

W, die Küvette K und den ROTAMESSER RM (Fa. R o t a, Öflingen) in das Rücklaufgefäß R gedrückt. Mit RM wird die Durchflußgeschwindigkeit gemessen. Über die Schleuse S kann man die Substanz wieder in das Vorratsgefäß V bringen, ohne den Kreislauf zu unterbrechen. Die verbrauchte Substanz (im wesentlichen H_2O_2) kann über das Nachfüllgefäß N zugesetzt werden.

Das optische System besteht aus der UV-Lichtquelle, zwei Linsen und dem Bestrahlungsresonator. Die Lichtquelle ist eine Quecksilberhöchstdrucklampe Philips SP 900 W/1 (luftgekühlt), ein der Lampe General Electric F-H6 ähnlicher Typ. Nur der Elektrodenabstand ist hier kürzer und die Leuchtdichte entsprechend höher. Zur Fokussierung des Lichtes werden zwei bikonvexe Linsen aus Suprasil II benutzt (Brennweite 100 mm, Durchmesser 100 mm). An Stelle der üblichen Bestrahlungsresonatoren mit einem Schlitzgitter benutzen wir einen Resonator mit kurzem Bestrahlungsschlot großer Apertur⁴. Für die ESR-Messungen stand ein AEG-Spektrometer vom Typ 20 X mit Temperatureinrichtung und NMR-Feldmesser zur Verfügung⁵.

2. Ergebnisse und Diskussion

Behinderte Rotation der $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe im Radikal $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}_3$ ist mit der ESR dann nachweisbar, wenn die α -Hfs-Konstanten verschieden sind. ZELDES und LIVINGSTON⁶ haben bei -53°C eine Nichtäquivalenz der beiden α -Protonen in diesem Radikal beobachtet, sie aber nicht erklärt.

Das ESR-Spektrum (Abb. 2) besteht bei Zimmertemperatur aus einem Triplett, dessen Linien von zwei (scheinbar) äquivalenten Protonen herrühren. Jede der Triplettlinien ist durch die Methylprotonen in ein Quartett aufgespalten. Die Nichtäquivalenz

der beiden α -Protonen äußert sich bei tieferen Temperaturen in einer zusätzlichen Aufspaltung der Mittellinien des Triplets^{6a}.

Wir haben die Aufspaltung der Mittellinien zwischen -13°C und $+52^\circ\text{C}$ untersucht und im Rahmen der Theorien von GUTOWSKY und HOLM⁷ und DAS⁸ analysiert. Nach DAS läßt sich behinderte Rotation in einem zweifach periodischen Potential in guter Näherung als Sprungprozeß zwischen zwei diskreten Molekülkonformationen beschreiben, wenn die Potentialbarriere E_a zwischen beiden Konformationen groß genug ist. Dann ist die eigentliche Sprungzeit $\tau_0 = 1/k_0$ sehr klein gegenüber der mittleren Lebensdauer $\tau = 1/k$ eines diskreten Zustandes, und es gilt

$$k = k_0 \exp(-E_a/RT) \quad (2)$$

mit einem unten näher zu besprechenden Frequenzfaktor k_0 .

Die behinderte Rotation der $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe sieht also in diesem Modell folgendermaßen aus: Das Molekül verharrt im Mittel τ Sekunden in der planaren Konformation und geht anschließend in τ_0 Sekunden in einen Zustand über, in dem die beiden Protonen der $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe ausgetauscht sind. Da die Aufspaltungskonstanten a_{cis} und a_{trans} der beiden α -Protonen in cis- und trans-Position zum Sauerstoff verschieden sind, und die Orientierung der Kernspins während des Sprunges erhalten bleibt, kann die Resonanzfrequenz des ungepaarten Elektrons nach dem Sprung um $\delta\omega = a_{\text{cis}} - a_{\text{trans}}$ größer oder kleiner sein als vor dem Sprung. Das ist genau

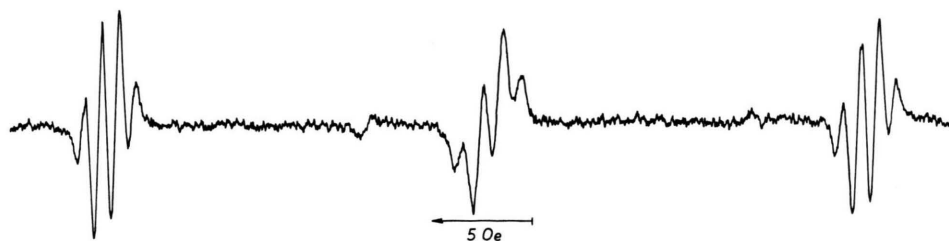


Abb. 2. Spektrum des Radikals $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{CO}-\text{CH}_3$ bei Zimmertemperatur.

⁴ G. GOLDE u. K. MÖBIUS, Z. Angew. Phys., im Druck.

⁵ F. SCHNEIDER, W. HEINZE u. W. SUDARS, AEG-Mitt. **55**, 3 [1965].

⁶ H. ZELDES u. R. LIVINGSTON, J. Chem. Phys. **45**, 1946 [1966].

^{6a} Behinderte Rotation der $\dot{\text{C}}\text{H}_2$ -Gruppe wurde kürzlich bereits von KATO und RYUJI, J. Phys. Soc. Japan **26**, 948 [1969], am $\text{H}_2\dot{\text{C}}-\text{COO}^-$ -Radikal mit der ESR beobachtet.

⁷ H. S. GUTOWSKY u. C. H. HOLM, J. Chem. Phys. **25**, 1228 [1956].

⁸ T. P. DAS, J. Chem. Phys. **27**, 763 [1957].

dann der Fall, wenn die Protonenspins antiparallel zueinander orientiert sind⁹. Daher beeinflusst die behinderte Rotation nur die Mittelgruppe des Spektrums. Die Nichtäquivalenz der beiden α -Protonen ist aber nur auflösbar, wenn die Sprungfrequenz (Austauschfrequenz) k klein gegen $\delta\omega$ ist. Mit wachsender Frequenz k , also mit steigender Temperatur T nach Gl. (2), verschmelzen die beiden ur-

sprünglich getrennten Linien, um für $k \rightarrow \infty$ gegen eine einzige Lorentz-Linie doppelter Intensität zu konvergieren (die Methylprotonenaufspaltung wurde hierbei nicht berücksichtigt).

Die Absorptionskurve für beliebige Frequenzen k wurde von GUTOWSKY und HOLM⁷ berechnet. Die erste Ableitung dieser Kurve findet man bei CORVAJA¹⁰:

$$\frac{dv}{d\Delta\omega} = N \frac{(\tau_r^4/T_2) \Delta\omega^5 + 2 \tau_r^2 S(1+\tau_r/T_2) \Delta\omega^3 + [(1+\tau_r/T_2)(1+2\tau_r/T_2)^2 - \tau_r S(2+3\tau_r/T_2)] S \Delta\omega}{\{\tau_r^2 \Delta\omega^4 + [(1+2\tau_r/T_2)^2 - 2\tau_r S] \Delta\omega^2 + S^2\}^2} \quad (3)$$

mit

$$S = \left[\frac{1}{T_2} + \frac{\tau_r}{T_2^2} + \tau_r \left(\frac{\delta\omega}{2} \right)^2 \right].$$

Darin ist N ein Normierungsfaktor, $\Delta\omega$ die Abweichung von der mittleren Resonanzfrequenz, $2/T_2$ die volle Linienbreite der beiden diskreten Resonanzkurven im Grenzfall $k=0$, $\delta\omega$ die Aufspaltung im Grenzfall $k=0$ und $\tau_r = \tau/2 = 1/2 k$ die halbe Lebensdauer der diskreten Zustände. T_2 läßt sich aus der Linienbreite der ungestörten Randlinien für jede Temperatur ablesen, $\delta\omega$ wurde aus dem Linienabstand der aufgelösten Mittelgruppe im Tieftemperspektrum⁶ zu $\delta\omega = 8,40$ MHz bestimmt. Die Kurve (3) wurde mit fest gewählten Parametern N , $\delta\omega$ und T_2 für eine Reihe verschiedener Austauschfrequenzen k berechnet. Anschließend wurden vier dieser Kurven mit dem Intensitätsverhältnis 1:3:3:1 im Abstand der Methylprotonenaufspaltung a_{Me} überlagert, gezeichnet und mit den experimentellen

Mittellinien des Triplets verglichen¹¹ (Beispiele s. Abb. 3). Auf diese Weise konnte die Austauschrate k für verschiedene Temperaturen T ermittelt werden. Abbildung 4 zeigt $\ln k$ als Funktion von $1/T$. Der lineare Zusammenhang entspricht Gl. (2) und ergibt $E_a = (9,4 \pm 0,5)$ kcal/mol und $^{10}\log k_0 = 12,9 \pm 0,3$.

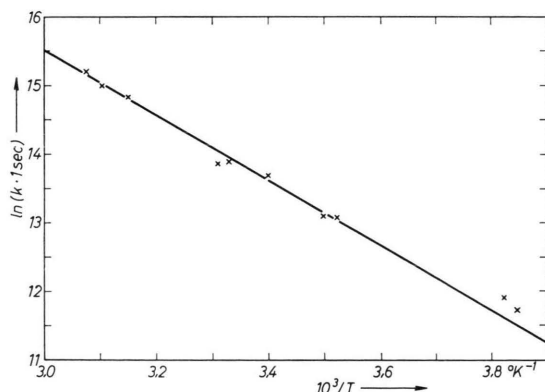


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Austauschrates k ; $\ln(k) = f(1/T)$.

Zwischen E_a und k_0 besteht nach DAS⁸ bei klassischer behinderter Rotation der theoretische Zusammenhang

$$k_0 = (1/\pi) \sqrt{E_a/2 I_r}; \quad (4)$$

I_r ist das reduzierte Trägheitsmoment des Radikals um die Achse der behinderten Rotation, $I_r \approx 2,5 \cdot 10^{-40}$ gcm². Mit diesem Wert und $E_a = 9,4$ kcal/mol berechnet man nach Gl. (4) $k_0 = 1,2 \cdot 10^{13}$ Hz. Die gemessenen Werte für E_a und k_0 sind also im Rahmen des Modells von DAS konsistent.

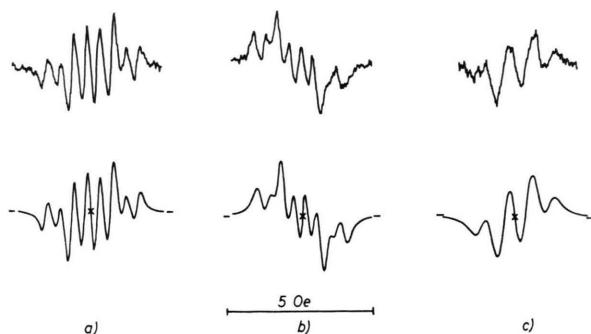


Abb. 3. Experimentelle Mittellinien (oben) und berechnete Mittellinien (unten); $\delta\omega = 8,4 \cdot 10^6$ s⁻¹.

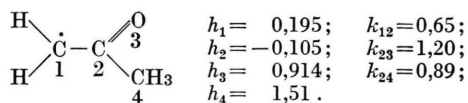
- a) $t = 12,8$ °C; $k = 0,5 \cdot 10^6$ s⁻¹; $T_2 = 0,340 \cdot 10^{-6}$ s;
- b) $t = 29,1$ °C; $k = 1,1 \cdot 10^6$ s⁻¹; $T_2 = 0,270 \cdot 10^{-6}$ s;
- c) $t = 52,1$ °C; $k = 4,0 \cdot 10^6$ s⁻¹; $T_2 = 0,230 \cdot 10^{-6}$ s.

⁹ Vgl. A. CARRINGTON u. A. D. McLACHLAN, Introduction to Magnetic Resonance, Harper & Row, New York 1967, p. 213.

¹⁰ C. CORVAJA, J. Chem. Phys. **44**, 1958 [1966].

¹¹ Die Rechnungen wurden nach einem ALGOL-Programm auf der ZUSE Z 23 durchgeführt. Die Kurven zeichnete der zugehörige ZUSE GRAPHOMAT Z 64.

Zur HMO-Berechnung der Delokalisierungsenergie ΔE werden die h - und k -Parameter des Moleküls benötigt. Um diese zu erhalten, wurden die Hückelschen Spindichten an die aus den Hfs-Aufspaltungen gewonnenen „experimentellen“ Spindichten angepaßt. Mit den Q -Faktoren $Q_{\text{CH}_2}^{\text{H}} = 23,5$ Oe [entsprechend einem $\varrho_{\alpha}^{\pi} = (1 - 0,16)$] und $Q_{\text{CH}_3}^{\text{H}} = 29,3$ Oe (c. ref. ¹) erhielten wir die folgenden Molekülparameter:



Diese Parameter liegen innerhalb der in der Literatur ¹² genannten Grenzen. ΔE wurde berechnet als

Differenz der Energien des π -Elektronensystems für $k_{12} = 0,65$ und $k_{12} = 0$. Mit einem Resonanzintegral $\beta_{\text{CC}} = -34,5$ kcal/mol ergab sich $\Delta E = 9,5$ kcal/mol. Das gemessene Hinderungspotential E_a läßt sich also unter Verwendung des von SANDSTRÖM ² ermittelten effektiven Resonanzintegrals $\beta_{\text{CC}} \approx -30$ kcal/mol bis auf etwa 15% als Delokalisierungsenergie interpretieren.

Herrn Professor Dr. R. HONERJÄGER sind wir für hilfreiche Diskussionen zu großem Dank verpflichtet. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bereitstellung von Meßgeräten.

¹² A. STREITWIESER JR, Molecular Orbital Theory, John Wiley & Son, Inc., New York 1961.

Elektrisches Dipolmoment und Mikrowellenrotationsspektrum des GeO und GeS

J. HOEFT, F. J. LOVAS, E. TIEMANN, R. TISCHER und T. TÖRRING

II. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin

(Z. Naturforsch. **24 a**, 1217—1221 [1969]; eingegangen am 28. April 1969)

Stark-effect measurements on pure rotational transitions of GeO and GeS are described. Measurements on the ground vibrational state of the most abundant isotopic molecules resulted in the following electric dipole moments:

$$^{74}\text{Ge}^{16}\text{O} \quad \mu = (3,28 \pm 0,10) \text{ D};$$

$$^{74}\text{Ge}^{32}\text{S} \quad \mu = (2,00 \pm 0,06) \text{ D}.$$

Due to improved resolution and sensitivity of the spectrometer, the rotational spectra of GeS were measured in more detail and with greater accuracy than previously. The derived rotational constants, Y_{01} , Y_{11} , Y_{21} and Y_{02} , are reported.

Unsere systematische Untersuchung von zweiatomigen (IV/VI)-Verbindungen mit Mikrowellen-Stark-Effekt-Spektrometern beschränkte sich bisher auf die Messung reiner Rotationsspektren der freien Molekeln ¹⁻¹². Die Bestimmung des elektrischen Dipolmoments von Molekeln aus dem Stark-Effekt der Rotationsübergänge war mit den bisher verwendeten Absorptionszellen nicht möglich. In den Zellen un-

serer beiden Spektrometer konnten aus konstruktiven Gründen nur inhomogene elektrische Felder erzeugt werden. Da jedoch inhomogene elektrische Felder die Stark-Komponenten unsymmetrisch machen und verbreitern, waren diese Anordnungen zur Messung elektrischer Dipolmomente ungeeignet.

Zu diesem Zweck wurde die Absorptionszelle in der Molekülstrahlapparatur von TÖRRING ² abgewandelt.

Sonderdruckanforderungen erbeten an: Dr. J. Hoeft, II. Physik. Institut der Freien Universität Berlin, D-1000 Berlin 33, Boltzmannstr. 20.

¹ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **19 a**, 1134 [1964] (PbS).

² T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **19 a**, 1426 [1964] (PbO).

³ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 313 [1965] (SnS).

⁴ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 826 [1965] (GeS).

⁵ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **20 a**, 1327 [1965] (SiS); **20 a**, 1122 [1965] (SiSe).

⁶ T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **21 a**, 287 [1966] (GeO).

⁷ J. HOEFT, Z. Naturforsch. **21 a**, 1241 [1966] (GeSe); **21 a**, 439 [1966] (SnSe).

⁸ J. HOEFT u. K. MANNS, Z. Naturforsch. **21 a**, 1884 [1966] (PbSe).

⁹ J. HOEFT u. H.-P. NOLTING, Z. Naturforsch. **22 a**, 1121 [1967] (GeTe).

¹⁰ T. TÖRRING, Z. Naturforsch. **22 a**, 1234 [1967] (SnO); **23 a**, 777 [1968] (SiO).

¹¹ J. HOEFT u. E. TIEMANN, Z. Naturforsch. **23 a**, 1034 [1968] (SnTe).

¹² E. TIEMANN, J. HOEFT u. B. SCHENK, Z. Naturforsch. **24 a**, 787 [1969] (PbTe).