

Die elektronenmikroskopischen Befunde stimmen gut mit den experimentellen Erfahrungen bei der Reichweitebestimmung überein. Mißt man nämlich die Reichweiteverteilung von 25 keV Krypton 85-Ionen in einem Kupfer-Einkristall, dessen Oberfläche nach dem Ätzen keinem oder einem zu kurzen Beschuß mit 2,9 keV Krypton-Ionen ausgesetzt war, so ist die erhaltene Kurve nicht reproduzierbar. Die Reichweiteverteilung erscheint dann, wie als Beispiel die Kurve A in der Abb. 3 zeigt, nach zu großen Tiefen hin verschoben. Nach Ausmessen der Kurve A (abgetragene Schichtdicke rd. 1200 Å)

wurden von der Oberfläche weitere 6500 Å durch Zerstäubung mit 2,9 keV-Ionen abgetragen. Beschießt man jetzt die Oberfläche erneut mit 25 keV Krypton 85-Ionen und mißt deren Reichweiteverteilung, so ergibt sich die Kurve B der Abb. 3, die bei wiederholter Messung völlig reproduzierbar ist.

Herrn Prof. Dr. N. RIEHL danken wir für die Förderung der Arbeit. Herr Dr. L. ALBERT, Laboratorium für Elektronenmikroskopie der Technischen Hochschule Karlsruhe, gab uns die Gelegenheit, die elektronenmikroskopischen Aufnahmen herzustellen. Wir sind ihm hierfür sehr zu Dank verpflichtet.

Wasserstoffbrückenbildungstendenz, Ionisationsenergie und Elektronendonatorstärke des Benzols und seiner Methyllderivate

VON H. FRITZSCHE

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena,
der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin
(Z. Naturforschg. **19 a**, 1132—1133 [1964]; eingegangen am 29. Juni 1964)

Bei der Untersuchung einer Reihe von Wasserstoffbrückenkomplexen des Phenols mit verschiedenen Protonenacceptoren¹ spielten die Benzolderivate insofern eine besondere Rolle, als bei ihnen nicht ein lokalisiertes freies Elektronenpaar als Protonenacceptor fungiert, sondern das gesamte delokalisierte π -Elektronensystem des Benzolkerns. Es ist bekannt, daß Methylsubstitution am Kern die π -Elektronendichte im Ring erhöht. Interessant war die Frage, ob die Ionisationsenergie I der Methylbenzole, die vom Benzol zum Hexamethylbenzol abnimmt, eine physikalische Größe zur Charakterisierung der Wasserstoffbrückenbildungstendenz darstellt.

Nr.	Protonenacceptor	$\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ cm ⁻¹
1	Benzol	48 ± 3
2	Toluol	54
3	o-Xylol	65
4	m-Xylol	65
5	p-Xylol	65
6	Mesitylen	77 ³
7	Durol	83
8	Hexamethylbenzol	102

Tab. 1. Wellenzahlverschiebungen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ der OH-Valenzschwingung des Phenols bei Bildung der Wasserstoffbrückenkomplexe mit Benzol und seinen Methylderivaten (in CCl₄ bei 20 °C).

Bei den Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol konnte allgemein gezeigt werden, daß die dabei auftretende Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ der OH-Valenzschwingungsbande des Phenols nur für Serien von Protonenacceptoren mit gleicher Protonenacceptorgruppe als Maß für die Wasserstoffbrückenbindungsenergie verwendet werden kann^{1,2}. Benzol und seine Methyllderivate stellen eine derartige Protonenacceptorserie dar.

Zwischen $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ der Phenol-Polymethylbenzol-Komplexe (Tab. 1) und der Ionisationsenergie I der Polymethylbenzole⁴ besteht recht gute Linearität (Abb. 1). Damit ist in I eine Molekülkonstante gefunden worden, die als Maßzahl der Wasserstoffbrückenbildungstendenz angesehen werden kann.

Andererseits sind nach McCONNELL, HAM und PLATT⁵ bei ähnlichen Serien von „charge transfer“ (CT)-Komplexen mit konstantem Elektronenacceptor Ionisationsenergie I der Elektronendonatoren und CT-Energie

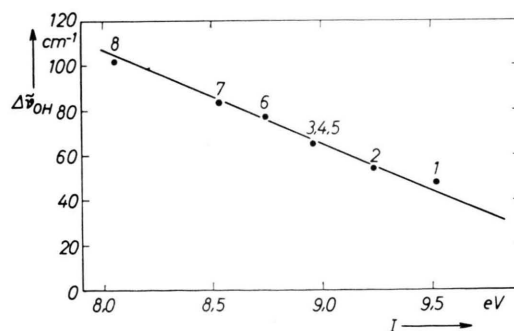


Abb. 1. Zusammenhang zwischen der Ionisationsenergie I von Benzol und seinen Methylderivaten und der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{\text{OH}}$ bei Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol. Numerierung wie in Tab. 1.

¹ H. FRITZSCHE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck; Vortrag auf dem VII th European Congr. on Molecular Spectroscopy, Budapest 1963.

² T. GRAMSTAD, Acta Chem. Scand. **15**, 1337 [1961].

³ Messung von N. FUSON, P. PINEAU u. M.-L. JOSIEN, J. Chim. Physique **55**, 454 [1958].

⁴ J. L. FRANKLIN, J. Chem. Phys. **22**, 1304 [1954]. — J. D. MORRISON u. A. J. C. NICHOLSON, J. Chem. Phys. **20**, 1021 [1952].

⁵ H. McCONNELL, J. S. HAM u. J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **21**, 66 [1953].

$h\nu_{CT}$ linear korreliert⁶, so daß $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ und $h\nu_{CT}$ (oder $\tilde{\nu}_{CT}$) ebenfalls linear zusammenhängen, wie am Beispiel der CT-Komplexe mit JCl und Tetracyanäthylen als Elektronenacceptoren gezeigt wird (Abb. 2)⁸. Von BRIEGLEB⁸ wurde bereits vor einiger Zeit auf die gleiche Basizitätsabstufung hingewiesen, die sich aus der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{XH}$ in Wasserstoffbrückenkomplexen einerseits und der freien Enthalpie ΔG der CT-Komplexe mit J_2 andererseits für die Protonenacceptoren bzw. Elektronendonatoren ergeben, doch wurde dabei die Ionisierungsenergie I nicht mit in Betracht gezogen.

Dieser gefundene lineare Zusammenhang zwischen $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$, I und $h\nu_{CT}$ bringt zum Ausdruck, daß bei den Polymethylbenzolen sowohl die Tendenz zum intermolekularen Elektronenübergang als auch die Protonenacceptorstärke durch die Größe I charakterisiert werden können.

Die Ionisationsenergie I kann innerhalb derartiger Serien, wie sie die Polymethylbenzole darstellen, durch die relativ einfache Messung der Wellenzahlverschie-

bung $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ bei Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol bestimmt werden.

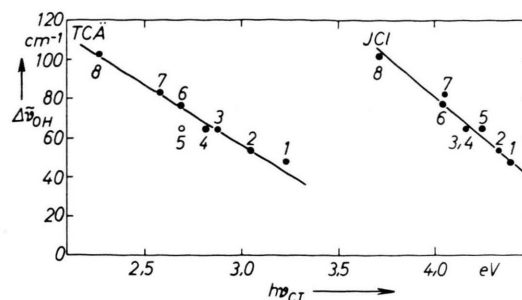


Abb. 2. Zusammenhang zwischen CT-Energie $h\nu_{CT}$ der CT-Komplexe mit Tetracyanäthylen (TCA) bzw. JCl als Elektronenacceptor und der Wellenzahlverschiebung $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ bei Bildung von Wasserstoffbrückenkomplexen mit Phenol für Benzol und seine Methyl derivative. Numerierung wie in Tab. 1.

⁶ Bei streng theoretischer Ableitung ergibt sich ein nicht-linearer Zusammenhang, doch ist bei $I > 7,5$ eV eine lineare Näherung erlaubt⁷.

⁷ G. BRIEGLEB, Angew. Chem. **76**, 326 [1964].

⁸ Werte aus G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961.

Wasserstoffbrückenbildungstendenz, Redoxpotential und Elektronenacceptorstärke des p-Benzochinons und seiner Methyl derivative

Von H. FRITZSCHE

Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena, der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin (Z. Naturforsch. **19 a**, 1133–1134 [1964]; eingegangen am 29. Juni 1964)

Auf der Suche nach Molekülkonstanten, die bei Serien von Protonenacceptoren als Maßzahl für die Wasserstoffbrückenbildungstendenz dienen können, wurde bei Benzol und seinen Methyl derivative die Ionisierungsspannung als dafür geeignet aufgefunden¹. Von p-Benzochinon und seinen Methyl derivative ist bekannt, daß sie elektrochemisch reversible Redoxsysteme ausbilden. Für die Größe des Redoxpotentials ist zu erwarten, daß sie — wie auch die Wasserstoffbrückenbildungstendenz — von der Elektronendichte an den Chinonsauerstoffen abhängt.

Wie allgemein gezeigt werden konnte, ist in Serien gleicher Protonenacceptorgruppierung die Verwendung von $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ (Wellenzahlverschiebung der OH-Valenzschwingung des Protonendonators Phenol bei Ausbildung von Wasserstoffbrückenkomplexen) als ungefähres Maß für die Wasserstoffbrückenbildungsenergie mög-

lich^{2,3}. Bei den Phenol-Chinon-Komplexen ist die breite OH-Bande asymmetrisch, was als Superposition zweier symmetrischer Komponenten interpretiert werden konnte⁴. Dadurch treten zwei $\Delta\tilde{\nu}_{OH}$ -Werte auf, nämlich $\Delta\tilde{\nu}_a$ (Komponente bei niederen Wellenzahlen) und $\Delta\tilde{\nu}_i$ (Komponente bei höheren Wellenzahlen). Nur bei Durochinon (2,3,5,6-Tetramethyl-p-benzochinon) ist die breite OH-Bande symmetrisch, wobei die gemessene Wellenzahlverschiebung sich gut in die $\Delta\tilde{\nu}_i$ -Werte der übrigen Phenol-Chinon-Komplexe einfügt⁵.

An Stelle des Redoxpotentials der Chinone wird das adäquate polarographische Halbstufenpotential (HSP) $\pi_{1/2}$ (bezogen auf NCE; 40 Vol.-Proz. Isopropanol/60 Vol.-Proz. H_2O , Phosphatpuffer pH 7, $8 \cdot 10^{-2}$ M) verwendet⁶.

Das HSP $\pi_{1/2}$ ist sowohl mit $\Delta\tilde{\nu}_a$ als auch mit $\Delta\tilde{\nu}_i$ annähernd linear verknüpft, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist. Das ist für die Diskussion der Ursache für das Auftreten zweier Komponenten a und i der breiten OH-Bande sehr wesentlich. Es muß angenommen werden, daß beiden Komponenten Wasserstoffbrückenanordnungen zugrunde liegen, deren jeweilige Stärke durch die Elektronendichte am Chinonsauerstoff gegeben ist.

Bekanntlich dienen p-Benzochinon und seine Derivate auch als Elektronenacceptoren in „charge transfer“ (CT)-Komplexen⁷. Die Elektronenacceptorstärke sollte

¹ H. FRITZSCHE, Z. Naturforsch. **19 a**, 1132 [1964]; vorangehende Mitteilung.

² H. FRITZSCHE, Ber. Bunsenges. Phys. Chem., im Druck.

³ T. GRAMSTAD, Acta Chem. Scand. **15**, 1337 [1961].

⁴ H. FRITZSCHE, Spectrochim. Acta, im Druck. — H. DUNKEN u. H. FRITZSCHE, Z. Chem. **1**, 127 [1961]; **1**, 249 [1961].

⁵ H. FRITZSCHE, Z. Physik. Chem. NF, im Druck.

⁶ H. BERG, Habilitations-Schrift Jena 1960 und ergänzende Messungen.

⁷ G. BRIEGLEB, Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe, Springer-Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg 1961.