

Der Einfluß des Lösungsmittels auf die Elektronenspektren lumineszierender Moleküle

Von L. BILOT und A. KAWSKI

Aus dem Physikalischen Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen *

(Z. Naturforschg. 18 a, 10—15 [1963]; eingegangen am 29. Juni 1962)

Die fluoreszenzspektroskopischen Ergebnisse von BACHSCHIEW an Lösungen von Phthalimid-Verbindungen werden mit der von uns entwickelten Theorie über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Elektronenspektren der Moleküle verglichen und diskutiert. Die erhaltenen Gleichungen gestatten es, neben den Dipolmomenten des angeregten Zustandes auch die Winkel zwischen den Dipolmomenten im Grund- und Anregungszustand zu bestimmen.

Die meisten Untersuchungen der Spektren komplizierter vielatomiger Moleküle werden in Lösung durchgeführt. Da das absorbierende oder emittierende Molekül einer Wechselwirkung mit den umgebenden Lösungsmittelmolekülen unterworfen ist, sind die beobachteten Absorptions- und Lumineszenzspektren für die Eigenschaften des Systems Farbstoffmolekül — Lösungsmittel kennzeichnend¹. In den letzten Jahren sind viele theoretische und experimentelle Arbeiten erschienen, die sich mit dem Einfluß des Lösungsmittels auf die Elektronenstruktur und auf das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum gelöster Moleküle befassen^{2—11}.

In einer vorangegangenen Arbeit¹² wurde von uns auf Grund der Störungsrechnung und unter Verwendung der ONSAGERSchen Theorie¹³ über die Wechselwirkung zwischen Dipolmolekülen und dem umgebenden Dielektrikum, eine Theorie des Einflusses von Lösungsmittel auf die Elektronenspektren der Moleküle entwickelt. Die Theorie berücksichtigt nur Dipol — Dipol und Dipol — Polarisationskräfte. Es wurde gezeigt, daß auf Grund der erhaltenen Gleichungen das Dipolmoment¹² des ersten angeregten Singulettzustandes der fluoreszierenden Moleküle bestimmt werden kann. Es wurde auch ein Vergleich der Theorie mit einigen Versuchsergebnissen von LIPPERT⁷ und CZEKALLA und MEYER¹⁴ durchgeführt. Leider war uns die Polari-

sierbarkeit der von LIPPERT und CZEKALLA untersuchten Verbindungen nicht bekannt, und deswegen wurde für alle Fälle $\alpha/a^3 = 0,5$ (α = mittlere Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls, a = Molekülradius) gesetzt.

In der vorliegenden Arbeit wird eine experimentelle Prüfung der Theorie vorgenommen. Es stehen uns Messungen sowohl der Absorptions- und Fluoreszenzverschiebungen in verschiedenen Lösungsmitteln, als auch der Polarisierbarkeiten der Phthalimid-Verbindungen¹⁵ zur Verfügung. Weiter wird gezeigt, daß es die Gleichungen¹² in geeigneten Fällen gestatten, neben den Dipolmomenten des angeregten Zustandes auch den Winkel zwischen den Dipolmomenten im Grund- und Anregungszustand zu bestimmen.

1. Vergleich der Theorie mit den Versuchsergebnissen

Unter Berücksichtigung des linearen und des quadratischen STARK-Effektes haben wir für die 0 — 0-Absorptionsbanden-Verschiebung folgende Beziehung hergeleitet¹²:

$$h c \Delta \nu_a = - \mathfrak{M}_g (\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g) \frac{1}{1 - \alpha f(n_0^2)} \cdot \left[\frac{f(\varepsilon)}{1 - \alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \right] - \frac{(M_e^2 - M_g^2)}{2} \frac{2 - \alpha f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)} \frac{f(n_0^2)}{1 - \alpha f(n_0^2)}, \quad (1)$$

⁸ E. G. McRAE, J. Phys. Chem. **61**, 562 [1957].

⁹ B. S. NIEPORENT u. N. G. BACHSCHIEW, Molekulare Spektroskopie (russisch), Leningrad 1960, S. 35—51; dort weitere Literatur.

¹⁰ N. G. BACHSCHIEW, Opt. i Spektr. **10**, 717 [1961].

¹¹ G. BRIEGLB u. J. CZEKALLA, Angew. Chem. **72**, 401 [1960].

¹² L. BILOT u. A. KAWSKI, Z. Naturforschg. **17 a**, 621 [1962].

¹³ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

¹⁴ J. CZEKALLA u. K. O. MEYER, Z. phys. Chem. (N. F.) **27**, 185 [1961].

¹⁵ N. G. BACHSCHIEW, Opt. i Spektr. **12**, 350 [1962].



$$\text{wobei } f(\varepsilon) = \frac{2}{a^3} \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} \text{ und } f(n_0^2) = \frac{2}{a^3} \frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}.$$

n_0 ist der Lösungsmittel-Brechungsindex bei der Frequenz Null, ε die statische Dielektrizitätskonstante der Lösung, a der Molekülradius, α die mittlere Polarisierbarkeit des gelösten Moleküls, \mathfrak{M}_e und \mathfrak{M}_g das elektrische Moleküldipolmoment im Grund- und Anregungszustand.

Für die Lage des Fluoreszenzmaximums gilt analog

$$h c \Delta\nu_f = -\mathfrak{M}_e (\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g) \frac{1}{1-\alpha f(n_0^2)} \cdot \left[\frac{f(\varepsilon)}{1-\alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1-\alpha f(n_0^2)} \right] - \frac{(M_e^2 - M_g^2)}{2} \frac{2-\alpha f(n_0^2)}{1-\alpha f(n_0^2)} \frac{f(n_0^2)}{1-\alpha f(n_0^2)}. \quad (2)$$

Subtraktion der Gln. (1) und (2) ergibt

$$h c (\Delta\nu_a - \Delta\nu_f) = (\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g)^2 \frac{1}{1-\alpha f(n_0^2)} \cdot \left[\frac{f(\varepsilon)}{1-\alpha f(\varepsilon)} - \frac{f(n_0^2)}{1-\alpha f(n_0^2)} \right]. \quad (3)$$

Unter der Annahme, daß sich $\Delta\nu_a - \Delta\nu_f$ von $\nu_a - \nu_f$ (wobei ν_a und ν_f Maxima der Absorptions- und Fluoreszenzbanden) nur durch eine vom Lösungsmittel unabhängige Konstante, die die normale STOKESSCHE rote Fluoreszenzverschiebung darstellt, unterscheidet, nimmt die Gl. (3) die Form

$$\nu_a - \nu_f = \frac{2(\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g)^2}{h c a^3} d(\beta) + \text{const} \quad (4)$$

an, wobei

$$d(\beta) = \frac{\frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1} - \frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}}{\left(1-\beta \frac{n_0^2-1}{2n_0^2+1}\right)^2 \left(1-\beta \frac{\varepsilon-1}{2\varepsilon+1}\right)}; \quad \beta = \frac{2\alpha}{a^3}.$$

Der Vergleich der Gln. (1) bis (3) [auch der Gln., welche man nach der Addition der Gln. (1) und (2) erhält] mit den Versuchsdaten, wenn α/a^3 des gelösten Moleküls bekannt ist, erlaubt die Bestimmung folgender Größen, die für die lumineszierenden Molekeln kennzeichnend sind:

$$\begin{aligned} \frac{2(\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g)^2}{h c a^3} &= m_1, & \frac{2(M_e^2 - M_g^2)}{h c a^3} &= m_2, \\ \frac{2\mathfrak{M}_g(\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g)}{h c a^3} &= m_3, & \frac{2\mathfrak{M}_e(\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g)}{h c a^3} &= m_4. \end{aligned} \quad (5)$$

Nur zwei dieser Beziehungen sind voneinander unabhängig. In den Abb. 1–8 sind die experimentellen Daten von BACHSCHIEW¹⁵ für die Phthalimid-Verbindungen mit den theoretischen Beziehungen

Nr.	Lösungsmittel	ε	n_D	μ in Debye
1	Gas	1	1	
2	<i>n</i> -Heptan	1,97	1,3867	0
3	Tetrachlor-kohlenstoff	2,24	1,46	0
4	Benzol	2,25	1,5014	0
5	Toluol	2,34	1,4992	0,35
6	Xylool	2,57	1,50	0
7	Dioxan	3,0	1,4251	0,45
8	Diäthyläther	4,4	1,3526	1,28
9	Anisol	4,3	1,51	1,35
10	Butylazetat	5,01	1,3925	—
11	Chloroform	5,2	1,447	1,02
12	Äthylazetat	6,11	1,3727	1,81
13	Pyridin	12,4	1,5076	2,21
14	<i>iso</i> -Aminol	15,3	1,41	—
15	<i>iso</i> -Butanol	18,7	1,397	1,65
16	Aceton	21,45	1,3591	2,84
17	Äthanol	26,3	1,36	1,67
18	Methanol	31,2	1,329	1,67
19	Glycerin	44,0	1,47	2,67
20	Wasser	81,0	1,33	1,84

Tab. 1. Die in Abb. 1–8 verwendeten Lösungsmittel mit Literaturwerten für die Dielektrizitätskonstante ε , den Brechungsindex n_D und das Dipolmoment μ .

(2) und (4) dargestellt. Die Numerierung der experimentellen Punkte ist in der Tab. 1 gegeben. In den Abb. 2, 4, 6 und 8 sind die beobachteten Wellenzahldifferenzen $\nu_f^1 - \nu_f$ für die Verschiebungen der Fluoreszenzmaxima in verschiedenen Lösungsmitteln als Funktion der auf Grund der Gln. (2) berechneten $-\Delta\nu_f$ dargestellt. Die Wellenzahldifferenz wurde auf die Wellenzahl des Fluoreszenzmaximums für das Gasspektrum der Phthalimide bezogen. Die Konstanten m_2 und m_4 in der Gl. (2) wurden so gewählt, daß die Punkte auf einer Geraden liegen, die die Achsen unter 45° schneidet. Aus den Abb. 2, 4, 6 und 8 ist zu sehen, daß die beobachteten Verschiebungswerte $\nu_f^1 - \nu_f$ sich von der berechneten $\Delta\nu_f$ um einen konstanten Wert unterscheiden: $\nu_f^1 - \nu_f = \Delta\nu_f + \text{const.}$

In der Tab. 2 sind die aus den Neigungen der Geraden bestimmten m_1 -, m_2 -, m_3 -, m_4 -Werte [Gln. (5)] zusammengestellt. Die α/a^3 -Werte für die Phthalimide wurden von BACHSCHIEW¹⁶ mit Hilfe der von ihm ergänzten SCHUYERSchen¹⁷ Methode aus den Absorptionsmessungen bestimmt. Die Messungen der α/a^3 -Werte wurden in Mischungen aus Benzol und *n*-Heptan durchgeführt. Es ist zu sehen (Abb. 1–8), daß die Meßpunkte für die mäßig polaren Lösungsmittel die Gln. (2) und (4) am besten

¹⁶ N. G. BACHSCHIEW, Opt. i Spektr. 6, 646 [1958].

¹⁷ J. SCHUYER, Rec. Trav. Chim. 72, 933 [1953].

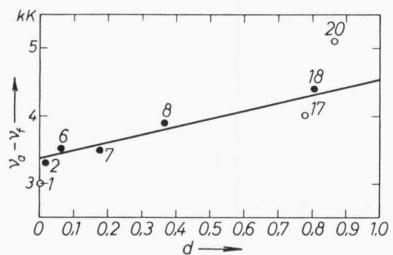


Abb. 1. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 3-Dimethylamino-6-aminophthalimid als Funktion von d (Lösungsmittelbezeichnungen nach Tab. 1).

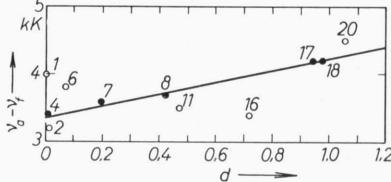


Abb. 3. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 3,6-Diaminophthalimid als Funktion von d (Lösungsmittelbezeichnungen nach Tab. 1).

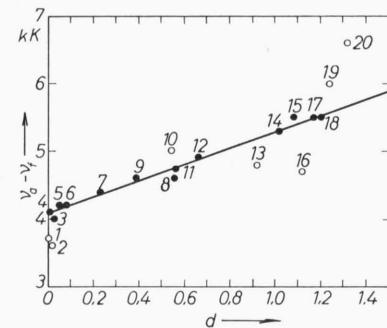


Abb. 5. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 3-Aminophthalimid als Funktion von d (Lösungsmittelbezeichnungen nach Tab. 1).

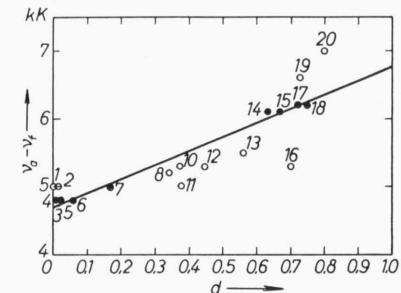


Abb. 7. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 3-Acetylaminophthalimid als Funktion von d (Lösungsmittelbezeichnungen nach Tab. 1).

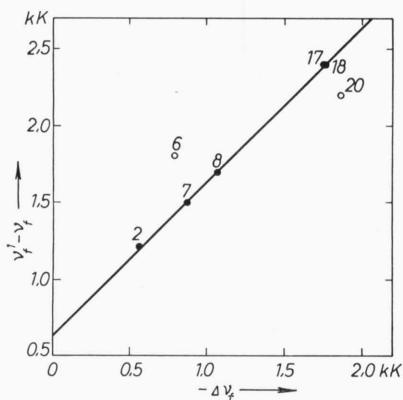


Abb. 2. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\nu_f^1 - \nu_f$ als Funktion der berechneten $-\Delta\nu_f$ der Fluoreszenzmaxima von 3-Dimethylamino-6-aminophthalimid in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Tab. 1).

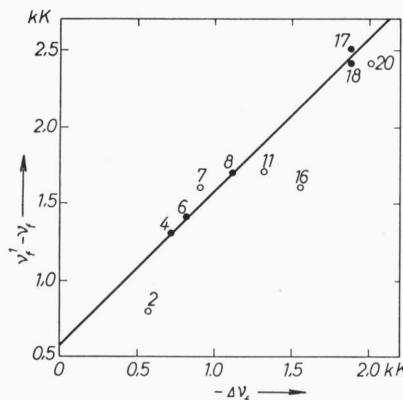


Abb. 4. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\nu_f^1 - \nu_f$ als Funktion der berechneten $-\Delta\nu_f$ der Fluoreszenzmaxima von 3,6-Diaminophthalimid in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Tab. 1).

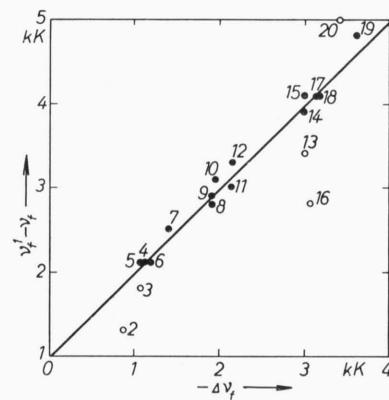


Abb. 6. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\nu_f^1 - \nu_f$ als Funktion der berechneten $-\Delta\nu_f$ der Fluoreszenzmaxima von 3-Aminophthalimid in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Tab. 1).

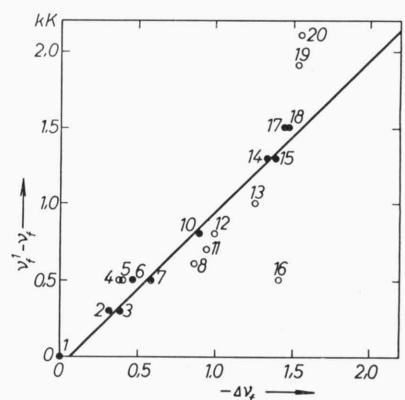


Abb. 8. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\nu_f^1 - \nu_f$ als Funktion der berechneten $-\Delta\nu_f$ der Fluoreszenzmaxima von 3-Acetylaminophthalimid in verschiedenen Lösungsmitteln (nach Tab. 1).

	Substanz	a (Å)	α a^3	m_1	m_4	m_3	m_2	$\frac{M_e}{M_g}$
				in cm^{-1}				
I	3-Dimethylamino-6-aminophthalimid	4,5	0,48	1165	1610	+ 445	2060	3,6
II	3,6-Diaminophthalimid	5	0,55	890	1450	+ 560	2010	2,6
III	3-Aminophthalimid	3,8	0,62	1130	2040	+ 910	2950	2,2
IV	3-Acetylaminophthalimid	5,0	0,45	2100	1630	- 470	1150	- 3,4

Tab. 2.

erfüllen. Dagegen beobachtet man bei stark polaren Lösungsmitteln, wie z. B. Pyridin, Glycerin, Aceton, relativ große Abweichungen. Die Ursache liegt offenbar in der Annahme, daß das gelöste Molekül eine Kugel vom Radius a sei, in deren Zentrum sich ein punktförmiger Dipol befindet, und weiter, daß die Polarisierbarkeiten des gelösten Moleküls und der Lösungsmittelmoleküle isotrop seien. In Übereinstimmung mit LIPPERT⁷ zeigen auch die kleinen Moleküle, wie z. B. Chloroform und Wasser, starke Abweichungen.

Groß ist die Streuung der experimentellen Punkte auch für die unpolaren Lösungsmittel (*n*-Heptan, Xylo). Nach LIPPERT^{6,7} bewirken geringe Mengen an Verunreinigungen durch polare Verbindungen (z. B. Wasser) nur kleine Änderungen von ϵ und n , aber große Änderungen von $\nu_a - \nu_f$, weil sich die Verunreinigungen in der Umgebung der gelösten Moleküle anreichern. Diese Deutung scheint gerechtfertigt zu sein, weil für manche unpolare Lösungsmittel, wie Tetrachlorkohlenstoff und Benzol (Abb. 3, 4, 5, 7), eine gute Übereinstimmung mit der Theorie vorliegt.

2. Anwendungen

Wenn das Dipolmoment M_g , der Radius a und die Polarisierbarkeit α des gelösten Moleküls bekannt sind, kann aus der Neigung m_1 der Geraden [Gln. (4)] das Dipolmoment des ersten angeregten Singulettzustandes bestimmt werden.

In unserer vorhergehenden Arbeit¹² wurden die Wellenzahldifferenzen zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DNS) und Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol als Funktion von $d(\beta)$ dargestellt, und aus den Neigungen der Geraden wurden die Werte m_1 bestimmt. Unter der Annahme, daß die Dipolmomente im Anregungszustand und im Grundzustand zueinander parallel sind, und für $\beta = 1$ erhalten wir für DNS: $M_e = 25$ D und für Tetrachlorphthalsäureanhydrid-Hexamethylbenzol $M_e = 9,6$ D.

In dieser Arbeit wird versucht, neben den Dipolmomenten des angeregten Zustandes auch den Winkel zwischen den Dipolmomenten im Grund- und Anregungszustand zu bestimmen.

Zur Ergänzung unserer Arbeit¹² werden in den Abb. 9 und 10 die beobachteten Wellenzahldifferenzen als Funktionen der berechneten Fluoreszenzmaxima [Gln. (2)] von DNS¹⁸ und Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol dargestellt. Die beste lineare Abhängigkeit, wie man sie nach Gln. (2) und (4) zu erwarten hat, besteht für $\beta = 1$. Die Wellenzahldifferenzen werden für DNS und Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol auf die Cyclohexen und *n*-Hexan-Lösungen entsprechend bezogen, da die Daten für die Gasspektren fehlen. Die berechneten Werte wurden unter der Annahme $n_0 \approx n_D$ erhalten. Für *n*-Hexan wurde, wegen $n_D^2 > \epsilon$, $n_0^2 = \epsilon = 1,89$ gesetzt. Aus den Abb. 9 und 10 wurden die Werte m_4 und m_2 bestimmt (Tab. 3).

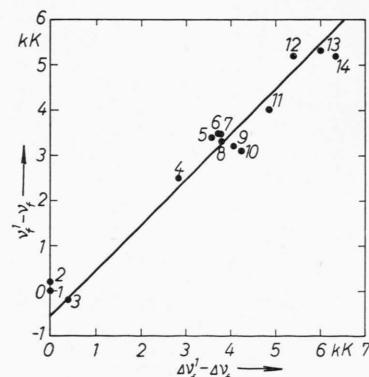


Abb. 9. Beobachtete Wellenzahldifferenz $\nu_f^1 - \nu_f$ als Funktion der berechneten $\Delta\nu_f^1 - \Delta\nu_f$ der Fluoreszenzmaxima von DNS in verschiedenen Lösungsmitteln: 1 Cyclohexen, 2 Tetrachlorkohlenstoff, 3 Triäthylamin, 4 Diäthyläther, 5 Äthylacetat, 6 Chlorbenzol, 7 Brombenzol, 8 Diäthylsulfid, 9 *n*-Butylchlorid, 10 *n*-Butylbromid, 11 Trifluortoluol, 12 Methylenchlorid, 13 Methyläthylketon, 14 Aceton.

¹⁸ In der Abb. 9 sind die Meßpunkte von LIPPERT, für die die Theorie in Übereinstimmung mit unserer früheren Arbeit¹² nicht gültig ist, nicht eingetragen.

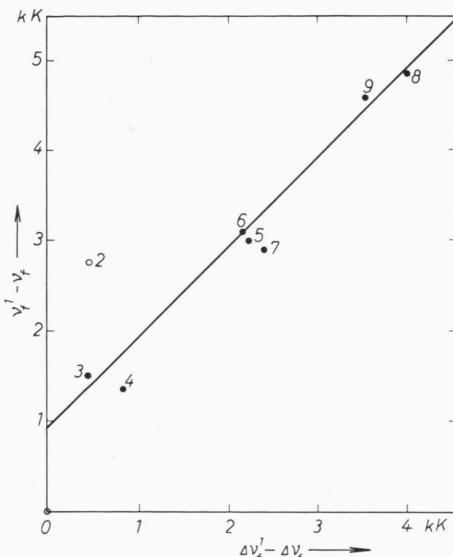


Abb. 10. Beobachtete Wellenzahl-differenz $\nu_f^1 - \nu_f$ als Funktion der berechneten $\Delta\nu_f^1 - \Delta\nu_f$ der Fluoreszenzmaxima von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln: 1 *n*-Hexan, 2 Benzol, 3 Tetrachlor-kohlenstoff, 4 Di butyläther, 5 Chlorbenzol, 6 Fluorbenzol, 7 Benzoltrifluorid, 8 Benzonitril, 9 Cyclohexanon.

Substanz	m_1	m_2	m_3	m_4
	in $\text{kK} = 1000 \text{ cm}^{-1}$			
DNS	6,15	11,45	2,65	8,8
Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol	4,0	5,0	0,5	4,5

Tab. 3.

Wenn die Dipolmomente \mathfrak{M}_e und \mathfrak{M}_g zueinander parallel sind, dann erhält man aus den Gln. (5)

$$M_e = \frac{m_1 + m_2}{m_2 - m_1} M_g = \frac{m_4}{m_3} M_g. \quad (6)$$

Für DNS nach der Gl. (6), bei $M_g = 7,6 \text{ D}$, bekommt man den Wert $M_e = 25,2 \text{ D}$, welcher sehr gut mit dem früher von uns¹² angegebenen $M_e = 25 \text{ D}$ übereinstimmt. Aus (5) folgt auch, daß der Winkel für DNS zwischen den Dipolmomenten im Grund- und Anregungszustand gleich Null ist. Dieses Ergebnis ist in guter Übereinstimmung mit der letztens erschienenen Arbeit von CZEKALLA und WICK¹⁹. Diese Autoren haben unter Berücksichtigung der Tatsache, daß das elektrische Feld außer der partiellen Orientierung auch noch eine Bandenverschie-

bung verursacht, mit Hilfe der Dichroismus-Methode das Dipolmoment im angeregten Zustand für DNS zu $26,5 \text{ D}$ bestimmt. Weiter ist aus den Messungen des elektrischen Dichroismus von CZEKALLA und WICK¹⁹ sichergestellt, daß die Übergangsmomentrichtung der ersten Absorptionsbande der untersuchten Verbindung in Richtung des Dipolmomentes im Grundzustand liegt. Unter der Annahme, daß die Dipolmomentänderung $\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g$ in Richtung des Übergangsmomentes liegt, gilt nach CZEKALLA²⁰ die Beziehung $\sin \alpha = \frac{M_g}{M_e} \sin \gamma$, wobei γ der Winkel zwischen Dipolmoment im Grundzustand \mathfrak{M}_g und Übergangsmoment \mathfrak{M} , α der Winkel zwischen Dipolmoment im Anregungszustand \mathfrak{M}_e und Übergangsmoment \mathfrak{M} ist. So sind also das Dipolmoment im Anregungszustand und im Grundzustand für DNS zueinander parallel.

Es soll erwähnt werden, daß nach LIPPERT^{7, 21} für DNS das Dipolmoment im Anregungszustand $M_e = 32 \text{ D}$ ist.

Weiter muß noch betont werden, daß die spektroskopische Methode den Gaswert des Molekül-Dipolmomentes bestimmt, so daß für die angeregten Moleküle der Gaswert des Dipolmomentes der kleinste zu erwartende Wert ist.

Für Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol nach Gl. (6), bei $M_g = 3,6 \text{ D}$, ist $M_e = 32,4 \text{ D}$, während wir früher¹² aus der Neigung m_1 der Geraden nach Gl. (4) den Wert $M_e = 9,6 \text{ D}$ erhielten. Dagegen erhielten CZEKALLA und MEYER¹⁴ nach der Methode der elektrischen Fluoreszenzpolarisation 10 D , und aus der Lösungsmittelabhängigkeit von Absorptions- und Fluoreszenzspektren nach LIPPERT⁷ 14 D .

Die Gl. (6) kann nur dann angewandt werden, wenn die Dipolmomente im Grund- und Anregungszustand zueinander parallel sind. Es muß also noch für Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol der Winkel φ zwischen \mathfrak{M}_g und \mathfrak{M}_e berücksichtigt werden. Für diese Molekülverbindung bei $M_g = 3,6 \text{ D}$ und $\alpha = 4,5 \text{ \AA}$ wurde auf Grund der Beziehungen (5) der Winkel γ zwischen dem Dipolmoment im Grundzustand \mathfrak{M}_g und der Dipolmomentänderung $\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g$ zu $\gamma = 78^\circ$, der Winkel zwischen \mathfrak{M}_g und \mathfrak{M}_e zu $\varphi = 50^\circ$ und das Dipolmoment des ersten angeregten Singulettzustandes zu

¹⁹ J. CZEKALLA u. G. WICK, Z. Elektrochem. **65**, 727 [1961].

²⁰ J. CZEKALLA, Z. Elektrochem. **64**, 1221 [1960].

²¹ E. LIPPERT, W. LÜDER, F. MOLL, W. NÄGELE, H. Boos, H. PRIGGE u. J. SEIBOLD-BLANKENSTEIN, Angew. Chem. **73**, 695 [1961].

$M_e = 7,6$ D bestimmt. Unter der Annahme, daß die Dipolmomentänderung $\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g$ in Richtung des Übergangsmomentes \mathfrak{M} liegt, erhielten CZEKALLA und MEYER¹⁴ für den Winkel zwischen $\mathfrak{M}_e - \mathfrak{M}_g$ und \mathfrak{M}_g einen Winkel von $\gamma = 74^\circ$, welcher mit unserem Ergebnis gut übereinstimmt. Zur genaueren Bestimmung des Dipolmomentes im angeregten Zustand fehlen die Daten von $\beta = 2 \alpha/a^3$. Die Werte von β sind jedoch, wie aus Tab. 2 zu ersehen ist, nach den Messungen von BACHSCHIEW¹⁶ für die Phthalimid-Verbindungen nur wenig von 1 verschieden.

Die Dipolmomente im Grundzustand für die oben erwähnten Phthalimid-Verbindungen sind uns nicht bekannt. Es soll deshalb nur an dieser Stelle eine Abschätzung der Werte von M_e/M_g vorgenommen werden. Wenn die Dipolmomente M_g und M_e einen Winkel $\varphi = 0$ bilden, kann mit Hilfe der Gln. (6) das Verhältnis M_e/M_g auf Grund der Tab. 2 für die Phthalimide bestimmt werden. Die erhaltenen Werte von M_e/M_g sind in derselben Tabelle wiedergegeben. Das Dipolmoment ist also bei allen diesen Substanzen im ersten angeregten Singulettzustand zwei- bis dreimal so groß wie im Grundzustand.

Beobachtung von Elementarprozessen an angeregten Molekülen II. *n*-Butan

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen
(Z. Naturforsch. 18 a, 15—18 [1963]; eingegangen am 9. November 1962)

The products formed by dissociation of excited *n*-butane by means of electron impact in the glow discharge are explained by *innermolecular elementary processes*. A reaction scheme is discussed for the formation of the observed C₂- and C₃-hydrocarbons, which follow from cleavage of one or two C—C bonds. The experimental results establish this reaction scheme *quantitatively* within an error of 5%.

Betrachtet man die Untersuchungen der Photolyse, Pyrolyse oder der α -, β -, γ - und RÖNTGEN-Bestrahlung von organischen Molekülen, so stellt man allgemein fest, daß die Aufenthaltsdauern der zu untersuchenden Moleküle im Reaktionsraum in der Größenordnung von Stunden, ja sogar bis zu einigen Wochen liegen. Die hierbei gebildeten Zerfallsprodukte entstehen daher nicht nur aus Primärprozessen, sondern auch aus Sekundär- und höheren Prozessen. Es ist deshalb nicht möglich, aus den Angaben der zahlreichen Arbeiten auf die Elementarprozesse zu schließen, die innerhalb eines Moleküls stattfinden.

In einer früheren Arbeit¹ haben die Verfasser nun eine Anordnung beschrieben, in der in einem strömenden System die zu untersuchenden Moleküle sich so kurz im Reaktionsraum aufhalten ($\sim 1/60$ sec), daß keine Sekundär- und höheren Prozesse auftreten. Die Anregung der organischen Moleküle erfolgt hier durch die langsame Elektronen der positiven Säule einer Glimmentladung. Es ist dafür Sorge getragen, daß die organischen Moleküle nicht in die energiereichere Zone vor die Elek-

troden gelangen, in der sie zu C₂, CH, H₂ abgebaut würden.

In der bereits erwähnten Arbeit¹ wurden mit dieser speziellen Entladungsrohre Elementarprozesse am angeregten Cyclohexan beobachtet. Zur Deutung der dabei auftretenden C₂-, C₃- und C₄-Dissoziationsprodukte wurden einfache Reaktionsschemata aufgestellt, die sich *quantitativ* bestätigten. Die Gültigkeit der diesen Reaktionsschemata zugrunde liegenden Annahmen soll hier nun an einer einfachen Paraffin-Kette, dem *n*-Butan, geprüft werden.

Die Elementarprozesse am angeregten *n*-Butan liefern C₁- bis C₄-Kohlenwasserstoffe. Nachfolgend sollen nur die Reaktionen näher untersucht werden, bei denen Trennungen von C—C-Bindungen stattfinden. Es kommen damit nur die C₁- bis C₃-Kohlenwasserstoffe in Frage. Da die Reaktionsprodukte mit Hilfe von flüssiger Luft kondensiert werden, ist das Methan nicht quantitativ erfassbar, weil es bei dieser Temperatur noch einen merklichen Dampfdruck besitzt und deshalb im Auffanggefäß nicht vollständig kondensiert wird. Es werden somit nur die C₂- und C₃-Kohlenwasserstoffe quantitativ untersucht. Analysiert wurden mit Hilfe eines Gaschromatographen

¹ H. SCHÜLER u. G. ARNOLD, Z. Naturforsch. 17 a, 670 [1962].