

## Absorptionsmessungen an unverdünntem Methanol und Lösungen der Alkali- und Erdalkalihalogenide in Methanol im Bereich der OH-Valenzschwingung

Von H. HARTMANN und E. MÜLLER

Institut für Physikalische Chemie der Universität  
Frankfurt am Main

(Z. Naturforschg. 18 a, 1024—1025 [1963]; eingegangen am 27. Juli 1963)

Zur Aufklärung der Struktur von Elektrolytlösungen kann man, wie bereits in einigen älteren Arbeiten dar-

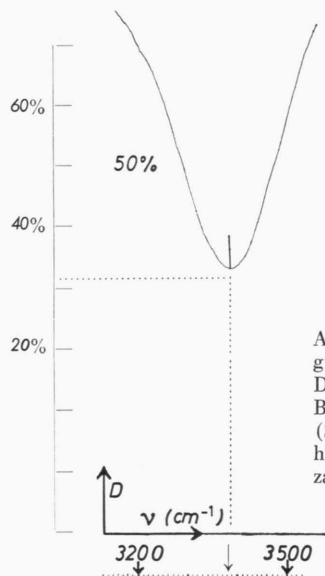


Abb. 1. OH-Valenzschwingungsbande des Methanols. Durchlässigkeit  $D$  einer  $\text{BaJ}_2$ -Lösung in Methanol (Schichtdicke  $2 \mu$ ) in Abhängigkeit von der Wellenzahl  $\nu$  (ohne Abzug der Reflexionsverluste).

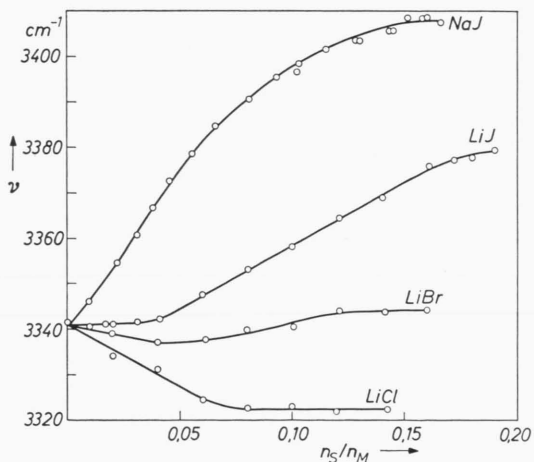


Abb. 2 bis 4. Spektrale Lage  $\nu$  (über deren genaue Festlegung vgl. <sup>2</sup>) der OH-Valenzschwingungsbande des Methanols in Abhängigkeit von der Konzentration gelöster Salze. Konzentrationsmaß:  $n_s/n_M$  = Quotient der Molzahl  $n_s$  des gelösten Salzes und der Molzahl  $n_M$  des Methanols.

gelegt wird<sup>1</sup>, Absorptionsmessungen im ultraroten Spektralbereich heranziehen. Wir haben diese Untersuchungen mit Messungen an unverdünntem Methanol und Elektrolytlösungen in Methanol wieder aufgenommen, weil sich in diesem Falle die theoretische Deutung der Versuchsergebnisse aus verschiedenen Gründen einfacher gestaltet als im Falle der wäßrigen Lösungen. Wir haben in einer früheren Arbeit<sup>2</sup> bereits über unsere Untersuchungen berichtet und möchten hier weitere Ergebnisse mitteilen, die wir in den Abbildungen 2 bis 4 zusammengefaßt haben<sup>3</sup>.

Wie man den Abbildungen entnimmt, verschiebt sich die OH-Valenzschwingungsbande (Abb. 1) des Methanols bei konstantem Kation mit zunehmendem Radius des Anions ( $\text{Cl}^- \rightarrow \text{Br}^- \rightarrow \text{J}^-$ ) und ebenso bei konstantem Anion mit zunehmendem Radius des Kations ( $\text{CaJ}_2 \rightarrow \text{SrJ}_2 \rightarrow \text{BaJ}_2$ ;  $\text{LiJ} \rightarrow \text{NaJ}$ ) in Richtung höherer Wellenzahlen. Weiterhin verschiebt sich die Bande bei konstantem Anion und nahezu konstantem Kationenradius mit wachsender Kationenladung ( $\text{NaJ} \rightarrow \text{CaJ}_2$ ) in Richtung kleinerer Wellenzahlen. Eine quantitative Theorie dieser Erscheinungen könnte Aufklärung geben über die Solvatationszahlen der Ionen und über die Art der Wechselwirkung zwischen den Methanolkügelchen und den Ionen.

Gegenüber unseren ersten Messungen<sup>2</sup> wurde die experimentelle Technik in einigen Punkten verbessert. Unser Ultrarotspektrometer (Unicam SP 100) wurde mit einem Quarzglasprisma (Infrasil) ausgestattet, so daß wir mit einer Auflösung von etwa  $4 \text{ cm}^{-1}$  arbeiten konnten. Für jede Konzentration wurde das Spektrum fünfmal aufgenommen; die Reproduzierbarkeit betrug  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Absolutwerte gelten die Fehlergrenzen  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$ . Für die Differenzen der Meßwerte beträgt die Unsicherheit  $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ . Wir verwandten durchweg p.a.-Substanzen. Das Methanol wurde nach

<sup>1</sup> R. SUHRMANN u. F. BREYER, Z. phys. Chem. B **20**, 17 [1933].

<sup>2</sup> H. HARTMANN u. E. MÜLLER, Z. Elektrochem. **64**, 601 [1960].

<sup>3</sup> Neudrings berichten PERELYGIN<sup>4</sup> und J. BUFALINI<sup>5,6</sup> über Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen von Methanol und Elektrolyten in Azetonitril bzw. Benzol.

<sup>4</sup> I. S. PERELYGIN, Optics and Spectroscopy **13**, 194 [1962].

<sup>5</sup> J. BUFALINI u. K. H. STERN, Science **130**, 1249 [1959].

<sup>6</sup> J. BUFALINI, Dissertation (Fayetteville, Arkansas, 1962), Dissertation-Abstr. **22**, 4194 [1962].

<sup>7</sup> N. BJERRUM u. L. ZECHMEISTER, Ber. dtsch. chem. Ges. **56**, I, 894 [1923].

dem bekannten Magnesiumverfahren<sup>7</sup> getrocknet. Die Alkali- und Erdalkalihalogenide wurden in einer Vakuumapparatur getrocknet; bei Halogenidbestimmungen lagen die Analysenwerte zwischen 99,9 und 100,1%. In das obere Küvettenfenster (Dicke 1 cm) wurden zwei Normalschliffe eingeschliffen, so daß die Lösungen über Schliffverbindungen unter Abschluß gegen die

feuchte Zimmerluft in die Küvette eingefüllt werden konnten.

Zu besonderem Dank verpflichtet sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, die durch Überlassung des Ultrarotspektrometers und durch Gewährung weiterer Sachmittel und Personalmittel (an E. M.) die Durchführung der Arbeit ermöglicht hat.

### Einfluß schwerer Substituenten auf die Polarisation der Triplett-Singulett-Emission. Monohalogenderivate des Naphthalins

VON FRIEDRICH DÖRR, HANS GROPPER UND NORBERT MIKA  
Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforschg. 18 a, 1025—1026 [1963]; eingeg. am 3. August 1963)

Die Triplett-Singulett-Phosphoreszenz aromatischer Molekeln in glasartiger Lösung kommt dadurch zustande, daß dem niedersten Triplett-Zustand  $T_0$  über die Spin-Bahn-Wechselwirkung verschiedene angeregte Singulett-Zustände in geringem Maß „beigemischt“ werden<sup>1,2</sup>; ähnlich kann dem Grundzustand etwas Triplettcharakter zugemischt werden<sup>3</sup>. Polarisation und Intensität des Phosphoreszenzüberganges werden dann durch die Auswahlregeln zwischen den beigemischten Zuständen gleicher Multiplizität bestimmt. Quantitative Modellrechnungen mittels Störungsrechnung lieferten noch keine guten Absolutwerte für die Übergangswahrscheinlichkeit. McCCLURE konnte jedoch die mit der Ordnungszahl eines Substituenten zunehmende Phosphoreszenzintensität damit erklären, daß der größte Beitrag zur Spin-Bahn-Wechselwirkung aus der Nähe des Kerns des Substituenten kommt<sup>4</sup>. Der Effekt ist auch noch deutlich, wenn nicht die emittierende Molekel, sondern das Lösungsmittel schwere Atome enthält.

Die relative Lage zweier Übergangsmomente in einer Molekel kann aus dem Polarisationsgrad  $\rho$  der Emission bei selektiver Anregung mit linear polarisiertem Licht ermittelt werden<sup>5,6</sup>. Die Grenzwerte  $\rho = 0,5$  bzw.  $\rho = -0,33$  entsprechen zueinander parallelen bzw. senkrechten Übergangsmomenten von Absorption und Emission. Wegen Depolarisation und Bandenüberlagerung werden die Grenzwerte nie ganz erreicht.

Die Singulett-Übergänge innerhalb der  $\pi$ -Elektronen von Aromaten sind in der Molekelebene polarisiert. Dagegen deuteten einige Polarisationsgradmessungen an der Triplett-Singulett-Phosphoreszenz von Aromaten

auch auf eine senkrecht zur Molekelebene stehende Komponente hin<sup>7-11</sup>. Die beiden langwelligen Absorptionsbanden von Naphthalin sind in der Molekelebene polarisiert, die Bande  ${}^1L_b$  (Übergang  ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{2u}$ ) in der Längsachse, die Bande  ${}^1L_a$  ( ${}^1A_g \rightarrow {}^1B_{1u}$ ) in der kurzen Achse<sup>12</sup>, jeweils auf die 0-0-Übergänge bezogen. Die Absorptions-<sup>13</sup> und Emissionsspektren<sup>14</sup> der Monohalogen-naphthaline sind denen des Naphthalins sehr ähnlich, doch sind die Übergänge  ${}^1L_a$  und  ${}^1L_b$  nicht mehr genau senkrecht zueinander polarisiert.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse von Polarisationsgradmessungen an der Phosphoreszenz von Naphthalin und seinen Monohalogenderivaten zusammengestellt.

Spalte	I	II	III	IV
Naphthalin	-0,30	-0,32	-0,26	-0,18
1-Fluor-N.	-0,22	-0,28	-0,16	+0,03
1-Chlor-N.	-0,20	-0,17	+0,13	+0,27
1-Brom-N.	-0,04	+0,02	+0,26	+0,33
1-Jod-N.	+0,13	+0,15	+0,37	+0,41
2-Fluor-N.	-0,26	-0,29	-0,24	-0,13
2-Chlor-N.	-0,25	-0,24	-0,22	-0,20
2-Brom-N.	-0,22	-0,25	-0,21	-0,19
2-Jod-N.	-0,18	-0,24	-0,21	-0,18

Tab. 1.

I: 0-0-Übergang der Phosphoreszenz gegen 0-0 von  ${}^1L_b$   
 II: 0-0-Übergang der Phosphoreszenz gegen 0-0 von  ${}^1L_a$   
 III: 0-0- $\nu_1$  der Phosphoreszenz gegen 0-0 von  ${}^1L_a$   
 IV: 0-0- $\nu_2$  der Phosphoreszenz gegen 0-0 von  ${}^1L_a$   
 $\nu_1 \approx 500 \text{ cm}^{-1}$ ;  $\nu_2 \approx 800 \text{ cm}^{-1}$ .

Es ist daraus zu ersehen, daß für Naphthalin  $\rho \leq -0,3$  ist, sowohl bezüglich  ${}^1L_b$  als auch  ${}^1L_a$ , d. h. daß die Phosphoreszenzemission im Rahmen der Meßgenauigkeit aus einer einzigen Komponente senkrecht zur Molekelebene besteht. Dagegen wird mit zunehmender Ordnungszahl des Substituenten  $\rho$  positiver, sowohl gegen  ${}^1L_a$  wie gegen  ${}^1L_b$ . Dabei hat eine Substitution in 1-Stellung einen etwas stärkeren Einfluß als in 2-Stellung. Innerhalb des Phosphoreszenzspektrums trägt

<sup>1</sup> D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. 17, 665 [1949]; 20, 682 [1952].

<sup>2</sup> S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. 18, 232 [1950].

<sup>3</sup> L. GOODMAN u. V. G. KRISHNA, J. Chem. Phys. 37, 2721 [1962].

<sup>4</sup> D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. 17, 905 [1949].

<sup>5</sup> P. P. FEOFILOV, The Physical Basis of Polarized Emission, Consultants Bureau, New York 1961.

<sup>6</sup> F. DÖRR u. M. HELD, Angew. Chem. 72, 287 [1960].

<sup>7</sup> R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 30, 233 [1959].

<sup>8</sup> V. A. PILIPOVICH, Opt. Spectroscopy 10, 104 [1961].

<sup>9</sup> F. DÖRR u. H. GROPPER, Angew. Chem. 74, 354 [1962].

<sup>10</sup> F. DÖRR u. H. GROPPER, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 46, 193 [1963].

<sup>11</sup> F. DÖRR, H. GROPPER u. N. MIKA, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 67, 202 [1963].

<sup>12</sup> D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. 22, 1668 [1954].

<sup>13</sup> J. FERGUSON, J. Chem. Soc., London 1954, 304.

<sup>14</sup> J. FERGUSON, T. IREDALE u. J. A. TAYLOR, J. Chem. Soc., London 1954, 3160.