

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. Naturforsch. 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-

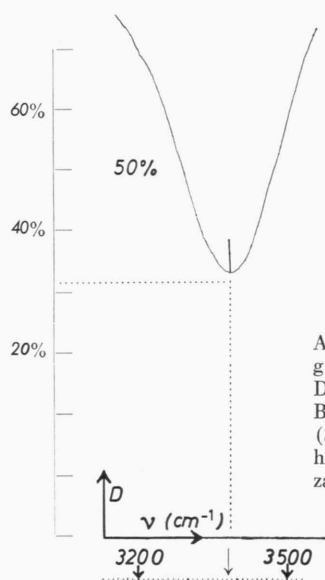


Abb. 1. OH-Valenzschwingungsbande des Methanols. Durchlässigkeit D einer BaJ_2 -Lösung in Methanol (Schichtdicke 2μ) in Abhängigkeit von der Wellenzahl ν (ohne Abzug der Reflexionsverluste).

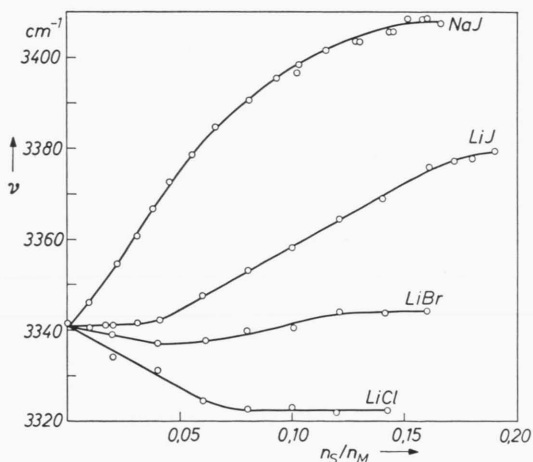


Abb. 2 bis 4. Spektrale Lage ν (über deren genaue Festlegung vgl. 2) der OH-Valenzschwingungsbande des Methanols in Abhängigkeit von der Konzentration gelöster Salze. Konzentrationsmaß: n_S/n_M = Quotient der Molzahl n_S des gelösten Salzes und der Molzahl n_M des Methanols.

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

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

³ Neuerdings berichten PERELYGIN⁴ und J. BUFALINI^{5,6} über Absorptionsmessungen an verdünnten Lösungen von Methanol und Elektrolyten in Azetonitril bzw. Benzol.

⁴ I. S. PERELYGIN, Optics and Spectroscopy **13**, 194 [1962].

gelegt wird¹, 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 Arbeit² bereits über unsere Untersuchungen berichtet und möchten hier weitere Ergebnisse mitteilen, die wir in den Abbildungen 2 bis 4 zusammengefaßt haben³.

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 Messungen² 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 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

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

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

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



dem bekannten Magnesiumverfahren⁷ getrocknet. Die Alkali- und Erdalkalihalogenide wurden in einer Vakuumapparatur getrocknet; bei Halogenidbestimmungen lagen die Analysenwerte zwischen 99,9 und 100,1%. In das obere Kuvettenfenster (Dicke 1 cm) wurden zwei Normalschliffe eingeschliffen, so daß die Lösungen über Schliffverbindungen unter Abschluß gegen die

feuchte Zimmerluft in die Kuvette 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. Naturforsch. 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^{1,2}; ähnlich kann dem Grundzustand etwas Triplettcharakter zugemischt werden³. 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. McCURE 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 kommt⁴. 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 ρ der Emission bei selektiver Anregung mit linear polarisiertem Licht ermittelt werden^{5,6}. 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 π -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^{7–11}. 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 Achse¹², jeweils auf die 0–0-Übergänge bezogen. Die Absorptions-¹³ und Emissionsspektren¹⁴ 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- ν_1 der Phosphoreszenz gegen 0–0 von 1L_a
 IV: 0–0- ν_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 ρ 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

¹ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. 17, 665 [1949]; 20, 682 [1952].

² S. I. WEISSMAN, J. Chem. Phys. 18, 232 [1950].

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

⁴ D. S. McCURE, J. Chem. Phys. 17, 905 [1949].

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

⁶ F. DÖRR u. M. HELD, Angew. Chem. 72, 287 [1960].

⁷ R. WILLIAMS, J. Chem. Phys. 30, 233 [1959].

⁸ V. A. PILIPOVICH, Opt. Spectroscopy 10, 104 [1961].

⁹ F. DÖRR u. H. GROPPER, Angew. Chem. 74, 354 [1962].

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

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

¹² D. S. McCURE, J. Chem. Phys. 22, 1668 [1954].

¹³ J. FERGUSON, J. Chem. Soc., London 1954, 304.

¹⁴ J. FERGUSON, T. IREDALE u. J. A. TAYLOR, J. Chem. Soc., London 1954, 3160.