

Einfluß von Lösungsmittelvorbehandlung und Elektrolytzusatz auf die ESR-Spektren aromatischer Radikal-Anionen

Von K. W. Böddeker, G. Lang und U. Schindewolf^[1*]

Bei der ESR-spektrometrischen Untersuchung des Benzolradikal-Anions, $C_6H_6^-$, in Tetrahydrofuran(THF)/Dimethoxyäthan(DME) erhielten wir aus dem bei tiefer Temperatur auftretenden ESR-Septett bei Temperaturerhöhung (oberhalb $\approx 0^\circ\text{C}$) ein neues Spektrum, dessen Feinstruktur auf eine bevorzugte Besetzung des symmetrischen (E_{2u}) der beiden am Grundzustand von $C_6H_6^-$ beteiligten Zustände schließen ließ^[1]. Weitere Versuche mit und ohne Elektrolytzusatz, die auch auf einfache Benzolderivate ausgedehnt wurden, haben gezeigt, daß das Verhalten der Radikal-Anionen entscheidend davon abhängt, ob die verwendeten Lösungsmittel über LiAlH_4 getrocknet oder auf anderem Wege vor behandelt werden.

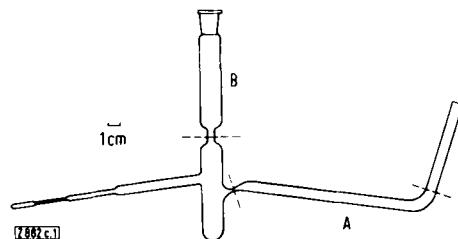


Abb. 1. Gefäß aus Pyrex-Glas zur Vorbereitung und Messung der ESR-Proben; — — — = Abschmelzstellen.

Vorbereitung der Proben: Die Proben wurden unter Vakuumbedingungen in Pyrexgefäß (Abb. 1) mit seitlich ange setztem ESR-Meßröhrchen (Flachzelle) hergestellt. Die K-Na-Legierung (0,1 ml; 3:1 oder 5:1) wurde durch den Seitenarm A, der anschließend abgeschmolzen wurde, in das Reaktionsgefäß destilliert, gefolgt von 0,5 ml des zu untersuchenden aromatischen Kohlenwasserstoffs und 6 ml THF/DME im gewünschten Mischungsverhältnis (meist 2:1) durch Zuführung B. Die entweder über LiAlH_4 oder über K-Na-Legierung getrockneten Äther destillierten dabei in einen an das Vakumsystem angeschlossenen Meßzylinder und von dort in das Reaktionsgefäß. Nach dem Abschmelzen von B wurden die Proben bei Raumtemperatur gründlich durchmischt (möglichst feine Verteilung der flüssigen Metallelliegierung!) und dann in Trockeneis/Methanol gekühlt. Parallel hierzu wurden entsprechende Proben unter Zusatz von jeweils etwa 50 mg LiCl hergestellt, das vor der Destillation der übrigen Komponenten im Reaktionsgefäß unter Vakuum bei 200°C ausgeheizt wurde.

Ergebnisse: 1. THF und DME über LiAlH_4 getrocknet. – Typische ESR-Spektren der mit C_6H_6 , C_6H_5D und $C_6H_5CH_3$ nach dem Erwärmen der Proben oder in Gegenwart von LiCl entstehenden Radikal-Anionen sind in Abbildung 2 gezeigt. Während sich diese Spektren in LiCl-freier Lösung erst oberhalb $\approx 0^\circ\text{C}$ aus den bei tiefer Temperatur zunächst erscheinenden „normalen“ Spektren entwickelten, wurden in Gegenwart von LiCl mit C_6H_6 und C_6H_5D bereits bei tiefer Temperatur unmittelbar die „neuen“ Spektren erhalten^[2].

Das gemeinsame Merkmal der Spektren ist die durch graue Linien angedeutete Triplettstruktur mit einer Aufspaltung von etwa 6,2 bis 6,8 Gauss (+20 bis -80°C), die auf eine bevorzugte Besetzung des durch erhöhte Spindichte auf zwei gegenüberliegenden Ringpositionen charakterisierten symmetrischen Zustandes hinweist. Nach dieser Interpretation sind die Radikal-Anionen dem Radikal-Anion des *o*-Xylols analog, das ähnliche Triplett-Kopplungskonstanten und, wie diese, eine Gesamtaufspaltung $Q < 22,5$ Gauss aufweist^[3]. Eine qualitativ ähnliche Ladungsverteilung liegt auch im Pyridinradikal-Anion vor^[4], dessen Neigung zur Bildung von Bipyrindyl^[5] eine Parallele in der von uns beobachteten Bildung von Biphenyl in LiCl-haltigen Benzolproben findet.

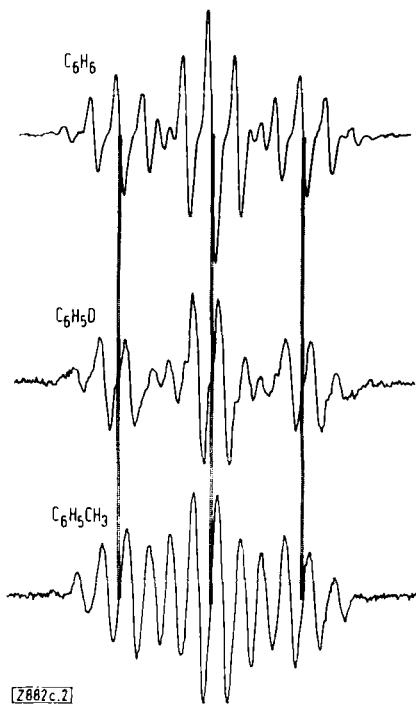


Abb. 2. ESR-Spektren der in mit LiAlH_4 vorbehandelten Lösungsmitteln erhaltenen Radikal-Anionen (die Triplett-Struktur ist durch graue Linien angedeutet).

Aus der von *Wormington* und *Bolton*^[6] gefundenen Superhyperfeinstruktur im 15-Linien-Spektrum des Benzols geht hervor, daß es sich bei diesen Radikal-Anionen um komplexe Gebilde handeln muß^[7], die jedoch in enger Beziehung zu den zugrundeliegenden Kohlenwasserstoffen stehen.

2. THF und DME über K-Na-Legierung getrocknet. – Während das ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in LiCl-freier Lösung bei Temperaturerhöhung das von *Malinoski* und *Bruning*^[8] näher untersuchte Verhalten zeigt, erhielten wir in Gegenwart von LiCl das in Abbildung 3 dargestellte Spektrum, das mit einer Quartettaufspaltung jeder der sieben Linien des „normalen“ $C_6H_6^-$ -Spektrums^[9] auf eine Assoziation mit Alkalimetall-Kationen hindeutet.

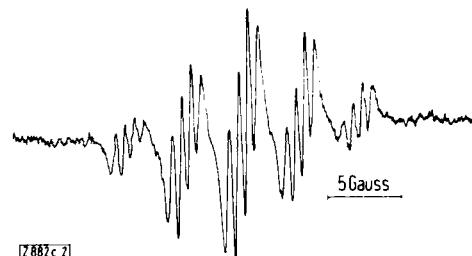


Abb. 3. ESR-Spektrum des Benzolradikal-Anions in THF/DME 1:1 bei -40°C in Gegenwart von LiCl; die Lösungsmittel wurden über K-Na-Legierung getrocknet. (Die äußersten Liniengruppen, Intensität $1/20$ der der Mittelgruppe, sind noch eben zu erkennen.)

In Gegenwart von LiAlH_4 , das vor der Destillation der übrigen Komponenten unter Schutzgas in das Reaktionsgefäß eingebracht wurde, beobachteten wir im Falle des Benzols bei Temperaturerhöhung das in Abbildung 2 gezeigte 15-Linien-Spektrum.

Ein eingegangen am 4. September 1968 [Z 882c]

[*] Dr. K. W. Böddeker, Dipl.-Phys. G. Lang und Prof. Dr. U. Schindewolf
Institut für Kernverfahrenstechnik der Universität und des Kernforschungszentrums
75 Karlsruhe, Postfach 3640

[1] W. Köhlein, K. W. Böddeker u. U. Schindewolf, Angew. Chem. 79, 318 (1967); Angew. Chem. internat. Edit. 6, 360 (1967).
Vgl. auch [6] und [8].

- [2] Dem in LiCl-freier Lösung erst oberhalb 0 °C entstehenden 12-Linien-Spektrum des Monodeuteriobenzolradikal-Anions ist das 15-Linien-Spektrum des durch Isotopenaustausch gebildeten Benzolradikal-Anions überlagert – Das „neue“ Spektrum des Toluolradikal-Anions entsteht vorzugsweise beim Erwärmen LiCl-freier Lösungen mit hohem THF-Anteil
- [3] T. R. Tuttle, J. Amer. chem. Soc. 84, 2839 (1962); J. R. Bolton, J. chem. Physics 41, 2455 (1964).
- [4] R. L. Myers u. C. Talbot, zitiert in F. Gerson: Hochauflösende ESR-Spektroskopie. Verlag Chemie, Weinheim 1967, S. 113.
- [5] A. Carrington u. J. dos Santos-Veiga, Molecular Physics 5, 21 (1962).
- [6] P. Wormington u. J. R. Bolton, Angew. Chem. 80, 997 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).
- [7] Diese Auffassung wird auch von A. Weller vertreten; persönliche Mitteilung.
- [8] G. L. Malinoski jr. u. W. H. Bruning, Angew. Chem. 80, 996 (1968); Angew. Chem. internat. Edit. 7, Heft 12 (1968).
- [9] Die Größe der Aufspaltung hängt von der Lösungsmittelzusammensetzung ab.

Struktur des geschmolzenen Antimons^{**}

Von H. U. Gruber und H. Krebs^{*}

Die Streuintensitätsverteilung von Mo-Strahlung an einer freien Oberfläche geschmolzenen Antimons wurde nach dem Verfahren von Bragg-Brentano – mit nachgeschaltetem gebogenem Quarzkristall-Monochromator^[1] und Diskriminator – mit hoher Genauigkeit gemessen. Die Schmelze befand sich in einer Quarzküvette mit einem beheizbaren Fenster aus Glanzkohlenstoff. Zur Normierung der gemessenen Intensitäten wurde ein empirisches Verfahren^[2] nach Hosemann benutzt.

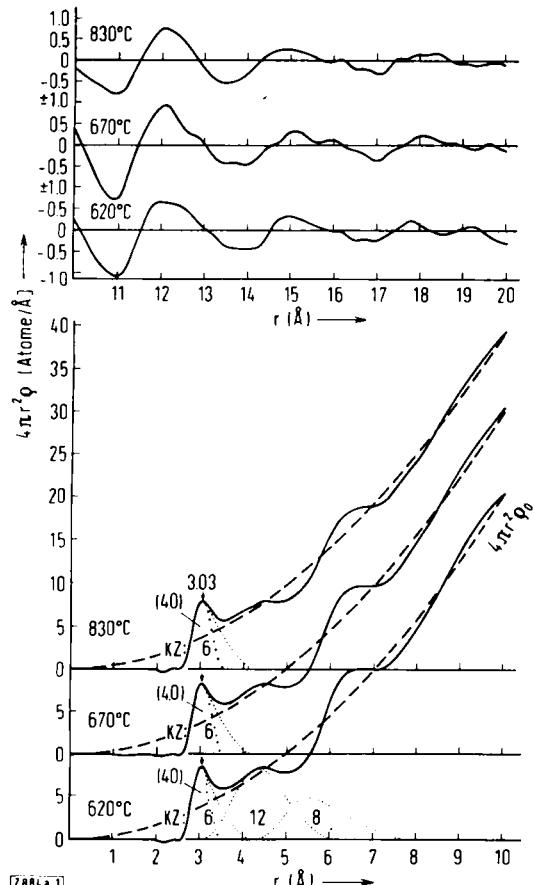


Abb. 1. Atomverteilungskurven für geschmolzenes Antimon. Für r -Werte > 10 ist in einem um den Faktor 5 vergrößerten Maßstab nur die Abweichung von der statistischen Verteilung wiedergegeben.

Abbildung 1 zeigt die Atomverteilungskurven bei 620 (unterkühlt), 670 und 830 °C. Man erkennt Maxima bei $r \approx n \cdot 3,03$ Å mit $n \approx 1, 2, 3, 4, 5$ und 6; außerdem ist ein gut entwickeltes Maximum bei $r \approx \sqrt{2} \cdot 3,03$ Å zu sehen.

Hosemann^[3] hat kürzlich auf die micellare Struktur von Metallschmelzen hingewiesen. Entsprechend dürfte sich die Antimonschmelze aus Doppelschichten begrenzter Ausdehnung aufbauen, wie man sie aus einem primitiv kubischen Gitter parallel (100) herausschälen kann (Abb. 2). Innerhalb dieser Doppelschichten sind vermutlich nicht alle Atomabstände gleich, sondern alternieren wie im Gitter des schwarzen Phosphors oder des GeS^[4]. Die Doppelschichten sollten sich ähnlich wie beim GeS übereinanderlagern, da Antimon sehr stark dazu neigt, σ -Bindungen zu betätigen, und die sp-Hybridisierung etwas zurücktritt^[4]. In Abbildung 2 ist eine Möglichkeit zur seitlichen Verknüpfung der Doppelschichten angegeben.

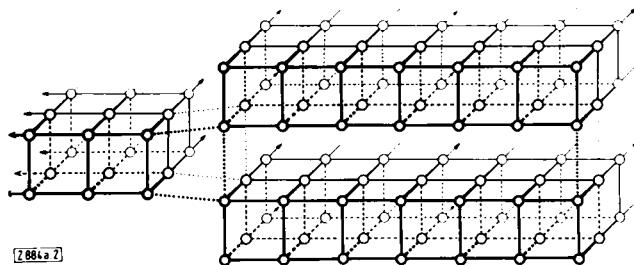


Abb. 2. Schematische Darstellung der Nahordnung in geschmolzenem Antimon.

Die große Beweglichkeit der Atome in der Schmelze beruht wahrscheinlich auf dem leichten Wechsel zwischen zweiseitiger σ -Bindung und einseitiger sp-Hybridbindung, so daß eine mesomere Bindung leicht auf der einen Seite gelöst und dafür auf der anderen verstärkt werden kann^[4].

Eingegangen am 21. August 1968 [Z 884a]

[*] Dr. H. U. Gruber und Prof. Dr. H. Krebs
Institut für anorganische Chemie der Universität
7 Stuttgart N, Schellingstraße 26

[**] Vgl. H. U. Gruber, Dissertation, Universität Stuttgart, 1968;
H. U. Gruber u. H. Krebs, Z. Naturforsch., im Druck.

[1] H. Krebs, H. Weygand u. M. Haucke, Angew. Chem. 70, 468 (1958).

[2] Vgl. H. Krebs, N. Bernhardt, H. Thurn u. H. Welte, Z. anorg. allg. Chem. 357, 247 (1968).

[3] R. Hosemann, unveröffentlicht.

[4] Vgl. H. Krebs: Grundzüge der anorganischen Kristallchemie. Enke, Stuttgart 1968; übersetzt von H. P. L. Walter: Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry. McGraw-Hill, London 1968.

Elektrische Leitfähigkeit und Chalkogenidglasbildung in Schmelzen von Ge–As–Se und Ge–Sb–Se I^{**}

Von R. W. Haisty und H. Krebs^{*}

Aus einer Schmelze kann ein hochpolymeres Glas nur gebildet werden, wenn ein großer Anteil zweibindiger Atome (z. B. O, S, Se, Te) oder Atomgruppen (z. B. CH_2) mit einem Bindungswinkel $< 180^\circ$ vorhanden ist, der eine unregelmäßige Verknüpfung erlaubt^[1,2] und zusammen mit einer geringfügigen thermischen Dissoziation eine gewisse Beweglichkeit der Atome in einer viscosen Schmelze zuläßt. Enthält das Ausgangsmaterial zu viele drei- (z. B. P, As, Sb) und vierwertige Atome (z. B. Si, Ge), so führen Dissoziationsprozesse nicht mehr zu einer für den schmelzflüssigen Zustand ausreichenden Beweglichkeit der Atome. Der Schmelzvorgang muß dann mit einer völligen Änderung des Bindungssystems verbunden sein. Wie im geschmolzenen Germanium^[3] sollte die