

Kernmagnetische Relaxation in Proteinlösungen

R. KIMMICH und F. NOACK

I. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 299—301 [1970]; eingeg. am 24. Dezember 1969)

a) Meßergebnisse

Zum Studium der Molekülbewegung in Biopolymen wurde die magnetische Protonenrelaxationszeit T_1 in einigen wäßrigen Proteinlösungen (Serum-Albumin vom Rind, Gelatine) über einen sehr großen Magnetfeld- bzw. Larmorfrequenzbereich (1 Oe bis $3 \cdot 10^4$ Oe $\triangleq 4 \cdot 10^3$ Hz bis $1,2 \cdot 10^8$ Hz) bei verschiedenen Temperaturen und Konzentrationen gemessen. Dazu wurde ein früher beschriebenes Kernresonanz-Impulsspektrometer¹ mit einer für kurze T_1 -Werte ($\geq 5 \cdot 10^{-3}$ sec) und kleine Probenvolumina ($\sim 15 \text{ cm}^3$) geeigneten Zweifeldermethode² auf den Tieffeldbereich erweitert.

Unsere Ergebnisse sind in der Abb. 1 zusammengefaßt: Das Auffallendste in diesem Diagramm ist die bis zu kleinen Frequenzen herab auftretende Dispersion der Relaxationszeiten, die den üblichen Vorstellungen

über das Einwirken der Makroviskosität auf Spinsysteme widerspricht. Die Abnahme von T_1 mit sinkender Frequenz erfolgt ersichtlich in zwei Stufen, die im Beispiel der Gelatinelösungen (links) deutlich getrennt sind, während sie im Fall der Serum-Albuminlösungen (rechts) weitgehend ineinandergreifen. Aus diesem Sachverhalt ist an Hand der bekannten Methoden der magnetischen Relaxationsspektroskopie³ zu folgern, daß die Protonen der hydratisierten Proteinmoleküle zweierlei Bewegungsprozesse ausführen: Jede Dispersionstufe ist danach mit einer molekularen Umorientierung verbunden, wobei das Produkt aus Sprungzeit τ und mittlerer Dispersionsfrequenz ν von der Größenordnung eins ist. In früheren dielektrischen⁴ und magnetischen⁵ Untersuchungen wurde bislang nur ein einziger Bewegungsprozeß diskutiert.

Wichtig scheint uns der Hinweis, daß die Relaxation im Rahmen der Meßgenauigkeit dennoch nur mit einer Zeitkonstanten, also einfach exponentiell abläuft. Wir schließen daraus, daß zwischen allen relaxierenden Protonenspins ein schneller Austausch im Zimmerman-Brittinschen⁶ Sinne stattfindet, wodurch die beobachtete Relaxationsrate einen gewichteten Mittelwert darstellt.

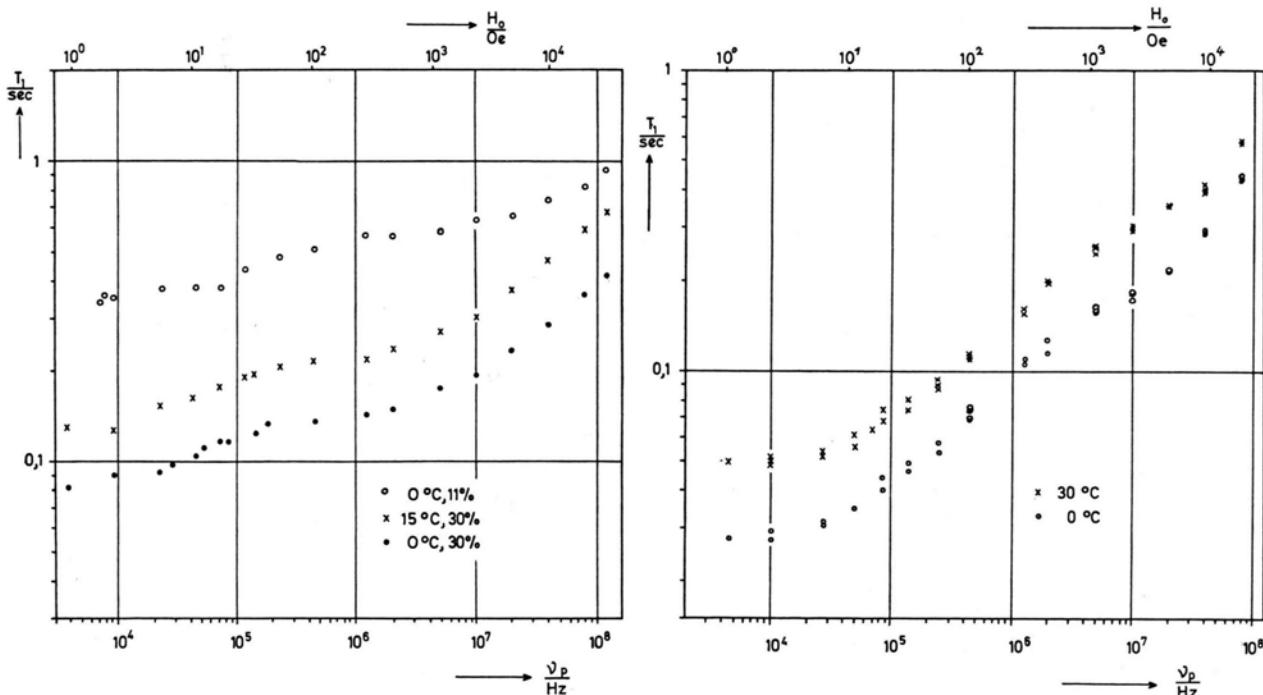


Abb. 1. Frequenz- bzw. Magnetfeldabhängigkeit der Protonenrelaxationszeit T_1 in wäßrigen Lösungen von Serum-Albumin vom Rind (rechts; Konzentration $C=28$ Gewichts-Proz.) und Gelatine (links; Konzentration $C=11\%$ bzw. 30%) bei verschiedenen Temperaturen. Das Serum-Albumin wurde von den Behring-Werken, die Gelatine von Serva bezogen.

Sonderdruckanforderungen an Dr. F. NOACK, I. Physikalisches Institut der Universität Stuttgart, D-7000 Stuttgart N, Wiederholdstr. 13.

- 1 R. HAUSER u. F. NOACK, Z. Phys. **182**, 93 [1964].
- 2 R. HAUSER, H. KOLB u. G. SIEGLE, Z. angew. Phys. **22**, 375 [1967]. — R. KIMMICH u. F. NOACK, Z. angew. Phys., in Vorbereitung.

³ A. ABRAGAM, The Principles of Nuclear Magnetism, Clarendon Press, Oxford 1962.

⁴ E. COHN u. J. EDSELL, Proteins, Amino Acids and Peptides, Hafner Publ. Co., New York 1965.

⁵ B. BLICHARSKA, J. HENNEL u. Mitarb., Zur Veröffentlichung in Biochimica et Biophysica Acta angenommen.

b) Deutung

Qualitativ deuten wir die Meßergebnisse durch dipolare Proton-Proton-Wechselwirkung zwischen sowie innerhalb der Protein- und Wassermoleküle. Grob betrachtet läßt sich dabei die Gesamtheit der Protonen in der Lösung in zwei Phasen I und II aufteilen, nämlich in die Protonen des freien, nichthydratisierten Wassers (I) und die Protonen der Proteinmoleküle samt deren Hydrathülle (II). Von der Phase I erwarten wir in unserem Fall keinen nennenswerten Relaxationsbeitrag, denn die Relaxationszeit des Wassers ($T_{1,25}^{\circ}\text{C} = 3,7 \text{ sec}$) ist bei den hier verwendeten hohen Proteinkonzentrationen der Lösungen im Vergleich zu den Meßwerten in Abb. 1 vernachlässigbar. Die Phase II müßte dem komplexen Aufbau der Proteine entsprechend genau genommen in eine Vielzahl weiterer Unterphasen aufgeteilt werden. Zur Erklärung unserer Meßergebnisse betrachten wir jedoch zunächst nur solche Gruppen von Phasen, deren Protonen wesentlich verschiedene Diffusionskoeffizienten besitzen, d. h. wir beschränken uns auf die Unterscheidung von zwei Protonengruppen⁷⁻⁹ (Abb. 2):

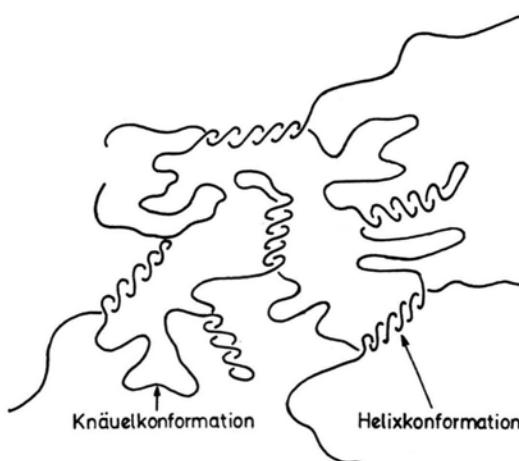


Abb. 2. Schematische Darstellung der Helix- und Knäuel-Bereiche in einer Gelatinelösung.

Protein	Konz. /%	Temp. / $^{\circ}\text{C}$	α_1	τ_1/sec	α_2	τ_2/sec
Serumalbumin	28	0	0,46	$5,5 \cdot 10^{-8}$	2,0	$1,1 \cdot 10^{-9}$
Serumalbumin	28	30	0,46	$3,2 \cdot 10^{-8}$	2,0	$5,7 \cdot 10^{-10}$
Gelatine	30	0	0,34	$4,4 \cdot 10^{-9}$	0,6	$1,5 \cdot 10^{-10}$
Gelatine	30	15	0,34	$2,8 \cdot 10^{-9}$	0,6	$8,4 \cdot 10^{-11}$
Gelatine	11	0	0,38	$4,2 \cdot 10^{-9}$	—	—
Hühnereiweiß	10	20	0,34	$1,5 \cdot 10^{-9}$	—	—

1. Protonen, die sich in den starren Bereichen der Proteine, also vorwiegend in den Helixanteilen befinden;

2. schneller bewegliche Protonen, die sich vorwiegend in den Knäuelanteilen und in der Hydrathülle aufhalten.

Der ersten Gruppe ordnen wir die langsame Bewegung zu, welche für die Tieffeld-Dispersionstufe verantwortlich ist. Das Hochfeld-Dispersionsgebiet resultiert aus der schnelleren Diffusion der zweiten Gruppe. In Übereinstimmung mit diesem Bild steht, daß die beiden Dispersionsgebiete in Gelatine- und Serum-Albuminlösungen verschieden gut aufgelöst sind. In Gelatine als faserförmigem Protein ist die Protonenbeweglichkeit sowohl in den Helix- wie in den Knäuelbereichen (vgl. Tab. 1) sicherlich größer als in den entsprechenden Regionen des globalen Serum-Albumins, da im ersten Fall rein geometrisch gesehen eine höhere Flexibilität zu erwarten ist.

Quantitativ läßt sich die beobachtete Frequenzabhängigkeit $T_1(\nu)$ mit den gebräuchlichen Relaxationsformeln des Zweispin-Zweiphasenmodells (Hüpfmodell für isotrope statistische Fluktuationen der Spinverbindungsvektoren mit Debyeschem Intensitätsspektrum, schneller Austausch der Phasen) nur unbefriedigend erfassen. Aus^{3,6}

$$\frac{1}{T_{1\text{ gesamt}}} = \frac{W_1}{T_{1(1)}} + \frac{W_2}{T_{1(2)}} = C_1 \left\{ \frac{\tau_1}{1 + \omega^2 \tau_1^2} + \frac{2 \tau_1}{1 + 4 \omega^2 \tau_1^2} \right\} + C_2 \left\{ \frac{\tau_2}{1 + \omega^2 \tau_2^2} + \frac{2 \tau_2}{1 + 4 \omega^2 \tau_2^2} \right\} \quad (1)$$

[W_1 , W_2 Bruchteil der Gesamt-Protonenzahl in den Phasen (1) bzw. (2), τ_1 , τ_2 Zugehörige Protonensprungzeiten, C_1 , C_2 zugehörige Relaxationskonstanten; $\omega = 2 \pi \nu = \gamma H_0$ Protonen-Larmorfrequenz, γ magnetogyrisches Verhältnis, H_0 Zeeman-Feld] folgt eine gegenüber dem Experiment in beiden Beispielen zu steile Dispersion. Als mögliche Ursachen dafür kommen u. a. anistrope Rotationsbewegungen, translatorische Diffusionschritte und ganz allgemein (durch den komplexen Molekülbau bedingte) Sprungzeitverteilungen in Frage,

Tab. 1. Mittlere Sprungzeiten τ_1 , τ_2 der Protonenbewegung in den Helix- und Knäuelbereichen wässriger Proteinlösungen nach Abb. 1 und Gl. (1) in Verbindung mit einer Log-Gauß-Verteilung
 $g(\tau/\tau_i) = \alpha_i / \sqrt{\pi} \exp\{-(\alpha_i \ln \tau/\tau_i)^2\}$,
 $i = 1$ bzw. 2,

mit dem Breitenparameter α_i . Die Werte für Hühnereiweiß sind aus Ref.⁵ entnommen.

⁶ J. ZIMMERMAN u. W. BRITTON, J. Phys. Chem. **61**, 1328 [1957].

⁷ H. MORAWETZ, Macromolecules in Solution, Interscience Publ., New York 1965.

⁸ G. N. RAMACHANDRAN, Treatise on Collagen, Academic Press, London 1967.

⁹ G. N. RAMACHANDRAN, Aspects of Protein Structure, Academic Press, London 1963.

¹⁰ F. NOACK u. G. PREISSING, Z. Naturforsch. **24a**, 143 [1969].

deren eindeutige Trennung jedoch Messungen an weiteren Proteinen voraussetzt.

Beispielsweise führt die Anpassung mit einer Log-Gauß-Sprungzeitverteilung^{5, 10} näherungsweise zu den in Tab. 1 angegebenen mittleren τ -Werten. Die aus dielektrischen Dämpfungsmessungen⁴ bekannten Sprungzeiten sind allesamt länger und zeigen zudem nicht so große τ_1/τ_2 -Verhältnisse (etwa 30 bis 50). Das Ausbleiben schnellerer Sprungzeiten im Falle der dielektrischen Relaxation führen wir darauf zurück, daß bei elektrischen, auf das Gesamt molekül bezogenen Dipolumlagerungen in einem hydratisierten Protein Bewegungen von Teilbereichen weniger gut differenzierbar

sind als in magnetischen Spinsystemen: In großen Molekülen wie den Biopolymeren muß nicht jede Relativbewegung zweier Protonen, die magnetisch relaxierend wirkt, gleichzeitig das elektrische Dipolmoment ändern. Die beobachtete Verkürzung der Sprungzeiten mit steigender Temperatur bzw. abnehmender Protein-Konzentration ist im Rahmen eines Arrhenius-Gesetzes verständlich.

Allen unseren Kollegen, insbesondere den Herren G. PREISING und G. HELD, danken wir für nützliche Ratschläge. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die zur Verfügung gestellten Sach- und Personalmittel.

Die Dampfdruckkurve von In_2S_3

G. BOLLMANN und H. NELKOWSKI

II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 25 a, 301—302 [1970]; eingeg. am 27. Dezember 1969)

The temperature dependence of the In_2S_3 vapour pressure was investigated by means of the effusion method using radioactive In-116. In the range from 900—1200 K the pressure is given by $\log p = -1.118 \cdot 10^4/T + 9.23$.

Die Kenntnis der Dampfdruckkurven wird u. a. in der Festkörperphysik für Untersuchungen der Diffusion aus der Gasphase benötigt. Derartige Daten sind jedoch für viele der zur Dotierung von Halbleitern und Leuchstoffen wichtigen Verbindungen nicht bekannt. Für die Untersuchung der Diffusion von In in ZnS ¹ wurde deshalb mittels der Effusionsmethode² die Temperaturabhängigkeit des Dampfdrucks von In_2S_3 bestimmt. Das dafür benutzte radiochemische Verfahren erwies sich als leicht durchführbar und lieferte sehr reproduzierbare Werte, deshalb sei es hier mitgeteilt.

Bezüglich ist die Effusionsrate $G = \Delta m/a \cdot t$, d. h. die Masse Δm , die in der Zeit t durch eine Öffnung vom Querschnitt a ins Vakuum transportiert wird, dem Dampfdruck p proportional, solange die freie Weglänge groß ist gegen den Lochdurchmesser (Knudsen-Bedingung):

$$p = G (2 \pi R T / M)^{1/2} \chi. \quad (1)$$

Dabei ist R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur, M das Molekulargewicht und χ ein Formfaktor. Für Lochblenden hängt χ nur vom Verhältnis des Lochdurchmessers zur Wandstärke der Blende ab, für diesen Fall wurde χ von KENNARD³ berechnet.

Abbildung 1 zeigt das Meßgefäß. Ein ca. 15 cm langes Quarzrohr von 8 mm Innendurchmesser ist in den Verdampfungsraum (links) und den Kondensationsraum (rechts) unterteilt. Das wurde dadurch erreicht, daß ein Quarzrohr einseitig zu einer Kapillare ausgezogen und diese so abgetrennt wurde, daß eine Öffnung

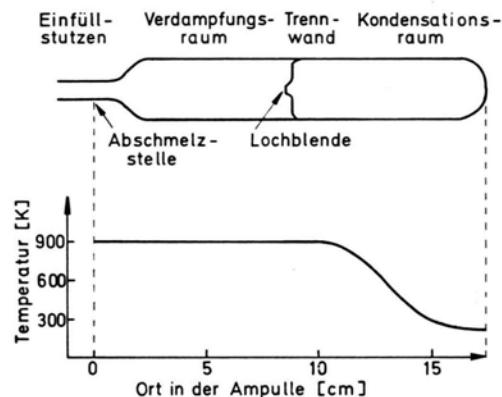


Abb. 1. Schematische Darstellung des Meßgefäßes und des Temperaturverlaufs.

von ca. 0,05 mm \varnothing entstand. Durch Stauchen dieses Endstückes und Anschmelzen eines zweiten Rohres, an dessen anderem Ende sich der Einfüllstutzen befindet, wurde die endgültige Form hergestellt. Nach dem Einfüllen der zu untersuchenden Substanz und sorgfältigem Evakuieren unter gründlichem Ausheizen wird das Versuchsgefäß abgeschmolzen.

In der Abbildung ist auch die Temperaturverteilung während der Effusionsmessung skizziert. Der Verdampfungsraum befindet sich auf der Temperatur, für welche der Dampfdruck bestimmt werden soll. Die Temperatur des äußeren Endes des Kondensationsraumes wird dabei so niedrig gehalten, daß eine Rückdiffusion in den Verdampfungsraum vernachlässigt werden kann.

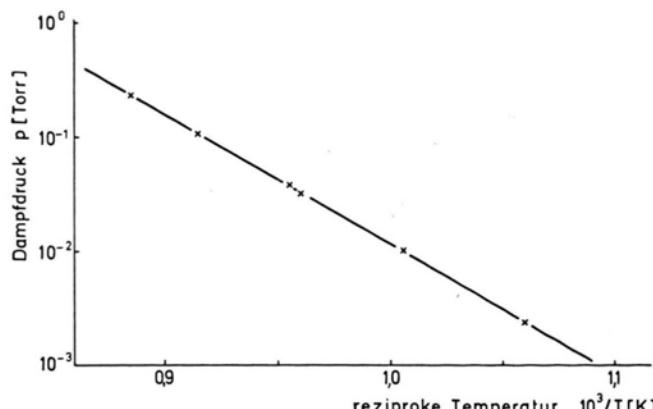
Für die Untersuchung wurde In_2S_3 benutzt, welches durch Neutronenbestrahlung aktiviert worden war. (Aktives Isotop: In-116, Halbwertszeit 54,2 min.) Dadurch konnte die Bestimmung der transportierten Masse auf eine Aktivitätsmessung zurückgeführt werden. Die Nachweisgrenze von ca. 10^{-12} g In_2S_3 war dabei durch den Neutronenfluß des für die Aktivierung benutzten

² R. SPEISER u. H. L. JOHNSTON, Trans. A.I.M. 42, 283 [1950].

³ E. H. KENNARD, Kinetic Theory of Gases, McGraw-Hill, New York 1938.

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. NELKOWSKI, II. Physikalisches Institut der Technischen Universität Berlin, D-1000 Berlin 12, Straße des 17. Juni 135.

¹ H. NELKOWSKI u. G. BOLLMANN, Z. Naturforsch. 24 a, 1302 [1969].

Abb. 2. Dampfdruckkurve des In_2S_3 .

Reaktors des Hahn-Meitner-Instituts Berlin-Wannsee begrenzt. Nach beendeter Aktivitätsmessung wurde das In_2S_3 durch Einstellung eines geeigneten Temperaturverlaufs für die nächste Messung jeweils wieder in den Verdampfungsraum zurücktransportiert.

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 2 dargestellt. Aus der Steigung der Geraden und dem Ordinatenwert für $1/T \rightarrow 0$ extrapoliert ergibt sich folgender Verlauf für die Dampfdruckkurve:

$$\log p = -1,118 \cdot 10^4/T + 9,23 \quad (2)$$

(p in Torr, T in K).

Während die Temperaturbestimmung auf 1% genau war, können die berechneten Dampfdruckwerte mit einem systematischen Fehler von 10–15% behaftet sein, da die Öffnung in der Trennwand kegelförmig war und nicht die Zylinderform hatte, welche bei der Berechnung von χ vorausgesetzt worden war³.

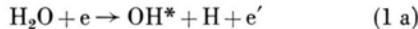
Spektroskopischer Nachweis zweier CH- und C₂-Gruppen unterschiedlicher Rotationsverteilung

H. MEINEL

DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe,
Abteilung Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **25 a**, 302–304 [1970]; eingeg. am 18. Dezember 1969)

Die in Verbrennungsprozessen und Entladungen häufig auftretenden kurzlebigen Radikale wie OH, CH, C₂ zeigen in vielen Fällen bezüglich der Rotation Abweichungen von der Boltzmann-Verteilung und sind daher als Temperaturindikatoren nicht zuverlässig^{1, 2}. In einer früheren Arbeit^{3, 4} konnte nun gezeigt werden, daß die anomale Rotationsbesetzung von OH und C₂ in Niederdruckplasmen durch eine Überlagerung aus zwei Boltzmann-Verteilungen auf Grund unterschiedlicher Bildungsmechanismen erklärt werden kann. Es wurden die Begriffe von heißen (Anregungstemperatur T_{exc}) und kalten (Gastemperatur T_g) Molekülgruppen eingeführt. So kann die heiße Gruppe durch Spaltung eines mehratomigen Elternmoleküls entstehen:



(mit Wasserdampf als Verunreinigung in einer Entladung)



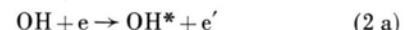
(infolge C₃-Verdampfung aus der heißen Graphitelektrode eines Bogens).

Sonderdruckanforderungen erbeten an Dr. H. MEINEL, DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38.

¹ G. NDAALIO u. J. M. DECKERS, Canad. J. Phys. **45**, 2441 [1967].

² R. BLEEKRODE u. W. NIEUWPOORT, J. Chem. Phys. **43**, 3680 [1965].

Die kalte Gruppe dagegen resultiert aus bloßer Anregung der bereits im Grundzustand vorhandenen Radikale



Das CH-Radikal

Für den $\text{CH}(A^2\Delta, v'=0)$ -Zustand kann in einer Hohlkathodenentladung⁴ auf analoge Weise eine Deutung der „Anomalie“ in der Rotationsbesetzung gegeben werden. Für die Intensität I einer emittierten Spektrallinie aus optisch dünner Schicht gilt – falls Boltzmann-Verteilung vorliegt –

$$I \sim n \nu^4 \frac{P_{N'N''}}{Q_{\text{rot}}} \exp\{-E_{\text{rot}}(N')/k T_{\text{rot}}\}, \quad (3)$$

worin n die Teilchenzahl, ν die Wellenzahl, P die Übergangswahrscheinlichkeit, Q die Zustandssumme und E die Rotationsenergie darstellt. In der halblogarithmischen Auftragung nach Abb. 1 weisen dann die Abweichungen von einer Boltzmann-Geraden (Steigung $1/T_{\text{rot}}$) auf Störungen in der Boltzmann-Besetzung hin.

Die Aufnahmen wurden an einem Jarrell-Ash 5m-Ebert-Spektrograph in II. Ordnung (Dispersion 0,6 Å/mm, praktisches Auflösungsvermögen $\sim 250\,000$) durchgeführt. Damit konnten die aufgelösten R_1 -Spin-Komponenten zwischen $N'=5$ und 22 des $A^2\Delta-X^2\Pi$ -Systems ausgewertet werden. Nachdem die Zustände $^2\Pi$ und $^2\Delta$ zwischen dem Hundschen Kopplungsfall a

³ H. MEINEL, Z. Naturforsch. **22 a**, 977 [1967].

⁴ H. MEINEL u. L. KRAUSS, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **9**, 443 [1969].

⁵ N. H. KIESS u. H. P. BRODIA, Astrophys. J. **123**, 166 [1956].

⁶ CH. E. MOORE u. H. P. BRODIA, J. Res. Nat. Bur. Stand. **63 A**, 19 [1959].

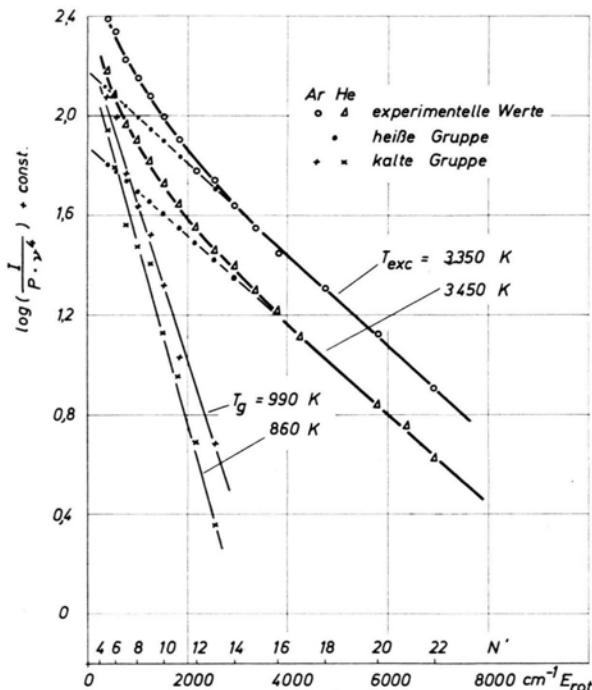
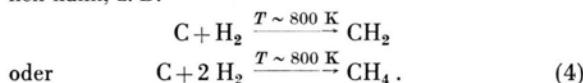


Abb. 1. Rotationsverteilung von $\text{CH}(A^2\Delta, \nu'=0)$ in einer Hohlkathodenentladung; Graphithohlkathode, 150 mA, 3 Torr Argon bzw. Helium; Rotationsanalyse nach ^{5, 6}.

und b liegen, wurden die Linienstärken nach KOVACS⁷ berechnet. Die nach mehreren Schritten resultierende Restintensität aus der Differenz der beobachteten Gesamtintensität und dem Anteil der extrapolierten Boltzmann-Verteilung der heißen Gruppe stellt die kalte Gruppe dar. Während diese durch eine reine Anregung analog Gl. (2) gebildet wird, deutet die heiße Gruppe wieder auf eine Spaltungsreaktion eines mehratomigen Elternmoleküls CH_X (z. B. CH_2) hin, das aus dem Kohlenstoff der Graphithohlkathode und dem Wasserstoff aus Wasserdampfspuren in der Entladung entstehen kann, z. B.



Infolge Relaxation zeigt nun die heiße Gruppe oberhalb 0,1 Torr nicht mehr die ursprüngliche Besetzung im Moment der Molekülentstehung. Bei diesem Druck beträgt die mittlere Stoßrate pro Molekül $\sim 10^6 \text{ sec}^{-1}$ und liegt damit in der Größenordnung der Strahlungsrate ($1/\tau_{\text{CH}} = 2 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$). Die beobachtete Boltzmann-Verteilung stellt somit eine „Momentaufnahme“ wäh-

rend des Abkühlungsprozesses innerhalb der Lebensdauer des Zustandes dar, womit eine Anregungstemperatur T_{exc} definiert ist. Der unterschiedliche Charakter der beiden so gewonnenen Temperaturen zeigt der Vergleich einer Entladung mit Helium und Argon als Trägergas (Abb. 1): In der Entladung mit Helium hat CH die höhere Anregungstemperatur verglichen mit Argon (höhere Elektronentemperatur von He gegenüber Ar); die Gastemperatur liegt dagegen bei Argon höher (geringere Temperaturleitfähigkeit von Ar gegenüber He). Aus der relativen Intensität der beiden Molekülgruppen ergibt sich nach Gl. (3) die Häufigkeit von Spaltungs- und Anregungsreaktion. In Argon liegt der Zahlenwert bei 3, in Helium bei 1,8 und ist damit wesentlich niedriger als für OH , wo die H_2O -Spaltung [Gl. (1 a)] gegenüber der reinen OH -Anregung [Gl. (2 a)] rund zehnmal häufiger ist⁴.

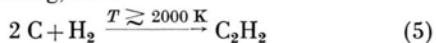
Eine ähnliche Deutung für die Rotationsbesetzung von CH als Folge von zwei Boltzmann-Verteilungen geben BRENNEN und CARRINGTON⁸ in der Reaktion $\text{C}_2\text{H}_2 + \text{O}$ mit überschüssigem N_2 , Ar und He ($p = 0,1$ bis 8,5 Torr). Als Ursache für die hohe Rotationstemperatur wird eine Chemolumineszenzreaktion angenommen.

Das C_2 -Radikal

Der entscheidende Einfluß des Reaktionsablaufs auf die Besetzung wird aus der Auswertung der C_2 -Banden deutlich. Dazu wurden im C_2 -Swan-System



die aufgelösten R_1 -Spinkomponenten zwischen $N=8$ und 46 ausgewertet. Die Linienstärken für den allgemeinen Kopplungsfall wurden nach KOVACS⁷ berechnet. Abb. 2 ($\Delta - \Delta$ untere Gerade) zeigt die Rotationsbesetzung in C_2 unter den gleichen Versuchsbedingungen wie für CH in Abb. 1. Das C_2 zeigt keine heiße Gruppe, das Molekül ist demnach zunächst als Radikal entstanden und erst in einem zweiten Schritt angeregt worden. Die beobachtete Boltzmann-Gerade ergibt eine Gastemperatur von 1020 K, die innerhalb der Meßgenauigkeit mit $T_g = 990 \text{ K}$ aus der kalten CH -Gruppe übereinstimmt¹⁰. Nachdem keine heiße C_2 -Gruppe beobachtet wird, kann man schließen, daß eine Gl. (1) äquivalente Spaltungsreaktion nicht existiert. Durch Reaktion (4) kann lediglich ein Elternmolekül für CH , aber nicht für C_2 gebildet werden. Die dazu notwendige Reaktionsgleichung, z. B.



läuft aber erst bei höheren Temperaturen ab^{11, 12}.

Andererseits findet auch eine direkte C_3 -Verdampfung, wie sie vom heißen Brennfleck der Graphitelektrode einer Bogenentladung erfolgt [Gl. (1 b)], von

⁷ I. KOVACS, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, A. Hilger Ltd., London 1969.

⁸ W. BRENNEN u. T. CARRINGTON, J. Chem. Phys. **46**, 7 [1967].

⁹ E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, Astrophys. J. **137**, 84 [1963].

¹⁰ Die Verteilung in Abb. 2 ist außerdem ein guter Test für die Homogenität des Glimmlichts, da ein Temperaturgra-

dient in der Lichtquelle zwangsläufig zu einer Überhöhung der Intensität über die Boltzmann-Gerade bei niedrigen Rotationsquantenzahlen führen müßte.

¹¹ R. F. BADDOUR u. J. M. IWASYK, Ind. Eng. Chem., Process Design & Development **1**, 169 [1962].

¹² S. J. STECK, G. A. PRESSLEY JR., SIN-SHONG LIN u. F. E. STAFFORD, J. Chem. Phys. **50**, 3196 [1969].

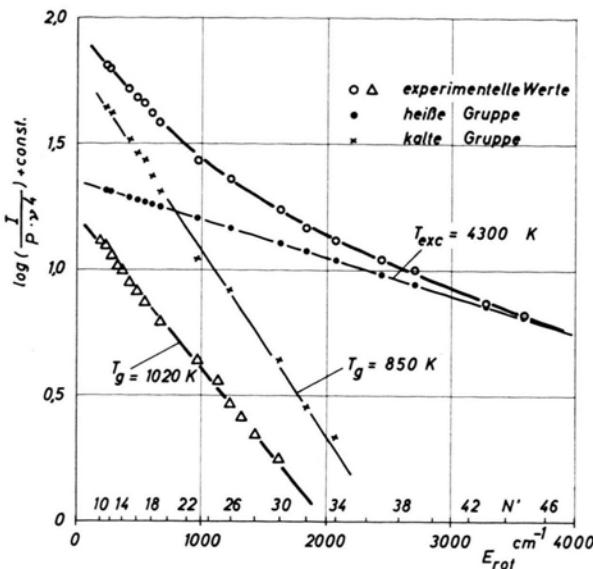


Abb. 2. Rotationsverteilung von C_2 ($A^3\Pi_g, v'=0$) in einer Hohlkathodenentladung. \circ : Eisenhohlkathode, 150 mA, 2 Torr Argon + 1 Torr Methan; \triangle : Graphithohlkathode, 150 mA, 3 Torr Argon; Rotationsanalyse nach ⁹.

der gekühlten Graphithohlkathode nicht statt. Es konnte schon am Bogen gezeigt werden ⁴, daß eine Kühlung der Graphitelektrode von 2400 K auf 1800 K die heiße C_2 -Gruppe zum Verschwinden bringt, nachdem der C_3 -Partialdruck in diesem Temperaturintervall um 7 Größenordnungen abnimmt. In entsprechender Weise kann man auch aus der Emission der Hochdruckbanden von C_2 , die zum Swan-System ($A^3\Pi_g, v'=6$) gehören und ebenfalls nur als kalte Gruppe beobachtet werden, auf getrennten Bildungs- und Anregungsprozeß schließen ¹³.

¹³ H. MEINEL u. G. MESSERLE, Astrophys. J. **154**, 381 [1968].

Durch Zusatz von Methan zum Trägergas Argon (1 Torr CH_4 , 2 Torr Ar) und Gasfluß durch die Hohlkathode konnte jedoch erreicht werden, daß auch die heiße C_2 -Molekülgruppe emittiert wird (Abb. 2, obere Kurve \circ). Diese Beobachtung deutet auf eine Reaktion hin, in der C_2^* direkt durch Spaltung eines Elternmoleküls C_2X gebildet werden kann ¹⁴. Dabei liegt in diesem Fall die Häufigkeit der Spaltungsreaktion etwa 1,8-mal höher als die reine Anregungsreaktion für C_2 . Der Molekülspaltung muß eine Polymerisation vorausgegangen sein, wobei sich aus Kohlenstoff und Methan z. B. Äthylen-, Acetylen-Moleküle etc. bilden könnten. So zeigen auch massenspektrometrische Untersuchungen ¹², daß bei Zusatz von Methan in Gegenwart von C bzw. CH_2 bevorzugt Moleküle wie C_2H_4 , C_3H_x und höhere Kohlenwasserstoffe entstehen können. Daß in der Hohlkathodenentladung tatsächlich eine Polymerisation von Kohlenwasserstoffen abläuft, zeigt die gleichzeitig beobachtete Emission der C_3 -Bande bei 4050 Å. Solange nur die kalte C_2 -Gruppe erscheint, konnte dagegen die C_3 -Bande selbst bei Zusatz von Wasserstoff nicht beobachtet werden. Das deutet wiederum darauf hin, daß allein aus Kohlenstoff und Wasserstoff nach Gl. (4) in einer Glimmentladung offenbar keine Kohlenstoffkette C_nX aufgebaut werden kann.

Da aber Kohlenwasserstoffe sowie C_3 spektroskopisch zumindest in Emission nur sehr schwer nachweisbar sind, kann die heiße C_2 -Molekülgruppe auch als Indikator für die Polymerisation von Kohlenwasserstoffen angesehen werden.

Herrn Professor Dr. I. KOVACS, Budapest, gilt mein aufrichtiger Dank für die zur Verfügung gestellten Gleichungen zur Berechnung der Liniestärken vor Veröffentlichung seines Buches. — Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung.

¹⁴ Der niedrige Wert der Gastemperatur (850 K) aus der kalten Gruppe gegenüber 1020 K resultiert lediglich aus der unterschiedlichen Wärmeleitfähigkeit des Kathodenmaterials (Eisen bzw. Graphit).