

## 14. Bromdioxid: Spektroskopische Eigenschaften des Radikals<sup>1)</sup>

von J. M. Bossy<sup>2)</sup>, M. W. Leoni und R. E. Bühler

Laboratorium für Physikalische Chemie der ETH Zürich

(20. VIII. 71)

*Summary.* Pulse radiolysis of oxygen-saturated bromobenzene yields a transient absorption with  $\lambda_{\max} = 480$  nm at pulse end, which is identified as due to the  $\text{BrO}_2$ -radical. To confirm this assignment the same radical was produced by flash photolysis of a  $\text{Br}_2/\text{O}_2$ -gas mixture and by chemical synthesis at low temperature. The absorption spectra of these  $\text{BrO}_2$ -samples present a maximum between 480 and 380 nm dependent on the solvent. The influence of complex-formation on this absorption band is discussed. The ESR.-spectrum of chemically synthesized  $\text{BrO}_2$  is given.

**1. Einleitung.** – In der Pulsradiolyse von Brombenzol [1] [2] wurden Reaktionen nachgewiesen, bei denen sich Bromatome an Brombenzol anlagern, in einer ersten Stufe unter Bildung von Charge-Transfer-(CT)-Komplexen ( $\text{Br} \cdot \text{BrC}_6\text{H}_5$ ) und in der Folge durch Bildung von Bromcyclohexadienyl-Radikalen. Da kurzlebige CT.-Komplexe häufig in nicht-entgasteten Systemen gemessen wurden, wurde in der vorliegenden Arbeit der Einfluss von Sauerstoff näher untersucht. Eine in  $\text{O}_2$ -haltigem Brombenzol entstehende, kurzlebige Absorption bei 480 nm konnte dabei mit dem Radikal Bromdioxid identifiziert werden. Zur Erhärtung dieser Bandenzuordnung wurde versucht,  $\text{BrO}_2$  auf verschiedene Arten herzustellen und spektroskopisch nachzuweisen. Es werden im folgenden die Resultate der Untersuchung von pulsradiolytisch und blitzlichtphotolytisch erzeugtem  $\text{BrO}_2$  verglichen mit UV.- und ESR.-Spektren von chemisch hergestelltem, bei tiefen Temperaturen stabilen  $\text{BrO}_2$ .

Als kurzlebiges Zwischenprodukt wurde  $\text{BrO}_2$  von Buxton & Dainton und von Amichai, Czapski & Trainin [3] in der Pulsradiolyse wässriger Lösungen nachgewiesen, von letzteren Autoren ebenfalls in einer Borsäure-Glasmatrix. Collins, Cosgrove & Betteridge [4] haben ferner ein ESR.-Spektrum in  $^{60}\text{Co}$ - $\gamma$ -bestrahlten Einkristallen von Zinkbromat als dem  $\text{BrO}_2$ -Radikal zugehörig postuliert und die anisotropen  $g$ -Faktoren der isotop-isomeren Formen  $^{79}\text{BrO}_2$  und  $^{81}\text{BrO}_2$  angegeben.

Bei Zimmertemperatur ist  $\text{BrO}_2$  relativ kurzlebig (im Bereich von Mikrosekunden), jedoch konnten es Schwarz & Schmeisser [5] bereits 1937 bei  $-78^\circ$  als stabiles Radikal aus Brom und Sauerstoff durch Glimmentladung herstellen. Die Identität der Verbindung wurde, wie auch in späteren Arbeiten von Jörger [6], ausschliesslich durch die Elementaranalyse nach thermischer Zersetzung bestätigt. Spektren des so hergestellten  $\text{BrO}_2$  sind nicht bekannt.

**2. Experimentelles.** – 2.1. Die Pulsradiolyse von Brombenzol wurde auf dem Linear-Beschleuniger für Elektronen (4 MeV) *AEI Ltd.*, Manchester, mit Hilfe der von J. P. Keene am Paterson Laboratory des Christie Hospital and Holt Radium Institute, Manchester GB, entwickelten spektroskopischen Einrichtung durchgeführt. Die Pulsradiolyse-Apparatur wurde anderweitig im Detail beschrieben [7]. Die zeitliche Nachweisgrenze lag bei  $0,3 \mu\text{s}$ . Zur absoluten Dosimetrie

1) Die Arbeit wurde vom Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung unterstützt.

2) Gegenwärtige Adresse: Procter & Gamble, B-1820 Strombeck-Bever, Belgien.

wurde das für hohe Dosisintensitäten abgewandelte *Fricke*-Dosimeter nach *Thomas & Hart* [8] verwendet; eine zusätzliche Messkammer für Sekundärelektronen-Emission als Elektronenstrahl-Monitor ermöglichte die relative Korrektur der Einzelpulsdosen. Das gereinigte Brombenzol (s. Kap. 2.6) wurde vor dem Bestrahlen durch 5-minütiges Durchleiten von trockenem Sauerstoff damit gesättigt. Nach jedem Elektronenpuls wurde die Zelle (Inhalt ca. 1 ml) mit der gleichen Lösung gespült und neu gefüllt.

2.2. *Blitzlichtphotolyse*. Es wurde die von *Wild & Günthard* [9] beschriebene Apparatur verwendet. Die Energie des Photoblitzes betrug zwischen 400 und 730 J und diejenige des Spektroblitzes zwischen 10 und 40 J. Die Spektren wurden mit einem *Hilger* Quarz Medium Spektrograph auf *Ilford*-HP 3 Photoplaten aufgenommen, die nach der Entwicklung mit einem Mikrodensitometer ausgemessen wurden. Die erhaltenen Schwärzungs-Spektren wurden nur qualitativ ausgewertet. Die optischen Zellen (Pyrexrohre vom Innendurchmesser 20 mm und einer optischen Länge von 100 mm) wurden zuerst mit Salpetersäure gereinigt, mit quartzdestilliertem Wasser gewaschen, getrocknet und im Vakuum ausgeheizt, dann mit der gewünschten Brom-Sauerstoff-Gasmischung gefüllt und abgeschmolzen.

2.3. *Synthese von BrO<sub>2</sub>*. Auf Grund der bekannten Darstellungsmethoden [5] [6] und eigener Versuche wurde in Anlehnung an die Methode von *Jörger* [6] das Ozonisierverfahren als das beste ausgewählt, das praktisch reines BrO<sub>2</sub> (ohne nachweisbare Mengen von schlecht abtrennbarem Brom) liefert (Apparatur s. Fig. 1). Vorerst wird bei **1** das im Trockenturm **3** mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknete Freon-12 eingeleitet und bei **6** im Reaktionsgefäß bei –78° (Trockeneis-Methanol-Mischung im *Dewar*-Gefäß) auskondensiert. Durch Zugabe von flüssigem Stickstoff ins *Dewar*-Gefäß wird hierauf die Temperatur auf ca. –110° abgesenkt, um die Löslichkeit des im Ozonisator erzeugten Ozons zu erhöhen [6] (Löslichkeit bei –110° = 1,2 Gew. %). Der Ozonisator basiert auf einer Zerkhacker- und *Tesla*-Spulen-Schaltung mit zwei Elektroden in einem Gasentladungsröhr. Die elektrische Leistung in der Röhre beträgt rund 40 W. Die Entladungsröhre besteht aus zwei konzentrisch

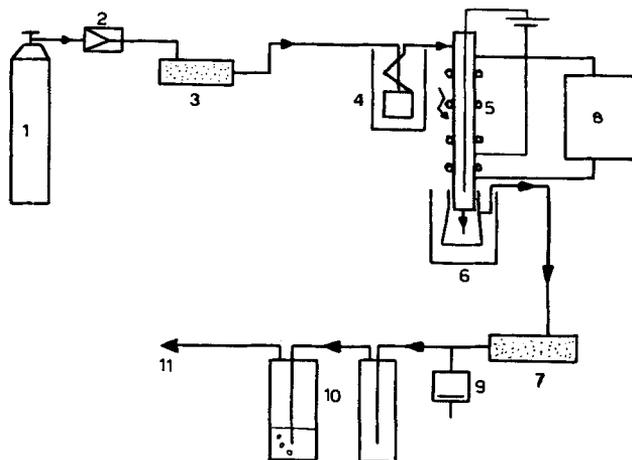


Fig. 1. Apparatur zur Synthese von BrO<sub>2</sub>

- |                                              |                                  |
|----------------------------------------------|----------------------------------|
| 1 Gaszylinder                                | 7 CaCl <sub>2</sub> -Trockenturm |
| 2 Reduzierventil                             | 8 Kühlpumpe                      |
| 3 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> -Trockenturm | 9 Unterdruckventil               |
| 4 Gaskühler                                  | 10 Gasflusskontrolle             |
| 5 Entladungsröhre                            | 11 Abzug                         |
| 6 Kühlfalle                                  |                                  |

ineinander verschmolzenen Weichglasrohren. Im Innenrohr ist ein Messingrohr als Elektrode eingepasst. Um das Aussenrohr liegt als zweite Elektrode (Erdpotential) eine Lage Aluminiumfolie. Der bei **1** eintretende und bei **4** auf –78° vorgekühlte Sauerstoff wird durch den Zwischenmantel geleitet. Durch Kühlen der Entladungsröhre auf ca. –25° kann die Ozonkonzentration auf ca. 4%

gesteigert werden. Bei  $-110^\circ$  wird praktisch alles entstandene Ozon im Freon-12 zurückbehalten. Nach ca. 5–6 Std. ist das vorgelegte Freon-12 an Ozon gesättigt. In einem zweiten Kolben wird bei  $-110^\circ$  getrocknetes Freon-12 mit Brom gesättigt (ca. 5 g  $\text{Br}_2/\text{l}$ ). Zu 100 ml gesättigter Ozonlösung werden nun ca. 5–10 ml gesättigte Bromlösung (Brom im Unterschuss) gegeben. Die Mischung wird langsam auf  $-50^\circ$  erwärmt und bei dieser Temperatur gehalten. Nach wenigen Stunden beginnt die Bildung eines dottergelben Niederschlags von  $\text{BrO}_2$ , die nach ca. 16 Std. beendet ist. Der gelbe, flockige, amorphe Niederschlag ist dann von einer klaren, blauen Freon-Lösung mit überschüssigem Ozon überschichtet. Geringste Spuren von Wasser verhindern die Bildung von  $\text{BrO}_2$ . Freon und Ozon werden anschliessend im Vakuum abdestilliert. Das gelbe Reaktionsprodukt wird im Vakuum getrocknet und entgast.

2.4. *ESR.-Messungen.* Am chemisch hergestellten  $\text{BrO}_2$  wurden ESR.-Messungen mit einem *Hilger- & Watts*-Spektrometer im X-Band (9,36 GHz) durchgeführt (Feldstärke 3340 Gauss, basierend auf  $g = 2,003$  für die Quarz-Linie des *Dewar*-Gefässes). Das entgaste Produkt, in reinem Freon-12 aufgeschlämmt, wurde bei  $-78^\circ$  in ein dünnes Suprasil-Röhrchen ( $\varnothing$  2 mm, Länge 20 cm) eingefüllt. Die Probe wurde im Hohlraumresonator der Messapparatur mit einem Stickstoffstrom aus einem Kryostaten auf ca.  $-70^\circ$  thermostatisiert.

2.5. *Die Absorptions-Spektren des synthetischen Bromdioxids* wurden mit einem *Beckman* DK2 Spektrometer aufgenommen, dessen Quarzzellen in einem vakuum-ummantelten Kryostaten montiert waren (Beschreibung s. [10]).

2.6. *Chemikalien.* Brombenzol (*Fluka, puriss.*) wurde mit konzentrierter Schwefelsäure mehrfach ausgeschüttelt, bis die Phase der Schwefelsäure farblos blieb, mit gesättigter Sodalösung und destilliertem Wasser hierauf neutral gewaschen, über Calciumchlorid getrocknet, dekantiert und über Molekelsieb A5 unter Feuchtigkeitsausschluss mit einer *Podbjelniak*-Kolonne (ca. 30 theoretische Böden) im Vakuum destilliert.

Brom (*Fluka, purum*) wurde im Vakuum zweimal sublimiert. Sauerstoff (*Sauerstoffwerke Luzern*) wurde über  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Freon-12 ( $\text{CF}_2\text{Cl}_2$ , *Dupont*) Sdp.  $-29,8^\circ$ , Smp.  $-158^\circ$ , wurde mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  getrocknet. Alle Lösungsmittel wurden durch mindestens 2-stdg. Stehen über ausgeheiztem Molekelsieb A5 getrocknet.

**3. Resultate.** – 3.1. *Pulsradiolyse.* Mit Sauerstoff gesättigtes Brombenzol ergibt gegenüber entgastem Brombenzol am Pulsende ein verändertes Spektrum. Fig.2 zeigt, dass die im entgasten Brombenzol auftretende Absorptionsbande des CT.-Komplexes ( $\text{Br} \cdot \text{BrC}_6\text{H}_5$ ) [1] [11] in Gegenwart von Sauerstoff stark verbreitert wird, unter gleichzeitiger Verschiebung des Maximums von  $560 \pm 5$  nm nach  $510 \pm 10$  nm<sup>3)</sup>. Der Zerfall der breiten Bande ist nicht einheitlich. Die Spektren zeigen, dass der längerwellige Teil der Bande rascher zerfällt (in wenigen  $\mu\text{s}$ ) als der kürzerwellige und dass dabei ein langlebiges Teilchen mit  $\lambda_{\text{max}}$  bei 480 nm erkennbar wird. Die Zerfallsreaktion im langwelligen Ast ist von 1. Ordnung. Die Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten für die Wellenlängen von 590–650 nm sind in Tab. 1 zusammengestellt, und der Linearitätstest auf 1. Ordnung ist in Fig. 3 wiedergegeben. Der Linearitätsbereich bei 650 nm ist beschränkt wegen des abnehmenden Signal-zu-Rausch-Verhältnisses, bei 590 nm beginnt bereits die Überlappung mit dem zweiten kurzlebigen Teilchen. Die Zerfallskonstante  $k_1$  stimmt mit derjenigen im entgasten Brombenzol mit gleicher Dosis (7,1 krad) überein (s. Detail in [11] [12]). Die Zerfallsreaktion im kürzerwelligen Ast der Absorptionsbande ist 2. Ordnung (s. Tab. 2 und Fig. 4). Mit zunehmender Wellenlänge nimmt der Beitrag der CT.-Bande zu, deshalb verändert sich die Halbwertszeit des Teilchenzerfalls. Bei 430 nm ist der Beitrag der CT.-Bande praktisch vernachlässigbar. Damit ist der Zerfall des Teilchens bei 430 nm charakterisiert durch  $k/\epsilon = 1,4 \cdot 10^6 \text{ cms}^{-1}$  bzw. der Halbwertszeit  $\tau_{1/2} = 13 \mu\text{s}$ .

3) Die Abnahme der 350-nm-Absorption entspricht vermutlich der Löschung des Triplett-Zustandes von Brombenzol durch  $\text{O}_2$  [12].

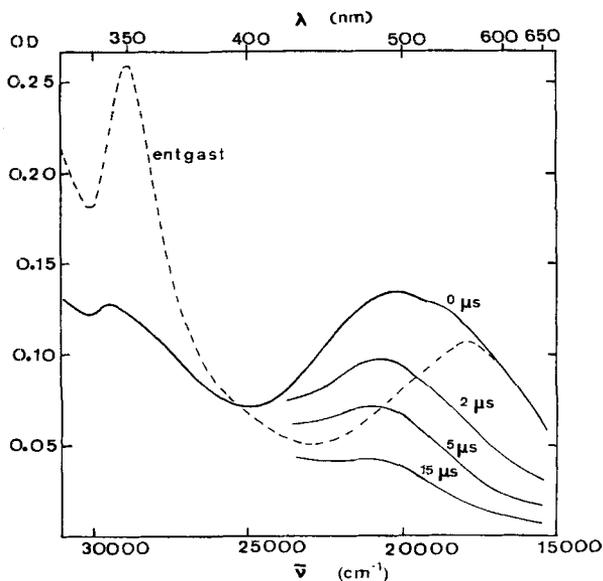
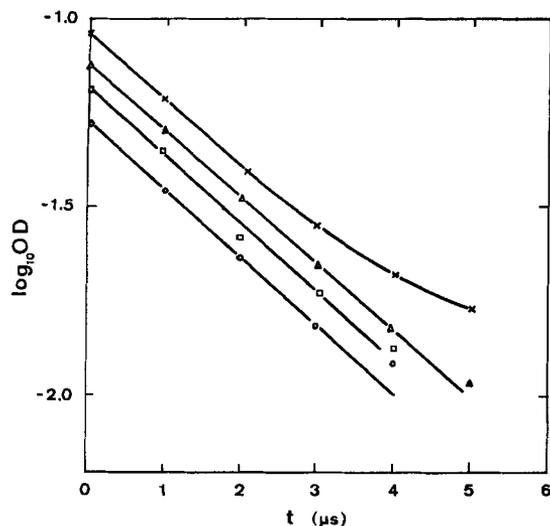


Fig. 2. Spektrum der kurzlebigen Teilchen in der Pulsradiolyse von  $O_2$ -gesättigtem Brombenzol 0, 2, 5 und 15  $\mu s$  nach dem Elektronenpuls. Zum Vergleich das entsprechende Spektrum am Pulsende für entgastetes Brombenzol (gestrichelt). Dosis = 9,2 krad/Puls

Tabelle 1. Reaktionskonstanten 1. Ordnung für den Zerfall des kurzlebigen Teilchens im langwelligen Teil der Absorptionsbande

$\lambda$ (nm)	$k$ ( $10^{-6}s^{-1}$ )	$\tau_{1/2}$ ( $10^6s$ )	$n$ Linearität über $n \cdot \tau_{1/2}$
590	$0,41 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,08$	1,3
610	$0,41 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,08$	2,7
630	$0,41 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,08$	2,4
650	$0,41 \pm 0,02$	$1,67 \pm 0,08$	1,9

3.2. *Blitzlichtphotolyse*. Durch photolytische Zersetzung von Brom in Anwesenheit von Sauerstoff in der Gasphase kann  $BrO_2$  gebildet werden. Unter Berücksichtigung der Eigenabsorption von Brom im interessierenden Bereich um ca. 480 nm und der erwünschten Unterdrückung der adiabatischen Temperaturerhöhung ergaben sich die besten Resultate mit einem Gasgemisch von 30 Torr ( $20^\circ$ ) Brom und 340 Torr ( $20^\circ$ ) Sauerstoff. Fig. 5 zeigt den Verlauf der Absorption zu verschiedenen Zeiten nach dem Photoblitz anhand der mikrodensitometrisch gemessenen Schwärzung der Photoplatten. Die anfängliche Abnahme der Bromkonzentration (Spektrum 6,5  $\mu s$  nach Photoblitz) ist gefolgt vom Aufbau einer Absorptionsbande um 470 nm, die spätestens nach 97  $\mu s$  unter Rückbildung des Bromspektrums zerfallen ist. Das Maximum der kurzlebigen Absorptionsbande beträgt  $\lambda_{max} = 470 \pm 20$  nm.

Fig. 3. Pulsradiolyse  $O_2$ -gesättigten Brombenzols

Linearitätstest auf Kinetik 1. Ordnung im langwelligen Bandenteil ( $\times$  590 nm,  $\Delta$  610 nm,  $\square$  630 nm,  $\circ$  650 nm), Dosis = 7,10 krad/Puls

Tabelle 2. Relative Reaktionskonstanten 2. Ordnung und Halbwertzeiten des 2. Ordnungszerfalles im kürzerwelligen Teil der Absorptionsbande

$\lambda$ (nm)	$k/\epsilon$ ( $10^{-6} \text{ cm s}^{-1}$ )	$OD_{(t=0)}$ (extrapoliert aus Fig. 4)	$\tau_{1/2}$ ( $\mu\text{s}$ )
430	$1,41 \pm 0,06$	0,088	$12,9 \pm 0,7$
450	$2,32 \pm 0,08$	0,100	$6,9 \pm 0,5$
480	$2,4 \pm 0,15$	0,114	$5,8 \pm 0,4$
500	$3,2 \pm 0,2$	0,114	$4,4 \pm 0,4$
540	$4,2 \pm 0,2$	0,114	$3,4 \pm 0,4$

3.3. Untersuchungen an chemisch hergestelltem  $BrO_2$ . – 3.3.1. Zusammensetzung. Das  $BrO_2$  ist unter  $-30^\circ$  stabil, bei höherer Temperatur zersetzt es sich in Brom und Sauerstoff (bei raschem Aufwärmen erfolgt die Zersetzung explosionsartig). Aus der Bestimmung dieser zwei Komponenten ergibt sich das stöchiometrische Verhältnis. Der Sauerstoff wurde mit einer *Hersch-Zelle* [13] nachgewiesen und volumetrisch gemessen. Das ausgefrorene Brom wurde mit einer schwefelsauren, wässrigen Ammoniumjodid-Lösung überdeckt. Das ausgeschiedene Jod wurde mit Thiosulfat titriert. Drei unabhängige Messungen ergaben im Mittel die Formel  $BrO_{1,97 \pm 0,05}$ .

3.3.2. Löslichkeit in tiefschmelzenden Lösungsmitteln. Auf das auf 77K gekühlte, vollständig ozonfreie  $BrO_2$  wurde das betreffende Lösungsmittel destilliert und das Verhalten bei der anschliessenden Temperaturerhöhung beobachtet

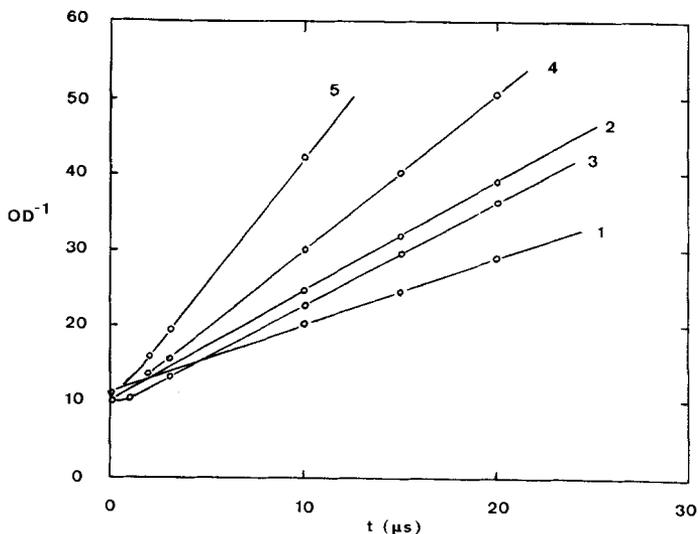


Fig. 4. Pulsradiolyse  $O_2$ -gesättigten Brombenzols

Linearitätstest auf Kinetik 2. Ordnung im kürzerwelligen Bandenteil (1:430 nm, 2:450 nm, 3:480 nm, 4:500 nm, 5:540 nm). Dosis = 7,10 krad/Puls

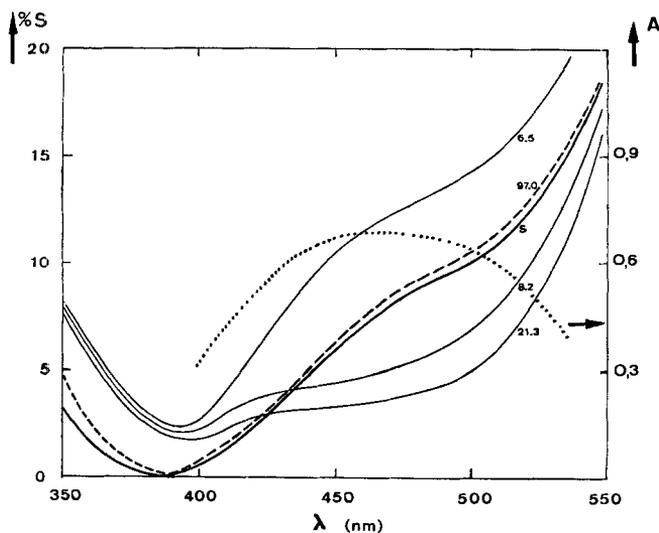


Fig. 5. Spektrum der kurzlebigen Teilchen in der Blitzlichtphotolyse von  $Br_2/O_2$ -Gasmischungen  $p(O_2) = 340$  Torr,  $p(Br_2) = 30$  Torr bei  $20^\circ$ . Schwärzungskurven der auf Photoplaten registrierten Spektren als Funktion der Zeit  $t$  ( $\mu s$ ):  $S_t$ , .....  $BrO_2$ -Spektrum aus den Schwärzungskurven, berechnet nach:  $A = (S_{6,5} - S_{21,3})/S_{6,5}$

Brombenzol (Smp.  $-30,9^\circ$ ), Fluorbenzol (Smp.  $-41,9^\circ$ ),  $CCl_4$  (Smp.  $-22,8^\circ$ ) und Toluol (Smp.  $-95^\circ$ ) sind als Lösungsmittel ungeeignet, da  $BrO_2$  bereits beim Schmelzpunkt reagiert, im letzten Beispiel unter intensiver  $HBr$ -Entwicklung.

Äther ist ein sehr gutes Lösungsmittel und  $\text{BrO}_2$  zersetzt sich darin erst oberhalb ca.  $-30^\circ$ . In Freon-12 ist reines  $\text{BrO}_2$  unlöslich, es löst sich aber in Anwesenheit von  $\text{Br}_2$ .

3.3.3. *Elektronenspektren von  $\text{BrO}_2$* . Das Absorptionsspektrum von ca.  $10^{-3}$  M  $\text{BrO}_2$  wurde an einer Ätherlösung (Fig. 6) und an einer Lösung in bromhaltigem Freon-12 (Fig. 7) bei  $-78^\circ$  bestimmt. In Äther ergibt sich das Bandenmaximum bei  $380 \pm 10$  nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $\epsilon_{380} = 87 \pm 4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  (berechnet auf Grund der quantitativen Analyse der Zersetzungsprodukte). Das Summenspektrum von  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2$  in Freon-12 unterscheidet sich von demjenigen reinen Broms (Fig. 7). Es lässt sich durch das Spektrographenlicht in ca. 3 Spektrendurchgängen

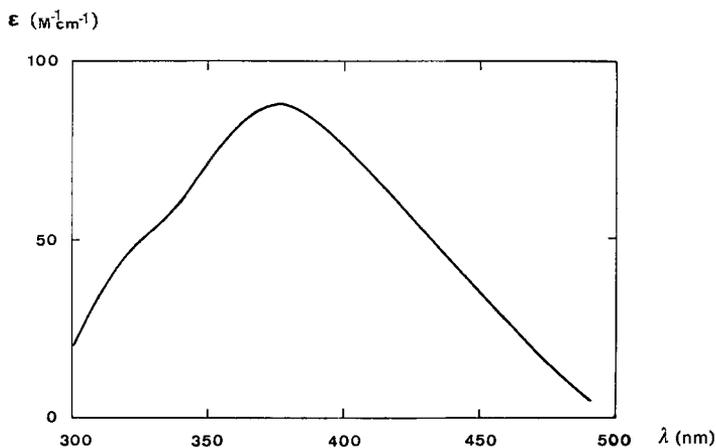


Fig. 6. Das  $\text{BrO}_2$ -Spektrum in Ätherlösung bei  $-78^\circ$

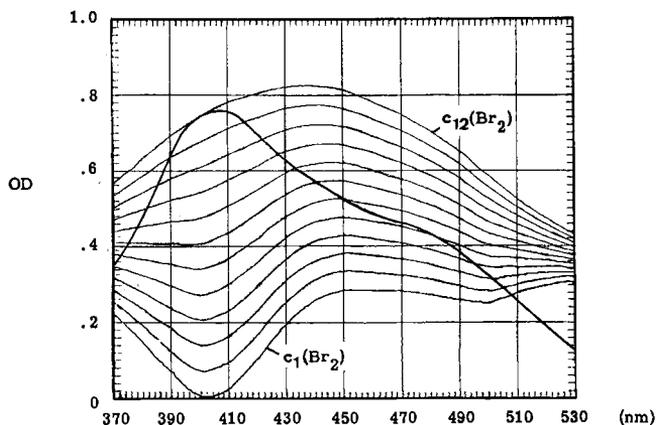


Fig. 7. Berechnetes Differenzspektrum zwischen einer  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2$ -Mischung und reinem  $\text{Br}_2$  in Freon-12. Kurvenparameter ist die  $\text{Br}_2$ -Konz.:  $2 \cdot 10^{-4}$  M ( $c_{12}$ ) bis  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M ( $c_1$ ) in Schritten von  $3 \cdot 10^{-4}$  M.  $c_{12}$  entspricht nahezu dem gemessenen  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2$ -Spektrum. — ist das Spektrum einer  $3,5 \cdot 10^{-3}$  M Lösung von  $\text{Br}_2$  in Freon-12

vollständig in das Bromspektrum umwandeln. Unter der Annahme, dass alles so gemessene Brom aus  $\text{BrO}_2$  gebildet würde (in Wirklichkeit ist es die Summe von Brom aus  $\text{BrO}_2$  und dem an der Lösung beteiligten  $\text{Br}_2$ ), kann eine untere Grenze für den Extinktionskoeffizienten von  $\text{BrO}_2$  berechnet werden:  $\epsilon_{440} > 240 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ . Das Absorptionsspektrum des  $\text{BrO}_2$  allein muss sich aus der Diskussion des Summenspektrums ergeben (s. Abschnitt 4.1).

3.3.4. *ESR.-Spektrum.* Das ESR.-Spektrum von in Freon-12 aufgeschlammtem  $\text{BrO}_2$  wurde bei  $-70^\circ$  aufgenommen (Fig. 8). Der isotrope  $g$ -Faktor ergibt sich zu

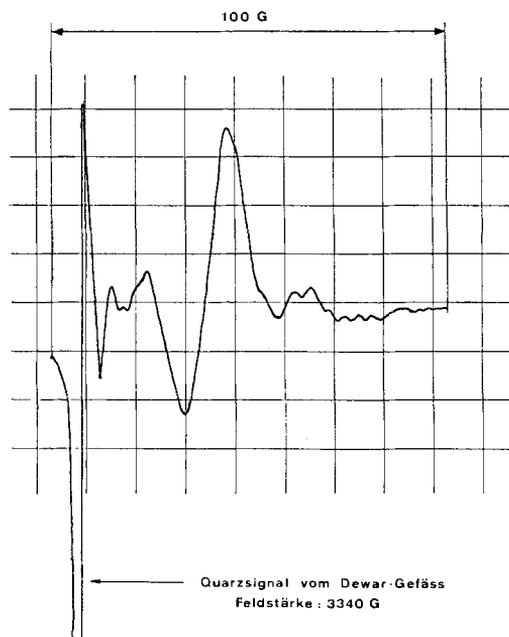


Fig. 8. ESR.-Spektrum von festem  $\text{BrO}_2$  in Freon-12 aufgeschlammmt ( $\nu = 9,36 \text{ GHz}$ ;  $T = -70^\circ$ )

$g(\text{BrO}_2) = 2,02 \pm 0,02$ . Der aus den anisotropen  $g$ -Faktoren [4] bei Annahme von statistischer Orientierung errechnete isotrope  $g$ -Faktor liegt innerhalb dieser Fehlergrenze. Trotz dem relativ grossen Fehlerbereich scheint die Existenz des ESR.-Signales zu zeigen, dass das Produkt dem  $\text{BrO}_2$ -Radikal entspricht.

**4. Diskussion.** – 4.1.  *$\text{BrO}_2$  in bromhaltigem Freon-12.* Für die Analyse des Spektrums des  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2$ -Gemisches in Freon-12 wurde als erste Näherung angenommen, dass sich die Spektren von  $\text{BrO}_2$  und von  $\text{Br}_2$  genau addieren. Auf dieser Basis wurden mit Hilfe einer Computer-Simulation eine Serie von Differenzen-Spektren berechnet. Als Kurvenparameter diente dabei die im Experiment unbekanntene Konzentration des Broms (s. Fig. 7: experimentelles  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2$ -Summenspektrum abzüglich ein Bromspektrum von variabler Konzentration). Das wiedergegebene Spektrum grösster Absorption (mit  $c_{12}(\text{Br}_2) = 2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ) entspricht nahezu dem vorgegebenen experimentellen Summenspektrum. Mit  $c_1(\text{Br}_2) = 3,5 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  wird im Differenzspektrum bei 400 nm die optische Dichte auf 0 reduziert. Diese Konzentration stellt also die oberste

Grenze dar für die im Summenspektrum vorliegende Bromkonzentration. Die wirkliche Bromkonzentration muss also zwischen  $c_1$  und  $c_{12}$  liegen. Über diesen Bereich verschiebt sich das Absorptionsmaximum von 435 nm nach 450 nm.  $\text{BrO}_2$  muss also ein Maximum zwischen 435 und 450 nm haben.

Der Grund für die Löslichkeitserhöhung durch Brom liegt nun aber wohl darin, dass  $\text{BrO}_2$  mit  $\text{Br}_2$  einen Komplex bildet, in Analogie zur bekannten Löslichkeitserhöhung durch Bildung molekularer CT.-Komplexe [15]. Bei Komplexbildungen werden aber die Einzelspektren des Donators und des Akzeptors mehr oder weniger beeinflusst. Im vorliegenden Fall dürfte  $\text{BrO}_2$  Akzeptor und  $\text{Br}_2$  Donator sein (in Analogie zu  $E_A(\text{ClO}_2) = 3,4$  eV und  $E_A(\text{Cl}_2) = 1,7$  eV [16] ist zu erwarten, dass  $E_A(\text{BrO}_2) > E_A(\text{Br}_2)$ ).

Das zur Differenzbildung benützte Spektrum von Brom in Freon-12 kann sich damit von demjenigen des komplexierten  $\text{Br}_2$  unterscheiden. Die Erfahrung zeigt aber [17], dass die Donator-Spektren im allgemeinen im Unterschied zu den Akzeptor-Spektren kaum beeinflusst werden. Die aus Fig. 7 gefolgerte Bandenlage für das komplexierte  $\text{BrO}_2$  zwischen 435 und 450 nm dürfte deshalb auf ca. 10 nm genau sein. Das Absorptionsmaximum ergibt sich somit zu  $\lambda_{\text{max}} = 440 \pm 20$  nm.

4.2. *BrO<sub>2</sub> in Ätherlösung.* Wie in der  $\text{BrO}_2/\text{Br}_2$ -Lösung in Freon-12 ein Komplex anzunehmen ist, erscheint  $\text{BrO}_2$  in Ätherlösung komplexiert mit dem als sehr guten Donator bekannten Lösungsmittel. Die grosse Blauverschiebung der Bande des freien  $\text{BrO}_2$  von ca. 480 nm nach 380 nm in Ätherlösung wird durch die starke Abhängigkeit der Akzeptorbande (nicht CT.-Bande) vom entsprechenden Donator verursacht. Eine analoge Blauverschiebung ist bekannt für Jod [18] (s. Tab. 3). Die Blauverschiebung entspricht der Regel, dass im allgemeinen mit zunehmender Komplexstärke die Akzeptorbande nach kürzeren Wellenlängen verschoben wird [19]. Diese Blauverschiebung wird zudem noch verstärkt durch die hier vorliegende tiefe Temperatur von  $-78^\circ$  [19].

4.3. *Bilanz.* Die Lagen der Absorptionsbanden, welche in den verschiedenen Systemen dem  $\text{BrO}_2$  zugeordnet wurden, sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Die Absorptionsbanden von  $\text{BrO}_2$  in schwach- oder nicht-komplexierenden Medien (Brombenzol, Wasser, Borsäureglas) unterscheiden sich kaum von der Absorptionsbande in der Gasphase. Hier ist somit der Lösungsmittelleffekt klein. Der sehr gute Donator Äther dagegen bewirkt eine grosse Bandenverschiebung. Äther ist ein Vertreter der *n*-Donatoren, die in Charge-Transfer-Komplexen als starke Komplexbildner auftreten. Ein Vergleich mit Komplexen von  $\text{I}_2$  (Tabelle 3) bestätigt die Grössen-

Tabelle 3. *J<sub>2</sub>-Absorptionsbande in Abhängigkeit von verschiedenen Donatoren* (nach [18])

<i>I</i> (eV)	Donator	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Blauverschiebung (nm)
11,47	$\text{CCl}_4$ (inert)	520	0
9,25	Brombenzol ( $\pi$ )	505	-15
9,6	Äther ( <i>n</i> )	445	-75
7,8	Triäthylamin ( <i>n</i> )	410	-110

Tabelle 4. *Absorptionsmaxima des BrO<sub>2</sub>-Radikals in verschiedenen Systemen*

System	Methode	$\lambda_{\max}$ (nm)
Brombenzol O <sub>2</sub> -gesättigt (flüssig)	Pulsradiolyse 25°	480 ± 10
NaBrO <sub>3</sub> in wässriger Lösung	Pulsradiolyse 25° [3] Blitzlichtphotolyse 25° [3]	475 ± 10 475 ± 10
NaBrO <sub>3</sub> in einem Borsäureglas	Photolyse [3]	470
Br <sub>2</sub> /O <sub>2</sub> -Gas Mischung	Blitzlichtphotolyse 25°	470 ± 20
BrO <sub>2</sub> in bromhaltigem Freon-12	Lösung von BrO <sub>2</sub> bei – 78°	440 ± 20
BrO <sub>2</sub> in Ätherlösung	Lösung von BrO <sub>2</sub> bei – 78°	380 ± 10

ordnung der Bandenverschiebung für starke Donatoren. Die Zuordnung der Absorptionsbanden chemisch hergestellten BrO<sub>2</sub> in Freon (440 nm) und in Äther (380 nm) scheint deshalb berechtigt, nachdem die chemische Identität des BrO<sub>2</sub>-Radikals auch durch ESR. und durch die Elementaranalyse gesichert wurde. Es ist darauf hinzuweisen, dass bisher noch keine anderen radikalischen CT.-Komplexe als diejenigen mit den drei Halogen-Atomen Chlor, Brom und Jod [20] spektroskopisch nachgewiesen werden konnten. In den hier diskutierten Komplexen mit dem BrO<sub>2</sub>-Radikal als Akzeptor ist zwar nicht die CT.-Bande selbst beobachtet worden, jedoch der Einfluss der Komplex-Wechselwirkung auf die Bande des Akzeptors.

## LITERATURVERZEICHNIS

- [1] *J. M. Bossy, R. E. Bühler & M. Ebert*, J. Am. chem. Soc. **92**, 1099 (1970).  
 [2] *J. M. Bossy*, Die Radiolyse von Brombenzol, Dissertation No. 4490, Eidg. Technische Hochschule Zürich, 1970.  
 [3] *G. V. Buxton & F. S. Dainton*, Proc. Roy. Soc. A **394**, 427 (1968); *O. Amichai, G. Czapski & A. Treinin*, Israel J. Chemistry **7**, 351 (1969); *O. Amichai & A. Treinin*, J. physic. Chemistry **74**, 3670 (1970).  
 [4] *M. A. Collins, M. M. Cosgrove & G. P. Betteridge*, J. Physics (B) **3**[5] L48 (1970).  
 [5] *R. Schwarz & M. Schmeisser*, Ber. Bunsenges. physik. Chemie **70**, 1163 (1937).  
 [6] *K. Joerger*, Dissertation, Techn. Hochschule Aachen, 1960.  
 [7] *J. P. Keene*, J. sci. Instr. **41**, 493 (1964); *R. E. Bühler*, Helv. **51**, 1558 (1968).  
 [8] *J. K. Thomas & E. J. Hart*, Radiation Res. **17**, 408 (1962).  
 [9] *U. Wild & H. H. Günthard*, Helv. **48**, 1061 (1965).  
 [10] *W. Funk*, Dissertation No. 4655, Eidg. Technische Hochschule Zürich, 1971.  
 [11] *J. M. Bossy & R. E. Bühler*, Pulsradiolyse von Halogen-Kohlenwasserstoffen III (in Vorbereitung).  
 [12] *J. M. Bossy & R. E. Bühler*, Pulsradiolyse von Halogen-Kohlenwasserstoffen IV (in Vorbereitung).  
 [13] *P. Hersch*, Chim. analyt. **41**, 189 (1959).  
 [14] *G. Briegleb*, «Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe», Springer-Verlag, Berlin, 1961.  
 [15] *Op. cit.* [14], Seite 233 f.  
 [16] *V. I. Vedenev, L. V. Gurvich, V. N. Kondrat'yev, V. A. Medvedev & Ye. L. Frankevich*, «Bond Energies, Ionisation Potentials and Electron Affinities», E. Arnold, London, 1966.  
 [17] *Op. cit.* [14], S. 61.  
 [18] *Op. cit.* [14], S. 55, 79.  
 [19] *Op. cit.* [14], S. 56, 57.  
 [20] *R. E. Bühler*, Halogenatom-Charge-Transfer Complexes, Rad. Res. Review 1972 (in Vorbereitung).