

natürlichem Isotopenverhältnis zur Verfügung, und die Empfindlichkeit unseres Spektrometers (^{13}C -Resonanzfrequenz ca. 9,3 MHz) reichte zur Beobachtung der unverstärkten ^{13}C -Linien der Methylgruppen nicht aus. Um eine hohe Sättigung der ESR zu erzielen, wurde daher ein Leistungsklystron (Elliot Type 1 FK 12) verwendet, das etwa 6 W Dauerleistung abgibt. Damit ergeben sich folgende besonderen experimentellen Schwierigkeiten. Erstens läßt sich der Sättigungsparameter wegen der Erwärmung durch dielektrische Verluste nur gleichzeitig mit der Proben temperatur verändern. Zweitens aber führt die örtlich verschiedene Erwärmung der Probe zu Dichtegradienten und Konvektionsströmung, was eine Nullpunkts-Instabilität des Kernresonanzspektrometers zur Folge hat, deren Amplitude ein Vielfaches der zu beobachtenden Signale betragen kann. Die Lösung dieses Problems liegt im Prinzip darin, die Mikrowellen der Probe so zuzuführen, daß der Temperaturgradient von unten nach oben stets positiv ist, wodurch die Konvektion vermieden werden kann.

Wegen der genannten experimentellen Schwierigkeiten konnten aus diesen Experimenten nur qualitative Ergebnisse erhalten werden. Wir beginnen mit o-Xylol, das aus der Reihe der übrigen untersuchten Substanzen herausfällt: An zwei Proben der Radikalkonzentrationen $1 \cdot 10^{-2}$ Mol/l und $2 \cdot 10^{-2}$ Mol/l ließ sich mit den zur Verfügung stehenden Mitteln keinerlei Multipllett-Effekt feststellen, sondern das je nach eingestrahelter Leistung mehr oder weniger verstärkte Quartett zeigte die normalen relativen Intensitäten. Dies ist verständlich, da die beiden zueinander orthoständigen Methylgruppen sich gegenseitig so sehr in der Rotation behindern, daß diese zu langsam wird, um die Wirkung der drei Protonenspins auf die ^{13}C -Relaxation durch einen resultierenden, auf der Achse befindlichen Spin

zu beschreiben. Im Gegensatz hierzu zeigen Mesitylen sowie m- und p-Xylol den Multipllett-Effekt prinzipiell in derselben Weise wie Toluol, wobei lediglich wegen der höheren Viskosität die Umkehr der mittleren Linien erst bei höherer Temperatur erfolgt. Allgemein wird eine negative Polarisierung, die zunächst bei den inneren, dann auch bei den äußeren Linien auftritt (letzteres nur an Toluol¹ beobachtet), durch folgende Faktoren begünstigt: Hohe Radikalkonzentration, niedrige Viskosität, hohe Temperatur und tiefes Feld^{1,3}. Diese erhöhen den Einfluß der direkten dipolaren Kopplung zwischen ^{13}C und ungepaartem Elektron gegenüber der skalaren Kopplung bzw. dem Einfluß der Protonenspins.

Einen weiteren wichtigen „Parameter“ haben wir noch nicht variiert: Das verwendete freie Radikal. Es ist bekannt⁴, daß das Verhältnis von skalarer zu dipolarer Kopplung stark vom Radikal abhängt, und daß p-Cl-BPA verglichen mit anderen Radikalen einen hohen Anteil skalarer Kopplung zeigt. Es erscheint somit nicht aussichtslos, zu versuchen, ob sich der Multipllett-Effekt bei Verwendung eines geeigneten Radikals in dem mit Hilfe kommerzieller Spektrometer besser zugänglichen Feld von etwa 21 kG³ beobachten läßt.

Unsere Ergebnisse bestätigen den in¹ erstmalig beschriebenen und theoretisch erklärten Multipllett-Effekt und seine Deutung. Insbesondere beweist das Gegenbeispiel des o-Xylols die Notwendigkeit der schnellen Methylgruppen-Rotation für das Auftreten des Effekts und zeigt, wie dieser Einblick in die molekulare Bewegung geben kann.

³ H. BRUNNER, W. BUCHNER, B. EMMERICH u. K. H. HAUSER, Proc. XVI. Coll. Ampère, Bukarest 1970.

⁴ E. H. POINDEXTER, J. R. STEWART u. P. J. CAPLAN, J. Chem. Phys. 47, 2862 [1967]. — J. A. POTENZA u. E. D. POINDEXTER, J. Amer. Chem. Soc. 90, 6309 [1968].

Ein Experiment zur retrograden Bewegung von Lichtbögen

KLAUS BARTELS *

I. Physikalisches Institut der RWTH Aachen

(Z. Naturforsch. 26 a, 776—778 [1971]; eingeg. am 23. Dezember 1970)

Eine elektrische Bogenentladung bewegt sich in einem transversalen magnetischen Feld senkrecht zu diesem Feld und zur Stromrichtung. Im allgemeinen erfolgt diese Bewegung im Sinne der Ampereschen Regel, bei niedrigem Druck jedoch kann sich der Bogen in entgegengesetzter, „retrograder“ Richtung bewegen.

Zur Deutung dieser retrograden Bewegung eines freibrennenden Lichtbogens wurde eine Reihe von Hy-

pothesen¹ aufgestellt, die auf dem Verhalten der kathodischen Entladungsteile bei erniedrigtem Druck beruhen. Hiervon abweichend ziehen neuere Untersuchungen² den Effekt des magnetischen Pumpens³ in der Bogensäule zur Erklärung der retrograden Bewegung heran. In dieser Arbeit wird eine experimentelle Anordnung angegeben, die einen Einfluß der Elektroden auf die Bewegung der Bogensäule ausschließt, so daß eine direkte experimentelle Aussage zu der Frage möglich wird, ob Effekte an den Elektroden oder in der Bogensäule die retrograde Bewegung verursachen.

Hierzu wird die Bewegung einer freibrennenden Bogensäule in einem oszillierenden transversalen Magnetfeld

$$B(t) = B_0 \cdot \sin(2\pi \nu t) \quad (1)$$

* Sonderdruckanforderungen an Seminar für Didaktik der Physik, Pädagogische Hochschule Ruhr, Abteilung Essen, D-4300 Essen, Henri-Dunant-Straße 65.

¹ Eine Übersicht findet man in A. EIDINGER u. W. RIEDER, Arch. Elektrotechnik 43, 94 [1957].

² W. H. DE MENT, Thesis, NBS-Report AD 652482 [1967].

³ H. O. SCHRADE, Aerospace Res. Lab. Report ARL-67-0119 [1967].



untersucht (B_0 ist die Amplitude, ν die Frequenz des Magnetfeldes). Auf den Bogen wirkt dann die Lorentz-Kraft

$$K(t) = I B_0 \sin(2\pi \nu t) \quad (2)$$

(I ist der Bogenstrom). Die Bogensäule führt nun unter dem Einfluß dieser äußeren Kraft $K(t)$ eine erzwungene, stark gedämpfte Schwingung aus⁴. Die Phasenverschiebung ψ zwischen der Lorentz-Kraft [Gl. (2)] – bzw. dem gleichphasigen äußeren Magnetfeld [Gl. (1)] – und der Bewegung der Bogensäule ist gegeben durch

$$\operatorname{tg} \psi \sim \nu / (\nu_0^2 - \nu^2) \quad (3)$$

(ν_0 ist die ungedämpfte Eigenfrequenz der freibrennenden Bogensäule).

Wir wollen nun annehmen, daß auf die Bogensäule bei sinkendem Druck außer der Lorentz-Kraft [Gl. (2)] noch eine weitere Kraft wirkt, die, mit dem Betrag des Magnetfeldes wachsend, der Lorentz-Kraft entgegen gerichtet ist und eine Bewegung in retrograder Richtung erzwingt. Mit diesem Wechsel des Vorzeichens der resultierenden äußeren Kraft muß dann ein Sprung der Phasenverschiebung ψ zwischen dem äußeren Magnetfeld $B(t)$ und der Bewegung der Bogensäule um $\Delta\psi = \pi$ auftreten, sobald der kritische Druck erreicht ist, bei dem retrograde Bewegung einsetzt. Eine experimentelle Untersuchung der Abhängigkeit dieser Phasenverschiebung ψ vom Druck wird eine Aussage darüber ermöglichen, ob in dem betrachteten Parameterbereich eine retrograde Bewegung auftritt, die durch einen Effekt in der Bogensäule verursacht wird.

Der hier untersuchte freibrennende Bogen ist 30 mm lang (Abb. 1). Ein Einfluß der elektrodennahen Bereiche der Entladung auf das Verhalten der Bogensäule wird weitgehend dadurch ausgeschlossen, daß der freibrennende Bogen zur Kathode und Anode hin durch jeweils einen 9,5 mm langen Kaskadenbogen begrenzt wird, durch den hindurch der Bogen zur Kathode bzw. Anode hin brennt. Der freibrennende Teil des Bogens befindet sich in einer rotationssymmetrischen Kammer von 35 bis 175 mm Durchmesser. Diese Kammer wird von zwei aus Kupfer gefertigten, voneinander isolierten wassergekühlten Schalen gebildet. In den unteren Teil der Kammer ist seitlich ein Beobachtungsfenster eingelassen (vgl. Abb. 1).

Die Kaskadenbögen werden aus je sechs wassergekühlten Kupferplättchen gebildet, die durch 0,4 mm

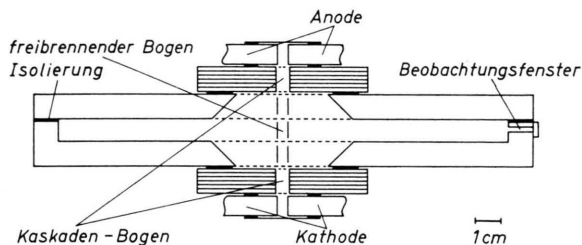


Abb. 1. Aufbau des freibrennenden Bogens mit vorgelagerten Kaskadenbögen und Elektroden (vertikaler Schnitt). Die Halterungen der Elektroden (Elektrodenköpfe) sind nicht eingezeichnet.

dicke Silikongummidichtungen voneinander isoliert sind. Die Plättchen haben einen Außendurchmesser von 69 mm, einen Innendurchmesser von 5 mm und eine Höhe von 1,2 mm. Sie werden durch die Kammer und einen Elektrodenkopf zusammengehalten, der außer der isoliert eingeführten Kathode bzw. Anode die Zu- und Ableitung des Kühlwassers für den sich anschließenden Kaskadenbogen aufnimmt. Bogenkammer, Kaskadenbögen und Elektrodenköpfe sind durch geeignete Dichtungen miteinander verbunden und bilden so einen gasdichten Raum. Die Zuführungen zur Pumpe, zum Manometer und zur Gasversorgung befinden sich in den Wänden der Bogenkammer. Die Zündung erfolgt bei Atmosphärendruck mit einem Zündstab, der durch eine verschleißbare Öffnung im anodenseitigen Elektrodenkopf eingeführt wird.

Der Bogen brennt in einem hinreichend homogenen Magnetfeld $B(t)$ [vgl. Gl. (1)], das zwei quer zum Bogen angeordnete Spulen erzeugen. Die Stromversorgung der Spulen besorgt ein 70 Watt-Niederfrequenzverstärker, der von einem RC-Frequenzgenerator gesteuert wird.

Die Phasenverschiebung zwischen dem äußeren Magnetfeld $B(t)$ und der Bewegung der Bogensäule wird gemessen, indem die maximale Auslenkung des Mittelteils der Bogensäule verkleinert (ca. 6 : 1) und auf eine Photozelle abgebildet wird. Der Photostrom wird dann zusammen mit dem das Magnetfeld erzeugenden Strom auf einem Zweistrahl-Oszillographen abgebildet.

Es wurden Messungen in Argon für einen 25 A-Bogen durchgeführt, bei Drücken $p = 30, 50, 100, 200, 300, 500$ Torr und Frequenzen des äußeren Magnetfeldes $\nu = 5, 10, 20, 40$ Hz. Die magnetische Induktion, die nötig war, um eine genügend große Auslenkung der Bogensäule zu erreichen, war $B_0 \approx 20$ bis 80 Gs. Die Meßergebnisse $\psi = \psi(\nu)$ (Abb. 2) zeigen für die hier

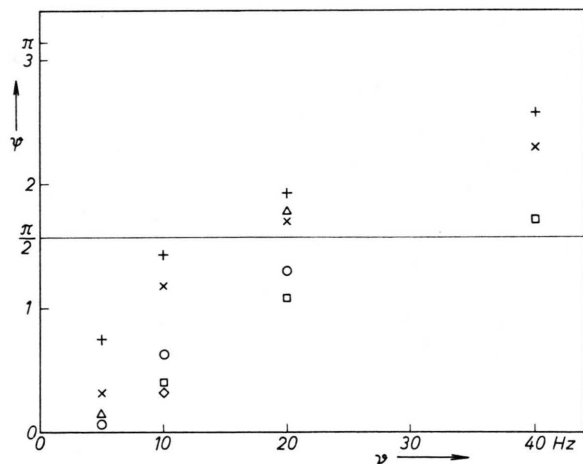


Abb. 2. Die gemessene Phasenverschiebung $\psi(\nu)$ für Drücke von 30 (◇), 50 (◻), 100 (⊙), 200 (△), 300 (×) und 500 (+) Torr.

⁴ K. BARTELS u. J. UHLENBUSCH, Z. Angew. Phys. **29**, 122 [1970].

untersuchten Parameter keinen Sprung der Phasenverschiebung zwischen äußerem Magnetfeld und Bogenbewegung um $\Delta\varphi = \pi$. Die Säule des Lichtbogens bewegt sich hier also in Richtung der Lorentz-Kraft, eine retrograde Bewegung tritt nicht ein. Messungen an einem 12 A-Bogen bei sonst ungeänderten Parametern hatten für den Druckbereich $50 \leq p \leq 500$ Torr ein ähnliches Ergebnis. Es folgt also, daß in dem untersuchten Parameterbereich keine retrograde Bewegung auftritt, deren Ursache in der Bogensäule selbst zu finden ist.

Die hier beschriebene Anordnung ist geeignet, weitere Bereiche der Parameter Druck, Bogenlänge, Magnetfeld, Stromstärke und Füllgas zu untersuchen und so zu entscheiden, ob eine retrograde Bewegung auf Grund eines Effektes in der Bogensäule für andere als die hier untersuchten Parameterbereiche möglich ist.

Herrn cand.-phys. H. GROSSE-WILDE danke ich für seinen wertvollen Beitrag zum Aufbau der Apparatur.

The Generalised Mean Square Amplitudes of Vibration for Substituted Ethylenes Vinylidene Halides and their Deuterates

S. JEYAPANDIAN and G. A. SAVARI RAJ

Department of Physics, St. Joseph's College
Tiruchirapalli-2, University of Madras, South India

(Z. Naturforsch. 26 a, 778—780 [1971]; received 17 January 1971)

For six vinylidene halides the generalised mean square amplitudes of displacements parallel and perpendicular to the bond for both bonded and non-bonded atom distances are calculated from spectroscopic data using the method of Morino and Hirato. The results are discussed and the mean amplitudes of these molecules ($\text{H}_2\text{C}=\text{CX}_2$) are compared with those from electron diffraction data for the similar molecules of the type C_2X_4 .

Introduction

Recent developments in electron diffraction analysis of molecular structure require the knowledge of the generalised mean square amplitudes of vibration for bonded and nonbonded interatomic distances computed from spectroscopic data. The calculated values of mean square perpendicular amplitudes can be used not only to study the Bastiansen-Morino shrinkage effects for individual molecules, but also to evaluate the average structure of molecules in the ground vibrational state¹. The mean square amplitudes of vibration for ethylene, ethylene- d_4 and for some halogen substituted ethylenes have been already calculated¹⁻⁵. In this paper we report the generalised mean square amplitudes of parallel and perpendicular displacements both for bonded and non-bonded atom distances for the vinylidene halides and their deuterates.

Molecular Model

The Vinylidene halides and their deuterates belong to the C_{2v} point group with 12 normal modes of vibration distributed as $5 A_1 + 4 B_1 + 1 A_2 + 2 B_2$. The axes for vibrations are taken as follows: The x axis is taken in the molecular plane and perpendicular to the line joining the equilibrium positions of the atoms; the y axis is taken perpendicular to the molecular plane, and z axis is taken along the line joining equilibrium positions of the atoms.

Computations

The generalised mean square parallel amplitude $\langle \Delta z^2 \rangle$ and perpendicular amplitudes $\langle \Delta y^2 \rangle$ and $\langle \Delta x^2 \rangle$ and the mean cross products $\langle \Delta z \Delta x \rangle$, $\langle \Delta x \Delta y \rangle$ and $\langle \Delta y \Delta z \rangle$ are evaluated by the method of MORINO and HIRATO^{1,6} using the formula,

$$\langle \Delta x^2 \rangle = [D^x (M^{-1} B_s^x)]' (L^{-1})' \langle Q^2 \rangle L^{-1} [D^x (M^{-1} B_s^x)]$$

with similar expressions for $\langle \Delta y^2 \rangle$ and $\langle \Delta z^2 \rangle$. The symbols have the same significance as in Ref. ⁶. The elements of the diagonal matrix $\langle Q^2 \rangle$ are given by

$$\langle Q_i^2 \rangle = \frac{h}{8 \pi^2 c \omega_i} \coth \left(\frac{h c \omega_i}{2 k T} \right)$$

where ω_i is the wave number of the i -th normal vibrations.

A normal coordinate analysis for these molecules has already been made making use of Urey-Bradley force field, and the force constants have been adjusted by a suitable least square procedure so as to reproduce the fundamental frequencies mostly within one per cent error. The symmetry coordinates, the adjusted force

Reprints request to Dr. G. A. SAVARI RAJ, Department of Physics, St. Joseph's College, Tiruchirapalli-2, Tamil Nadu, South India.

¹ K. KUCHITSU, J. Chem. Phys. **44**, 906 [1966].

² G. DE ALTI, V. GALASSO, and G. COSTA, Spectrochim. Acta **21**, 649 [1965].

³ K. VENKATESWARALU and S. MARIAM, Czechoslov. J. Phys. **B 16**, 290 [1966].

⁴ Y. MORINO, K. KUCHITSU, and T. SHIMANOCHI, J. Chem. Phys. **20**, 726 [1952].

⁵ S. J. CYVIN, Czech. J. Phys. B **20**, 464 [1970].

⁶ Y. MORINO and E. HIROTA, J. Chem. Phys. **23**, 737 [1955].

⁷ S. JEYAPANDIAN and G. A. SAVARI RAJ, J. Mol. Struct. (in press).

⁸ E. B. WILSON, JR., J. Chem. Phys. **9**, 76 [1941].