vom Typ nach Gl. (3) etwas leichter ein Kom-

plex gebildet wird als in Reaktionen mit  $D_2$  nach Gl. (1), bei denen die kinematische Untersuchung überhaupt keinen Anhaltspunkt zur Komplexbildung ergab. Das Stripping-Modell ist also auch für die Reaktion nach Gl. (3) erstaunlich gut erfüllt, wenn gleich die erwähnte unsymmetrische Bandenverbreiterung auf eine stärkere Wechselwirkung des einfallenden Ions mit dem  $CD_3$ -Rest hinweist als mit dem Spektator D-Atom bei den Reaktionen mit  $D_2$ .

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Einer von uns (D.H.) ist der Firma CIBA für die Gewährung eines Stipendiums sehr zu Dank verbunden.

## Chemische Reaktionskinematik

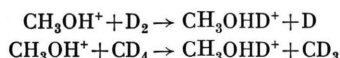
### X. Übergang Stripping $\rightarrow$ Komplex bei D-Atom-Übertragungsprozessen

A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT UND K. LACMANN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin, Sektor Strahlenchemie, Berlin-Wannsee

(Z. Naturforsch. 23 a, 2090—2094 [1968]; eingegangen am 27. September 1968)

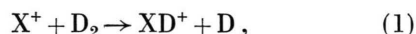
The distribution of the translational energy in the forward direction has been measured for the ions resulting from the reactions



at various relative kinetic energies. At high energies, spectator stripping was observed. At low energies, intermediate complexes which isotropically decay are formed. The reaction with  $D_2$  has a threshold of about 0.2 eV in the CM system. The complex that is formed at energies slightly above the threshold decays without kinetic energy of the products. At high energies, exploding complexes are formed until stripping mainly determines the collision mechanism.

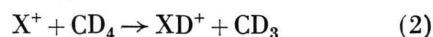
A simple model for D-atom transfer is proposed in which both the collision time and the resonance for energy transfer from the critical degree of freedom of the transition species into the other internal degrees of freedom are regarded. The relaxation time for the energy distribution among the degrees of freedom is estimated from the observed stripping  $\rightarrow$  complex transition energies. Values of some  $10^{-14}$  sec were obtained, which shows that internal energy relaxation in polyatomic species is a very fast process.

Der Stoßmechanismus von D-Übertragungsreaktionen ist bisher nur für relativ einfache Systeme untersucht worden. Typisch hierfür sind die Reaktionen vom Typ



bei denen  $X^+ = Ar^+, N_2^+$  oder  $CO^+$ . Der Stoßvorgang wird hier recht gut durch das Stripping-Modell über einen weiten Energiebereich beschrieben<sup>1</sup>. Eine Modifizierung dieses Modells war bei kleinen Ener-

gien der stoßenden Teilchen erforderlich, um den anziehenden Polarisationskräften zwischen den Reaktanden bzw. den Produkten Rechnung zu tragen<sup>2,3</sup>. Wenn die reagierenden Teilchen vielatomig sind, werden Abweichungen vom Stripping-Modell beobachtet, und zwar deuten diese Abweichungen auf die Bildung eines Komplexes hin, der im extremen Fall isotrop im Schwerpunktsystem zerfällt. Im Falle der Reaktionen vom Typ



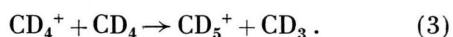
<sup>1</sup> A. HENGLEIN, K. LACMANN u. G. JACOBS, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 279 [1965].

<sup>2</sup> Z. HERMAN, J. KERSTETTER, T. ROSE u. R. WOLFGANG, Disc. Faraday Soc. 44, 123 [1967].

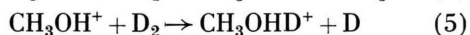
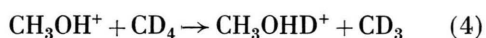
<sup>3</sup> A. DING, A. HENGLEIN, D. HYATT u. K. LACMANN, Z. Naturforsch., im Druck.



sind diese Abweichungen relativ klein<sup>3</sup>. Wesentlich stärkere Tendenz zur Komplexbildung besteht bei der Reaktion<sup>4</sup>



Dieser Effekt wird im folgenden weiter an den Reaktionen



erforscht. Bemerkenswerterweise hat die Reaktion nach Gl. (5) eine Schwellenenergie. Es wird gezeigt werden, daß intermediäre Komplexe, die länger als eine halbe Rotationsperiode leben, in beiden Reaktionen bei kleiner Energie gebildet werden und daß ein Übergang vom Komplex- zum Stripping-Mechanismus mit zunehmender Energie erfolgt. Diese Ergebnisse sind von Interesse im Hinblick auf das Problem der Energieverteilung zwischen den verschiedenen Freiheitsgraden der reagierenden Teilchen (einschließlich des „kritischen“ Freiheitsgrades), die gewährleistet sein muß, wenn die Theorie vom „Übergangszustand“ auf eine Reaktion angewandt werden soll.

Die Experimente wurden wie früher beschrieben ausgeführt<sup>3,4</sup>, indem die Verteilung der translatorischen Energie des Produkt-Ions in der Richtung des einfallenden Ions gemessen wurde. Die primären Ionen werden durch Elektronenstoß erzeugt, beschleunigt, massen-selektiert, abgebremst und durch einen kleinen Stoßraum, der das  $\text{CD}_4$ - bzw.  $\text{D}_2$ -Targetgas enthält, geschossen. Diejenigen Produkt-Ionen, die unter kleineren Winkeln als  $10^\circ$  gestreut werden, gelangen aus dem Stoßraum und werden anschließend auf ihre Energieverteilung und Masse analysiert. Diese Methode ist recht primitiv; Details des Stoßmechanismus sollen später durch die Messung der Winkel- und Energieverteilung des Produkt-Ions erforscht werden.

### Die Reaktion $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{CD}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{OHD}^+ + \text{CD}_3$

Abb. 1<sup>†</sup> zeigt die Lage der Produkt-Ion-Bande im Energiespektrum für verschiedene Energien  $E_1$  des einfallenden Ions (Laborsystem) bzw. für verschiedene relative kinetische Energien (CM-System). Die

Meßpunkte gelten für das Maximum der Bande des Produkt-Ions. Die Breite der Bande, innerhalb deren 80% der Produkt-Ionen erscheinen, ist ebenfalls angegeben. Die gestrichelten Linien geben die errechnete Energie des Produkt-Ions an: a) für Spektator-Stripping:  $\frac{E_3}{E_1} = \frac{M_1}{M_3} = 0,940$ , und b) für die Bildung eines intermediären Komplexes, der sich mit der Energie  $E_1 \cdot \frac{M_1}{M_1 + M_2}$  vorwärts bewegt und praktisch ohne Freiwerden translatorischer Energie zerfällt; das Produkt-Ion erscheint dann bei

$$\frac{E_3}{E_1} = \frac{M_1 M_3}{(M_1 + M_2)^2} = 0,403^*.$$

Um diese Energie sollte eine annähernd gleichmäßige Verteilung der Produkt-Ion-Intensität gefunden werden, wenn translatorische Energie beim Zerfall des Komplexes frei wird.

Die Bande des Produkt-Ions liegt bei hohen Energien etwa an der Stelle, die auf Grund des Stripping-Modells zu erwarten ist. Mit kleiner werdender Energie wird die Bande breiter und verschiebt sich zu kleineren Energien. Bei einige Zehnteln eV relativer kinetischer Energie erfolgt die Reaktion nicht mehr impulsiv, sondern im wesentlichen über einen isotrop zerfallenden Komplex.

### Die Reaktion $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OHD}^+ + \text{D}$

In Abb. 2 ist als Maß des Wirkungsquerschnitts der Reaktion das Verhältnis der Intensitäten von Produkt- und Primär-Ion gegen die Energie des einfallenden Ions im Laborsystem bzw. die relative kinetische Energie aufgetragen. Bei kleinen Energien nimmt der Wirkungsquerschnitt mit abnehmender Energie nicht mehr zu, sondern durchläuft ein Maximum, um schließlich wieder kleiner zu werden. Als Schwellenwert der Reaktion extrapoliert man ungefähr 0,2 eV (bzw. 2 eV des Ions im Laborsystem). Weil das Methanol-Ion bei seiner Bildung durch Elektronenstoß innere Energie mitbekommen kann, stellt die Anregungsfunktion nach Abb. 2 eine komplizierte Überlagerung einzelner Funktionen für die verschiedenen beteiligten Anregungszustände des Ions dar. Immerhin ist die Reaktion — durch die Existenz einer Schwellenenergie

<sup>4</sup> A. DING, A. HENGLEIN u. K. LACMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 779 [1968].

<sup>†</sup> Abb. 1 befindet sich auf S. 2093.

\* Die Indizes 1, 2, 3 und 4 beziehen sich auf das einfallende Ion, die Targetmolekel, das Produkt-Ion und das neutrale Produkt.  $E$  sind translatorische Energien im Laborsystem,  $M$  sind Massen.

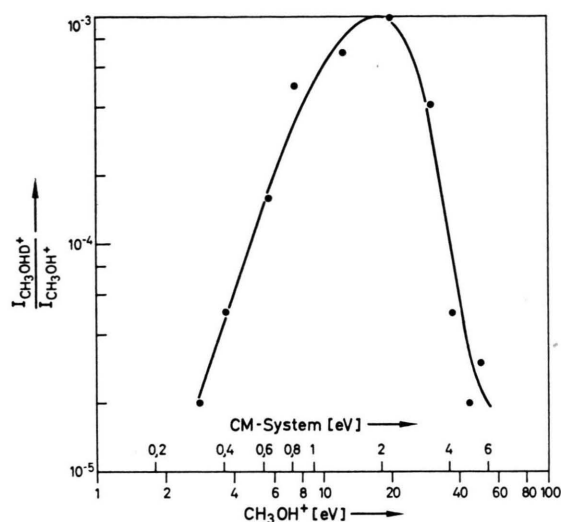


Abb. 2. Relativer Wirkungsquerschnitt (ausgedrückt als das Verhältnis der gemessenen Intensitäten von Produkt- und Primär-Ion der Reaktion  $\text{CH}_3\text{OH}^+ + \text{D}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{OHD}^+ + \text{D}$  als Funktion der Energie des einfallenden Ions (Laborsystem) bzw. der relativen kinetischen Energie (CM-System).

gie — in charakteristischer Weise verschieden von den bisher untersuchten.

Abb. 3 zeigt die Verteilung der translatorischen Energie in Vorwärtsrichtung für das einfallende und das Produkt-Ion bei verschiedenen Energien im Laborsystem. Bei hohen Energien erscheint die Bande des Produkt-Ions an der nach dem Stripping-Modell errechneten Stelle (S). Mit kleiner werdender Energie der Reaktanden verschiebt sich die Bande auf die Schwerpunktenenergie des Systems zu (K), was auf einen intermediären, weitgehend isotrop zerfallenden Komplex hinweist. Der Übergang Stripping  $\rightarrow$  Komplex erfolgt innerhalb eines relativ engen Bereichs, d. h. zwischen etwa 30 und 50 eV im Laborsystem. Die Abbildung zeigt auch ein Spektrum (bei  $E_1 = 37$  eV), das zwei Maxima für das Produkt-Ion enthält, ähnlich wie früher für die Reaktion nach Gl. (3) beobachtet<sup>4</sup>. In Abb. 4 sind die Ergebnisse zusammenfassend durch Auftragung der Energie des Produkt-Ions (in Einheiten von  $E_1$ ) gegen die Energie  $E_1$  des einfallenden Ions bzw. die relative kinetische Energie dargestellt. Die Punkte geben die Lage des Bandenmaximums an, die Enden der vertikalen Linien die Energien, bei denen 10% der Ionen größere bzw. kleinere Energie haben. Die Bandenbreite wurde bereits um die Breite der Bande des Primär-Ions korrigiert.

Die Bande des Produkt-Ions wird mit abnehmender Energie zunächst breiter, um schließlich bei An-

näherung an die Schwellenenergie wieder enger zu werden. Schließlich ist die Bande des Produkt-Ions nicht breiter als die des Primär-Ions. Kurz oberhalb der Schwellenenergie zerfällt der Komplex offenbar ohne nennenswerte kinetische Energie der Produkte. Bei höheren Energien kommt es immer mehr zur „Explosion“ des Komplexes, bis schließlich der Stripping-Mechanismus den Reaktionsablauf bestimmt.

## Diskussion

Die für die Reaktionen nach Gln. (4) und (5) beobachteten Übergänge zwischen dem Stripping- und Komplex-Mechanismus bestätigen die eingangs ausgesprochene Vermutung, daß isotrop zerfallende Komplexe bei D-Übertragungsprozessen zwischen polyatomaren Reaktionspartnern relativ leicht, d. h. noch bei relativen kinetischen Energien der Partner von einigen eV gebildet werden können. Die große Anzahl an Freiheitsgraden in den Partnern bzw. dem Komplex erleichtert offenbar die Komplexbildung im Vergleich zum Stripping-Mechanismus<sup>4</sup>.

Wie bei allen zuvor untersuchten Wasserstoffübertragungsreaktionen wird das Produkt-Ion bei hohen Energien bevorzugt nach vorwärts im Schwerpunktsystem gestreut, und zwar erscheint es in der Nähe der nach dem Spektator-Modell errechneten Geschwindigkeit bzw. Energie. Spektator-Stripping bedeutet, daß aus dem „kritischen“ Freiheitsgrad  $\text{X}^+ \cdots \cdots \text{HR}$ , der zunächst translatorischer, später oszillatorischer Natur ist, während der Annäherung der Partner keine Energie in die übrigen Schwingungsfreiheitsgrade der Teilchen „abfließt“. Bei dem Stripping-Prozeß bleibt die relative kinetische Energie des  $\text{X}^+ - \text{D}$ -Systems in diesem Freiheitsgrad weitgehend gespeichert. Steht mit abnehmender relativer kinetischer Energie der Partner mehr Zeit zur Wechselwirkung zur Verfügung, erfolgt jene Übertragung von Energie aus dem kritischen in die übrigen Freiheitsgrade effektiver. Neben dem Zeitfaktor spielt aber noch ein „Resonanz“-Faktor eine wichtige Rolle: Ist z. B. das einfallende Ion  $\text{X}^+$  einatomig wie im Falle des  $\text{Ar}^+$  und der D-Donator die  $\text{D}_2$ -Molekel, wird die Energie besonders schlecht übertragen, denn wie bereits eingangs erwähnt, fand man hier das Stripping-Modell selbst bei sehr kleiner Energie  $E_1$  um 1 eV erfüllt<sup>2,3</sup>. Die Resonanz zwischen dem  $\text{D}_2$ -Oszillator hoher Schwingungsquanten und den kleinen Quanten des translatorisch-

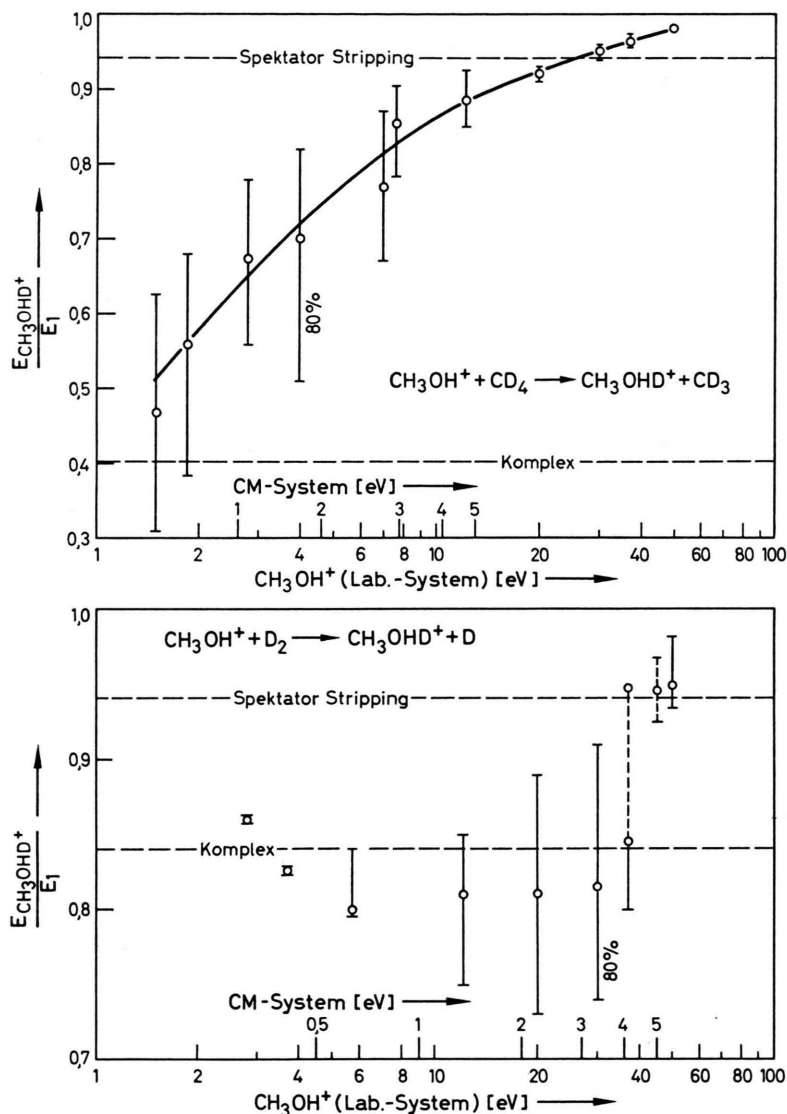


Abb. 4. Die Energieverteilung in Vorwärtsrichtung des Produkt-Ions (in Einheiten von  $E_1$ ) in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  des einfallenden Ions im Labor- bzw. Schwerpunktsystem. Die vertikalen Linien geben die Bandenbreite (korrigiert für die Bande des Primär-Ions), die Kreise die Lage des Bandenmaximums an.

oszillatorischen Freiheitsgrades im Übergangszustand ist offenbar recht schlecht. Die Folge ist der beobachtete impulsive Mechanismus der Reaktion bis hinunter zu kleinen Energien. Bei einer großen Anzahl von Atomen bzw. inneren Freiheitsgraden im Ion oder D-Donator besteht bessere Resonanz, so daß selbst bei ziemlich hohen relativen kinetischen Energien von einigen eV noch Komplexe gebildet werden.

Abb. 1. Die Energieverteilung in Vorwärtsrichtung des Produkt-Ions (in Einheiten von  $E_1$ ) in Abhängigkeit von der Energie  $E_1$  des einfallenden Ions im Laborsystem bzw. im Schwerpunktsystem (CM). Die vertikalen Linien geben die Bandenbreite, die Kreise die Lage des Bandenmaximums an.

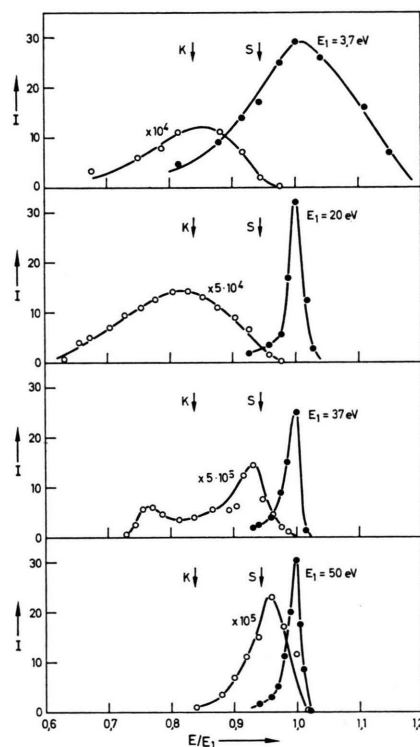


Abb. 3. Die Verteilung der translatorischen Energie  $E$  in Vorwärtsrichtung des Primär- und des Produkt-Ions für verschiedene Energien  $E_1$  des Primär-Ions im Laborsystem. S: berechnet für Spektator-Stripping; K: berechnet für isotrop zerfallenden Komplex.

Wenn ein Komplex, der isotrop zerfällt, bei kinematischen Untersuchungen nachgewiesen wird, darf man sicher sein, daß eine weitgehende Verteilung der relativen kinetischen Energie auf alle Freiheitsgrade, einschließlich des kritischen, während der Annäherung der Partner stattgefunden hat. Aus unseren Ergebnissen ist zu schließen, daß dies bei Schwerpunktsenergien unter 1 eV für polyatomare Reaktionspartner der Fall ist. Jene Verteilung ist eine



Voraussetzung für die statistisch-mechanische Behandlung von „Übergangszuständen“ nach der Eyring-Theorie. Man darf deshalb den Schluß aus unseren Ergebnissen ziehen, daß die Theorie vom Übergangszustand unterhalb 1 eV tatsächlich anwendbar ist, mit Ausnahme einiger einfacher Systeme, wie das erwähnte System  $\text{Ar}^+ + \text{D}_2$ .

Bei einer Energie des einfallenden Ions von 40 eV befindet man sich gerade im Übergangsbereich zwischen dem Stripping- und Komplex-Mechanismus für die Reaktion nach Gl. (5) (Abb. 3). Die Geschwindigkeit des Ions beträgt hier  $1,6 \cdot 10^6 \text{ cm} \cdot \text{sec}^{-1}$ . Nimmt man an, daß die Wechselwirkung mit der  $\text{D}_2$ -Targetmolekel im wesentlichen über einen Abstand von 3 Å erfolgt, errechnet sich eine Stoßzeit von  $2 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ . Diese Zeit mag als rohe Abschätzung der Zeit zur Relaxation der überschüssigen Energie zwischen dem kritischen und den übrigen Freiheitsgraden der reagierenden Teilchen (im we-

sentlichen des vielatomigen Ions) gelten. Für die Reaktion zwischen dem Molekel-Ion und der  $\text{CD}_4$ -Molekel, bei der die relative kinetische Energie bei gleicher Geschwindigkeit viel größer ist als bei der Reaktion mit  $\text{D}_2$  (und entsprechend der Betrag der zu verteilenden Energie), entnimmt man aus Abb. 1 eine Übertragungsenergie von ca. 4 eV des Ions im Laborsystem. Die Zeit zur Relaxation wird unter diesen Umständen etwa  $6 \cdot 10^{-14} \text{ sec}$ . Jedenfalls zeigen diese einfachen Abschätzungen, daß in vielatomigen Reaktionspartnern die Zeit zur Verteilung der Schwingungsenergie auf die verschiedenen Freiheitsgrade etwas kleiner oder etwa gleich der Zeit ist, die für eine Schwingungsperiode in den beteiligten Freiheitsgraden benötigt wird.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Untersuchungen. Einer von uns (D.H.) ist der Firma CIBA für die Gewährung eines Stipendiums sehr zu Dank verbunden.

## Temperature and Solvent Dependence of $^{13}\text{C}$ —H Spin-Spin Coupling Constant $J_{\text{CH}}$ in Ethyl Formate

ERKKI RAHKAMAA and JUKKA JOKISAARI

Laboratory of Molecular Spectroscopy, Department of Physics, University of Oulu, Oulu, Finland

(Z. Naturforsch. 23 a, 2094—2097 [1968]; received 20 September 1968)

PMR spectra of pure ethyl formate and its solutions in carbon tetrachloride, carbon disulfide and acetone indicate that both the directly bonded  $^{13}\text{C}$ —H coupling constant and the chemical shift of the formyl group vary with temperature, solvent and concentration. Some aspects of the temperature and solvent dependence of  $J_{\text{CH}}$  and  $\delta$  can be related to the intermolecular hydrogen bonding involving the formyl proton. The possibility of the existence of other factors must however not be forgotten.

The temperature and solvent effects on the  $^{13}\text{C}$ —H coupling constant have been studied by many authors<sup>1-8</sup>. However, there is no adequate theory to explain these effects.

LASZLO<sup>4</sup> has pointed out that the temperature dependence of  $J_{\text{CH}}$  could be explained by a combination of intramolecular and intermolecular effects. The former could be the excitation of differ-

ent vibrational states in the C—H bond, and the latter dispersion forces and self-association.

According to EVANS<sup>1</sup>, there is a qualitative relation between the increase in  $J_{\text{CH}}$  of chloroform and the proton acceptor strength of the solvent molecules. The experimental results of DOUGLAS and DIETZ<sup>6</sup> are in accordance with the Evans' hypothesis. Some investigators<sup>9</sup> have pointed out that the sol-

<sup>1</sup> D. F. EVANS, J. Chem. Soc. **1963**, 5575.

<sup>2</sup> K. FREI and H. J. BERNSTEIN, J. Chem. Phys. **38**, 1216 [1963].

<sup>3</sup> C. MARTIN, B. CASTRO, and M. MARTIN, C. R. Acad. Sci. Paris **261**, 395 [1965].

<sup>4</sup> P. LASZLO, Bull. Soc. Chim. France **1966**, 558.

<sup>5</sup> C. L. BELL and S. S. DANYLUK, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2344 [1966].

<sup>6</sup> A. W. DOUGLAS and D. DIETZ, J. Chem. Phys. **46**, 1214 [1967].

<sup>7</sup> W. H. DE JEU, H. ANGAD GAUR, and J. SMIDT, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas **84**, 1621 [1965].

<sup>8</sup> V. S. WATTS, J. LOEMKER, and J. H. GOLDSTEIN, J. Mol. Spectr. **17**, 348 [1965].

<sup>9</sup> S. L. SMITH and A. M. IHRIG, J. Chem. Phys. **46**, 1181 [1967]. References on the earlier papers concerning intermolecular electric fields are collected here.