

raturphase mit den früher von uns an Einkristallen⁶ gemessenen festgestellt war.

Von den Resultaten scheint uns besonders bemerkenswert:

1. Die mit CsJ isomorphe (bei den tiefsten Temperaturen fast isomorphe) NH_4J -Modifikation hat ein vom CsJ vollständig verschiedenes Spektrum; es fehlen die beiden „Extralinien“ im langwelligen Teil. — Eine die Kationeneigenschaften nicht berücksichtigende Theorie ist also ungenügend⁷, wenigstens für die höheren Anregungszustände (z. B. $(\text{J}^-) 5p^5 5d$ im „Edelgasmodell“³).

2. Bei der Phasenänderung NaCl-Typ \rightarrow CsCl-Typ (2. und 3. Kurve in Abb. 1) tritt eine Verschiebung der Linien des Spin-Bahn-Dubletts nach kleineren Energien und eine Vergrößerung der Aufspaltung auf.

3. Die starke Verschiebung des Spin-Bahn-Dubletts der Tieftemperaturphase mit der Temperatur führt zur

Separierung einer Linie (bei ca. 6,5 eV), die anderes Temperaturverhalten hat, bei höheren Temperaturen. Ein verwandtes Phänomen beim CsJ studierten FISCHER und HILSCH⁸. Wie diese Autoren halten wir die verschiedene Temperaturabhängigkeit der Energie unterschiedlicher Linien für Hinweise auf verschiedene Zustände des Excitonen-Elektrons (Fig. 5 der zitierten Arbeit), die aber vielleicht nicht unbedingt mit dem Modell der genannten Autoren interpretiert werden müssen.

Der Autor dankt den Herren E. RIEFLIN und G. STÜHMER für viele Diskussionen, den Institutswerkstätten, insbesondere den Herren STRAUB und THANNER für Hilfe und Beratung bei der Entwicklung des Hochdruck-Kryostaten und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für den zur Verfügung gestellten SEV Valvo 56 UVP und Verstärker Atlas DC 60.

⁶ P. BRAUER, N. ABERLE u. M. KNOTHE, Z. Naturforsch. **22 a**, 2059 [1967].

⁷ Siehe auch G. HANISCH, Phys. Kondens. Materie **4**, 297 [1965].

⁸ R. FISCHER u. R. HILSCH, Nachr. Akad. Wiss. Göttingen IIa, Nr. 8 [1959].

Druckabhängigkeit der primären Quantenausbeute in der Photolyse von NO_2

H. GAEDTKE und J. TROE

Institut für Physikalische Chemie der Universität Göttingen

(Z. Naturforsch. **25 a**, 789—790 [1970]; eingegangen am 10. April 1970)

Wir haben versucht, eine Druckabhängigkeit der primären Quantenausbeute Φ_λ in der Photolyse von NO_2 bei 3660 und 4047 Å zu beobachten. Dies geschah mit dem Ziel, daraus — wenigstens soweit das prinzipiell möglich ist — auf die Lebensdauern der photodissoziierenden Moleküle zu schließen¹. Da die Gesamtquantenausbeute $\Phi = \Phi_\lambda \cdot F_{\text{sek.}}$ bei stationärer Bestrahlung durch die primäre Photolyse (Φ_λ) und Sekundärreaktionen ($F_{\text{sek.}}$) bestimmt wird², muß zunächst der Einfluß des Trägergasdruckes auf $F_{\text{sek.}}$ ermittelt werden. Dies geschah in einer früheren Arbeit³. Damit kann man, unter der Voraussetzung, daß der Mechanismus der Sekundärreaktionen sich nicht ändert, allgemein Φ_λ von $F_{\text{sek.}}$ abtrennen.

Mit der in³ beschriebenen Apparatur wurde die Quantenausbeute Φ bis zu Drucken des Trägergases N_2 von 200 Atm. gemessen. Photolysiert wurde wieder mit einer Xe-Hg-Hochdrucklampe (Hanovia 200 Watt, Typ 901 B-1) und Interferenzfiltern. Abb. 1 zeigt Φ in reduzierter Form in Abhängigkeit vom Trägerdruck. Die Übereinstimmung der Ergebnisse bei 4047 und 3660 Å

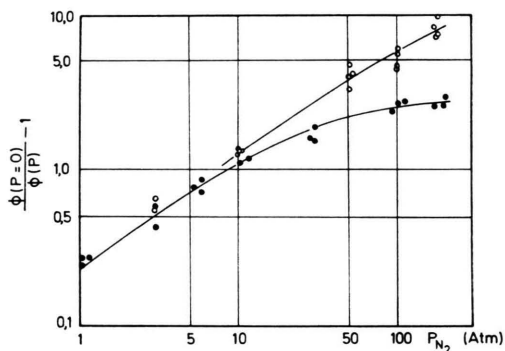


Abb. 1. Quantenausbeute der NO_2 -Photolyse bei hohen Trägergasdrucken (● $\lambda = 3660 \text{ Å}$, ○ $\lambda = 4047 \text{ Å}$).

bis 5 Atm. bestätigt, daß die Sekundärprozesse bei beiden Wellenlängen identisch sind⁴. Da Φ bei 3660 Å oberhalb 100 Atm. nahezu druckunabhängig wird, kann unterhalb 100 Atm. eine Druckabhängigkeit von Φ_λ praktisch vernachlässigt und die beobachtete Druckabhängigkeit $F_{\text{sek.}}$ zugeschrieben werden. Die zusätzliche Abnahme der Quantenausbeute Φ bei 4047 Å oberhalb 5 Atm. ist durch Abnahme von Φ_λ zu erklären. Zum Beispiel ergibt sich

$\Phi_\lambda(P = 100 \text{ Atm.}) \approx 0,5 \Phi_\lambda(P = 0)$ für 4047 Å. Für 3660 Å ist $\Phi_\lambda(P = 200 \text{ Atm.}) \geq 0,9 \Phi_\lambda(P = 0)$.

Wie Untersuchungen der thermischen Dissoziation von NO_2 bei niedrigen Drucken⁵ sowie der Druckab-

¹ J. TROE, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **72**, 908 [1968].

² P. A. LEIGHTON, Photochemistry of Air Pollution, Academic Press, New York 1961.

³ J. TROE, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 906 [1969].

⁴ J. N. PITTS, J. H. SHARP u. S. I. CHAN, J. Chem. Phys. **42**, 3655 [1964].



hängigkeit der Fluoreszenz von NO_2 (s. Anm. ⁶) zeigen, ist die Energieübertragung in Stößen von hochangeregten NO_2 -Molekülen auf Trägergasmoleküle verglichen mit anderen dreiatomigen Molekülen ⁵ recht effektiv. Danach scheint die gaskinetische Stoßzahl $Z[M]$ die Größenordnung für die Geschwindigkeitskonstante der Stoßdesaktivierung photodissoziierender NO_2 -Moleküle anzugeben. Man erhält so über die einfache Stern-Volmer-Beziehung

$$\Phi_\lambda(P) = \Phi_\lambda(P=0) / \left(1 + \frac{Z[M]}{k(\lambda)}\right)$$

aus Abb. 1 als grobe Abschätzung

$$k(4047 \text{ \AA}) \approx 7 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$$

und $k(3660 \text{ \AA}) \approx 1,5 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$.

Der Lichteinstrahlung bei 3660 Å entspricht eine Anregung von NO_2 um etwa 6,3 kcal/Mol über die Dissoziationsgrenze 71,86 kcal/Mol ($\triangleq 3979 \text{ \AA}$) hinaus. Bei Anregung mit 4047 Å ($\Delta\lambda_{1/2} = \pm 7 \text{ \AA}$) dissoziiert nur ein Teil der Moleküle, und zwar nach ⁴ unter Ausnutzung der thermischen Rotationsenergie ($\triangleq 293^\circ \text{K}$) der Ausgangsmoleküle. (Die Breite der eingestrahnten Linie war deutlich schmaler als die Rotationsverteilung.) Bei diesen niedrigen Anregungsenergien der photodissoziierenden NO_2 -Moleküle erscheinen die abgeschätzten kleinen Lebensdauern unerwartet kurz, wenn man davon ausgeht, daß bei der Lichtabsorption

mit dem Übergang $\tilde{X}^2A_1 \rightarrow \tilde{A}^2B_1$ vermutlich ein recht stabiler Elektronenzustand erreicht wird ^{7,8} (Dissoziationsenergie $\geq 30 \text{ kcal/Mol}$ ^{4,8}). Hinzu kommt, daß aus dem \tilde{A}^2B_1 -Zustand leicht ein strahlungsloser Übergang in den Elektronengrundzustand, also einen Zustand noch größerer Potentialtiefe, erfolgt ⁶. Für Zustände so großer Potentialtiefe schätzt man nach der statistischen Theorie der Dissoziationsgeschwindigkeiten ¹ [über die Beziehung $k(E) \approx \bar{v}((E-E_0)/E)^{s-1}$ bzw. Ausdrücke mit Quantenkorrekturen] jedoch unter den vorliegenden Bedingungen um Größenordnungen längere Lebensdauern ab. Wenn man wegen der großen Anharmonizitäten der Potentiale oberhalb der Dissoziationsgrenzen starke Abweichungen von der statistischen Theorie ausschließt, so muß die Beteiligung anderer, viel instabilerer Elektronenzustände (Potentialtiefe $\leq 5 \text{ kcal/Mol}$) bei der Photolyse angenommen werden. Entweder könnte die primäre Anregung in einen 2B_2 -Zustand geringer Bedingungsenergie führen, wie in ⁹ vermutet wurde, oder es müßte eine starke Störung des \tilde{A}^2B_1 -Zustandes — eventuell durch den höheren $^2A_1(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand ⁸ — mit schnellem Übergang in den $^2A_1(^2\Sigma_g^+)$ -Zustand vorliegen. Weitere Untersuchungen sind im Gange.

Wir danken den Herren Professoren W. JOST und H. GG. WAGNER für ihr Interesse sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Unterstützung.

⁵ J. TROE u. H. GG. WAGNER, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **71**, 937 [1967].

⁶ S. E. SCHWARTZ u. H. S. JOHNSTON, J. Chem. Phys. **51**, 1286 [1969].

⁷ A. E. DOUGLAS u. K. P. HUBER, Can. J. Phys. **43**, 74 [1965].

⁸ L. BURNELLE, A. M. MAY u. R. A. GANGI, J. Chem. Phys. **49**, 561 [1968].

⁹ N. M. ATHERTON, R. N. DIXON u. G. H. KIRBY, Trans. Faraday Soc. **60**, 1688 [1964].

Donator-Akzeptor-Komplexe von Bor- und Siliciumhalogeniden mit 4,4'-Dipyridyl

KARL HENSEN * und FRANZ KARL FLEISCHMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität
Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. **25 a**, 790—791 [1970]; eingegangen am 4. April 1970)

Bei einer Reihe von Additionsverbindungen des Pyridins mit anorganischen Lewis-Säuren wie Bor- und Siliciumhalogeniden wurde die Rückwirkung des Akzeptors auf das π -Elektronensystem des Donators von HENSEN und SARHOLZ ¹ UV-spektroskopisch untersucht. Dabei ließ sich zeigen, daß eine wachsende Akzeptorstärke der beteiligten Lewis-Säure in dem dargelegten Modell durch eine Vergrößerung des Coulomb-Integrals

α_N im Rahmen einer Hückel-Rechnung beschreibbar ist. Diese Vergrößerung des Coulomb-Integrals α_N führt zu der Voraussage einer bathochromen Verschiebung der längstwelligen $\pi-\pi^*$ -Bande gegenüber dem freien Amin.

Wir haben versucht, die genannten Ergebnisse auf das System des 4,4'-Dipyridyls bzw. seiner Additionsverbindungen zu übertragen. In einer speziell für die Darstellung dieser hydrolyseempfindlichen Substanzen entwickelten Apparatur ² ließen sich die folgenden Verbindungen in Dioxan als Lösungsmittel darstellen:

$\text{SiF}_4 \cdot \text{dipy}$ (I), $\text{SiCl}_4(\text{dipy})_2$ (II), $\text{SiBr}_4 \cdot \text{dipy}$ (III), $(\text{BF}_3)_2\text{dipy}$ (IV), $\text{BCl}_3 \cdot \text{dipy}$ (V), $\text{BBR}_3 \cdot \text{dipy}$ (VI), $\text{dipy} \cdot (\text{HCl})_2$ (VII), $\text{dipy} \cdot (\text{HBr})_2$ (VIII).

Die stöchiometrische Zusammensetzung der Verbindungen, die in einigen Fällen nicht den Erwartungen entsprach, wurde durch Elementaranalysen sicherge-

* Sonderdruckanforderungen an Priv.-Doz. Dr. KARL HENSEN, Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt, D-6000 Frankfurt (Main), Robert-Mayer-Straße 11.

¹ K. HENSEN u. W. SARHOLZ, Theor. Chim. Acta **12**, 206 [1968].

² U. WANNAGAT, K. HENSEN u. F. VIELBERG, Mh. Chem. **99**, 431 [1968].