

“CHARGE-TRANSFER”-SPEKTREN VON KOMPLEXEN ZWISCHEN NEUTRALMOLEKÜLEN

G. BRIEGLER

Institut für Physikalische Chemie, Universität Würzburg, Deutsche Bundesrepublik

EINFÜHRUNG

Die Bindung zwischen den im Folgenden zur Sprache kommenden Komplexverbindungen zwischen neutralen Elektronen-Donator-und-Akzeptor-Molekülen (EDA-Komplexen) wird bewirkt:

(a) durch Van der Waals'sche Energieanteile: W_0

(b) durch quantenmechanische Resonanz-Energieanteile: R_N (siehe Brackman¹ und Mulliken²; Zusammenfassendes über EDA-Komplexe zwischen Neutralmolekülen, siehe Briegleb³ und ferner McGlynn⁴; über ältere Arbeiten und die historische Entwicklung des Gebietes, siehe Andrews⁵; Zusammenfassendes über EDA-Spektren, siehe Briegleb und Czekalla⁶).

Die Gesamtenergie W_N im Grundzustand ist:

$$W_N = \Delta H = W_0 + R_N \quad (1)$$

(vgl. Energieschema *Abb. 1*). R_N entspricht einer intermolekularen Mesomerie nach dem Schema:

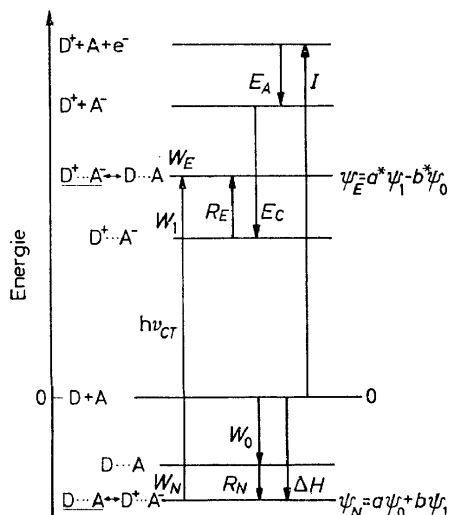
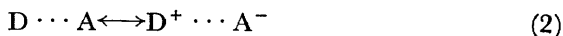


Abb. 1. Energieniveauschema der intermolekularen Wechselwirkung in einem Elektronen-Donator - Acceptor-Komplex im Grundzustand “N” und im angeregten Zustand “E”

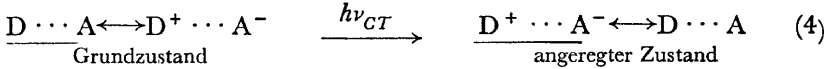


mit einer geringen Anteiligkeit des ionaren Zustandes; d.h. in der Wellenfunktion:

$$\psi_N(\text{DA}) = a\psi_0(\text{DA}) + b\psi_1(\text{D}^+\text{A}^-) + \dots \quad (3)$$

ist im allgemeinen $a \gg b$.

Durch Zufuhr der "charge-transfer"-Energie $h\nu_{CT}$ wird der Komplex in den angeregten Zustand mit einer überwiegend ionaren Struktur überführt² gemäß dem Schema:



Im angeregten Zustand überwiegt die ionare Grenzstruktur, d.h. in der Wellenfunktion:

$$\psi_E(\text{DA}) = a^*\psi_1(\text{D}^+\text{A}^-) - b^*\psi_0(\text{DA}) + \dots \quad (5)$$

ist $a^* \gg b^*$.

Für die Energie W_E des angeregten Zustandes gilt (vgl. Energieschema *Abb. 1*):

$$W_E = W_1 + R_E = I - E_A + E_C + R_E \quad (6)$$

und für $h\nu_{CT}$:

$$h\nu_{CT} = I - (E_A - E_C + W_0) + R_E - R_N \quad (7)$$

oder in Näherung in homologen Reihen⁷:

$$h\nu_{CT} = I - C_1 + \frac{C_2}{I - C_1} \quad (7')$$

C_2 ist theoretisch berechenbar, C_1 kann durch Normierung auf einen bekannten I -Wert bestimmt werden⁷.

Die von Mulliken² entwickelte quantenmechanische Theorie der intermolekularen Resonanz wurde durch eine sehr große Zahl umfangreicher systematischer experimenteller Untersuchungen unterbaut und bestätigt, in Sonderheit durch folgende Befunde.

Absorptionsdichroismus—Nakamoto und Mitarbeiter⁸ konnten mit Hilfe von Absorptionsmessungen mit polarisiertem Licht an orientierten Einkristallen z.B. des Hexamethylbenzol-Chloranil-Komplexes zeigen, daß die Elektronenüberführung durch $h\nu_{CT}$ -Einstrahlung in Richtung der z -Achse, senkrecht zu den parallel gelagerten Molekülebenen der D- und A-Komponente erfolgt.

Das Mesomeriemoment—Es muß im Falle einer intermolekularen Resonanz ein endliches Dipolmoment auftreten, das Mesomeriemoment μ_M , das—soweit in den Molekülkomplexen die Molekülebenen parallel zueinander liegen—in Richtung der z -Achse weist. Hat der Akzeptor stark polare Gruppen und ist der Donator stark polarisierbar, so setzt sich das *experimentell gemessene* Komplex-Dipolmoment μ_{DA} des Donator-Acceptor-Komplexes aus dem Mesomeriemoment μ_M und dem induzierten Moment μ_{ind} zusammen. In einer größeren Zahl von Fällen konnte in der Tat ein endliches Moment μ_{DA} experimentell gemessen werden⁹. Die EDA-Komplex-Dipolmomente liegen im Bereich von 0,5 bis 4 D³⁻⁶, nur im Falle Triäthylamin-Jod wurde $\mu_{DA} = 11,3$ D gemessen.

Das Dipolmoment—Das Dipolmoment μ_E des Komplexes im angeregten Zustand müßte der Theorie entsprechend wesentlich größer sein, als das

Dipolmoment μ_{DA} im Grundzustand. Von Czekalla und Meyer wurde mit Hilfe der Methode der elektrischen Fluoreszenzpolarisation¹¹ am Komplex-Hexamethyl benzol-Tetrachlorphthalsäureanhydrid $\mu_E = 14$ D gemessen.

Infrarot Spektrum—Bestimmte, Infrarot inaktive Schwingungen z.B. der Halogene müßten im EDA-Komplex Infrarot-aktiv werden. In der Tat wurden in Komplexen der Halogene z.B. mit Benzol und anderen Donatoren die Valenzschwingungsfrequenzen im Infrarot-Spektrum beobachtet¹².

SPEZIELLES ÜBER CHARGE-TRANSFER-BANDEN

Bandenbreite

Die *CT*-Banden sind auffallend breit und auch unsymmetrisch, Feinstruktur wird selbst bei -190° nicht beobachtet. Der diffuse Charakter und die bemerkenswerte Breite der *CT*-Banden kann unter anderem mit statistischen Schwankungen der geometrischen Konfiguration und vor allem des Gleichgewichtsabstandes im Zusammenhang stehen. Eine weitere Ursache ist in manchen Fällen—z.B. in *CT*-Komplexen mit *substituierten Benzolen*—eine Aufspaltung der Ionisierungsenergie (vgl. S. 108). Wegen der Breite und Unsymmetrie der *CT*-Banden wird man bei quantitativen Überlegungen zur Festlegung der $h\nu_{CT}$ -Energie am besten den Spiegelpunkt der *CT*-Absorption und Fluoreszenz benutzen (S. 115). •

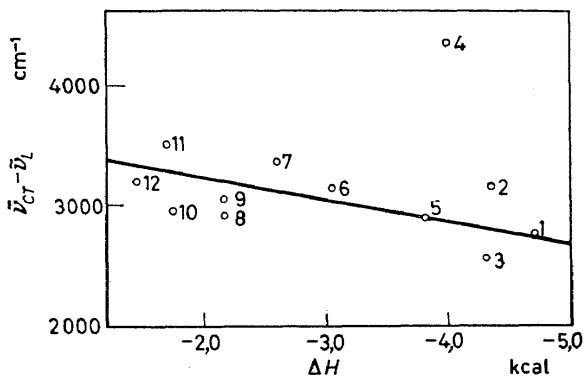


Abb. 2. Abhängigkeit der Halbwertsbreite der *CT*-Banden von der Bildungsenergie ΔH für Komplexe des Trinitrobenzols

- | | | |
|---------------------|----------------------|------------------------|
| 1. Hexamethylbenzol | 5. Stilben | 9. <i>m</i> -Xylol |
| 2. Phenanthren | 6. Diphenylbutadien | 10. Toluol |
| 3. Naphtalin | 7. Diphenylhexatrien | 11. Benzol |
| 4. Durol | 8. Styrol | 12. Tetramethyläthylen |

Statistische Konfigurations- und Abstandsschwankungen müßten umso stärker sein, je kleiner die Komplexstabilität—z.B. gemessen durch die Bildungsenthalpie ΔH —ist. Soweit die Bandenbreite durch Konfigurations- und Abstandsschwankungen mitbedingt ist, müßte daher die Halbwertsbreite $\frac{1}{2}(\bar{\nu}_R - \bar{\nu}_L)$ oder $(\bar{\nu}_{CT} - \bar{\nu}_L)$ bzw. $(\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_L)$ umso größer sein je kleiner ΔH ist.^{6,13}

Abb. 2 zeigt dies an den Komplexen des Trinitrobenzols.

Es gibt aber bei Komplexen vom gleichen Bindungstypus und gleichem

Acceptor eine Abhängigkeit $h\nu_{CT}$ von ΔH , der zufolge $h\nu_{CT}$ umso größer ist, je kleiner ΔH ist. Dementsprechend müßte $\tilde{\nu}_{CT} - \tilde{\nu}_L = \tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L$ umso größer werden, je größer $h\nu_{CT}$ bzw. $\tilde{\nu}_{\max}$ wird. Dieser Zusammenhang ist in *Abb. 3* dargestellt.

Die in *Abb. 3* ausgezogene Gerade entspricht der Beziehung:

$$(\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L) = 0,104 \tilde{\nu}_{\max} \quad (8)$$

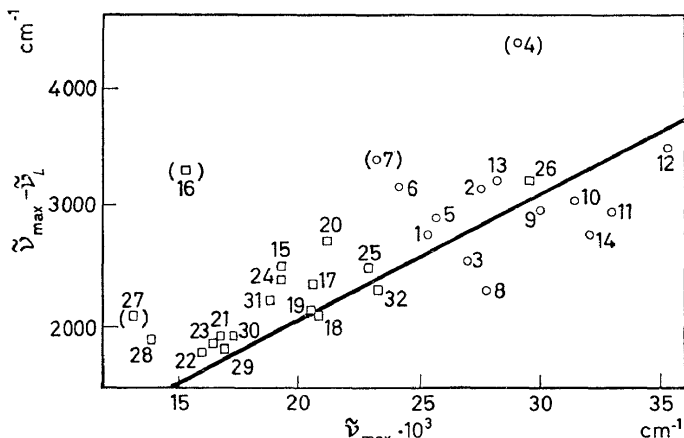


Abb. 3^{8,13}. Abhängigkeit der Halbwertsbreite ($\tilde{\nu}_{\max} - \tilde{\nu}_L$) von der Wellenzahl $\tilde{\nu}_{\max}$ des Maximums des Trinitrobenzols (Kreise) und des Chloranils (Quadrate)

1-14 (Kreise): Molekülverbindungen des Trinitrobenzols mit folgenden Donatoren:

- | | | |
|---------------------|----------------------|------------------------|
| 1. Hexamethylbenzol | 6. Diphenylbutadien | 11. Toluol |
| 2. Phenanthren | 7. Diphenylhexatrien | 12. Benzol |
| 3. Naphthalin | 8. Diphenylhexadien | 13. Tetramethyläthylen |
| 4. Durool | 9. Styrol | 14. Cyclohexen |
| 5. Stilben | 10. <i>m</i> -Xylol | |

15-32 (Quadrate): Molekülverbindungen des Chloranils mit folgenden Donatoren:

- | | | |
|----------------------|-----------------------|-----------------------------|
| 15. Hexamethylbenzol | 21. 1:2-Benzanthracen | 27. Tetracen |
| 16. Dimethylanilin | 22. Anthracen | 28. Perylen |
| 17. Durool | 23. Pyren | 29. Coronen |
| 18. Naphthalin | 24. Stilben | 30. 1:2,5:6-Dibenzanthracen |
| 19. Triphenylen | 25. Biphenyl | 31. Chrysen |
| 20. Phenanthren | 26. Benzol | 32. <i>p</i> -Xylol |

Bandenaufspaltung

In einigen EDA-Komplexen vor allem mit substituierten Benzolen und gewissen kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen als Donatoren werden *CT*-Banden mit zwei und sogar mit drei Bandenmaxima beobachtet. Bei den substituierten Benzolen und Diphenylen als Donatoren wird die Bandenaufspaltung durch zwei nahe beieinanderliegenden Ionisierungsenergien der *D*-Komponente infolge Aufspaltung des Grundzustandes des unsubstituierten Benzols oder Diphenyls bewirkt¹⁴. Die Aufspaltung ist abhängig von der Art, der Zahl und der Stellung der Substituenten. Sie nimmt in der Reihenfolge Methyl-, Alkyloxy-, Amino- und Dimethylaminogruppen zu und ist in *p*-disubstituierten und symmetrisch tetrasubstituierten Benzolen am größten. Bei geringen Aufspaltungen ist lediglich eine unsymmetrische *CT*-Bandenverbreiterung zu beobachten³.

Systematische Untersuchungen zur Deutung der Ursache für das Auftreten

von Doppelbanden und Mehrfachbanden bei einigen Komplexen des Chloranils und des Tetracyanäthylens mit *nicht substituierten, kondensierten Aromaten* haben folgendes ergeben^{3,6,10}.

Die Form des gesamten *CT*-Spektrums, die Abstände der Bandenmaxima und das Verhältnis q_ϵ der molaren Absorptionskoeffizienten der *CT*-Mehrfach-Bandenmaxima sind vom Acceptor praktisch unabhängig. Es sind nur die Spektren z.B. der Chloranil-Komplexe gegenüber denen der Tetracyanäthylens-Komplexe um einen konstanten Energiebetrag von etwa 2660 cm^{-1} verschoben. Isomere verschiedener Konfiguration konnten aufgrund der Ergebnisse von Messungen der *T*-Abhängigkeit, der Höhe und Lage der Bandenmaxima weitgehend ausgeschlossen werden. Es sind erwiesenermaßen Eigenschaften des Donators für das Auftreten der Mehrfachbanden in Komplexen mit unsubstituierten Aromaten ausschlaggebend.

Es hat den Anschein, als ob ein gewisser Zusammenhang zwischen der Zahl der *CT*-Banden und der Symmetrie des Donators besteht. Die Komplexe der hochsymmetrischen Kohlenwasserstoffe (Benzol, Coronen) haben nur *eine CT*-Bande. Kohlenwasserstoffe der Symmetrie D_{2h} haben meist zwei Banden (Naphthalin, Diphenyl, Stilben). Bei noch niedrigerer Symmetrie des Donators werden meist drei Banden beobachtet—soweit die dritte Bande nicht in den Bereich der Eigenabsorption einer der Komplexkomponenten fällt.

Zur Deutung der Mehrfachbanden wird von Briegleb, Czekalla und Reuss^{6,10} angenommen, daß bei Einstrahlung in den Bereich der kurzwelligen *CT*-Banden mit der Elektronenüberführung zugleich eine Anregung des Kations erfolgt. Es läßt sich dementsprechend zeigen, daß die Energiedifferenzen zwischen der zweiten bzw. dritten und der ersten *CT*-Bande näherungsweise den ersten und zweiten Anregungsenergien der Donatorkationen entsprechen.

In *Tabelle 1* sind die Abstände der *CT*-Banden, $\Delta\bar{\nu}_{CT}$, mit den nach verschiedenen Näherungsverfahren^{15*} berechneten Energiedifferenzen der beiden höchsten besetzten Niveaus der Kohlenwasserstoffe, $\Delta\bar{\nu}_{MO}$, und mit den theoretisch¹⁶ und experimentell^{17,18} ermittelten Anregungsenergien der Donator-Anionen, $\bar{\nu}_{\text{Anion}\dagger}$, verglichen. Die Übereinstimmung ist so gut, wie man sie im Rahmen der Näherungen der theoretischen Berechnungen erwarten kann. Die gegebene Deutung der *CT*-Mehrfachbanden ist dadurch weiterhin experimentell gestützt.

Es ergibt sich, daß bei drei *CT*-Banden die Intensität der 3. Bande schon erheblich geringer ist als die der beiden ersten Banden. Das Intensitätsverhältnis der einzelnen Bandenmaxima variiert in weiten Grenzen je nach der Zusammensetzung des Komplexes.

Für alle diejenigen Donatoren (Benzol, Coronen und Perylen), bei denen in den *CT*-Spektren nur *einfache* Banden beobachtet wurden, geht aus den Spektren der Anionen^{17,18} hervor, daß der erste Anregungszustand des Anions

*FE-MO: free electron molecular orbital (Elektronengasmodell); LCAO-MO: linear combination of atomic orbitals—molecular orbital.

†Da die Kationen-Absorptionsspektren experimentell oft zu genaueren Ermittlung der Anregungsenergien schlecht meßbar sind, sind in *Tabelle 1* die Anregungsenergien der Anionen angegeben, die experimentell und theoretisch gut bekannt sind und mit denen die Spektren der Kationen identisch sind¹⁷.

(und damit näherungsweise des Kations) so hoch liegt, daß eine eventuelle zweite *CT*-Bande erst im Gebiet der Eigenabsorption der Komponenten läge. Diese Banden lassen sich eventuell durch Messung der Spektren der Komplexe bei tiefen Temperaturen im Vergleich zu den Spektren der reinen Komponenten feststellen.

Tabelle 1. Vergleich des Abstandes der höheren *CT*-Banden von der ersten *CT*-Bande ($\Delta\bar{\nu}_{CT}$) mit dem Abstand der beiden höchsten besetzten Niveaus der Kohlenwasserstoffe ($\Delta\bar{\nu}_{MO}$) und der 1. bzw. 2. Anregungsenergie der Kohlenwasserstoff-Anionen ($\bar{\nu}_{Anion}$) (Alle Werte in 1000 cm^{-1}).

| Donator | $\Delta\bar{\nu}_{CT}$ | $\Delta\bar{\nu}_{MO^{15}}$ | | $\bar{\nu}_{Anion}^{17,18}$ | |
|---------------------|------------------------|-----------------------------|---------|-----------------------------|------|
| | | FE-MO | LCAO-MO | theor. | exp. |
| Phenanthren | 1,0 | 2,0 | — | 3,5 | 5 |
| Phenanthren | 9,2 | — | — | 11,0 | 9,3 |
| Chrysen | 2,9 | 3,9 | — | — | — |
| Triphenylen | 4,1 | — | — | — | 4 |
| 1 : 2-Benzanthracen | 4,2 | 4,3 | — | — | — |
| Naphthalin | 5,2 | 4,7 | 6,1 | 6,9 | 7,8 |
| Diphenyl | 5,7 | 7,3 | 4,4 | 6,0 | 7,4 |
| Pyren | 6,5 | 6,0 | 7,0 | 6,3 | 9,9 |
| Pyren | 11,8 | — | — | 11,8 | 14,1 |
| Anthracen | 8,0 | 7,7 | 9,6 | 12,0 | 11,0 |
| Stilben | 9,2 | 10,5 | 7,7 | — | 14,4 |

Absorptionsintensität

Ein Vergleich der Oscillatorstärke nach der klassischen Dispersionstheorie und nach der Quantentheorie gemäß den Gleichungen (9) und (10)^{3,6,10}:

$$f_{opt} = 1,7 \times 10^{-9} \times \bar{\nu}_{max} \epsilon_{max} \quad (9)$$

$$f_{theor} = 3,55 \times 10^{-7} \times \bar{\nu}_{max} \mu_{NE}^2 \quad (10)$$

ergibt unter Berücksichtigung der solchen Rechnungen zugrunde liegenden Näherungen (bis zu *ca.* 30 Prozent) eine befriedigende Übereinstimmung.

Unter Beschränkung auf die bei weitem am häufigsten auftretenden Fälle, daß die Anteiligkeit der polaren Struktur am Grundzustand nur gering ist ($a \gg b$ Gleichung (3)) kann mit $f_{opt} \sim f_{theor}$ eine Beziehung zwischen ϵ_{max} und R_N bzw. ΔH abgeleitet werden.

$$\epsilon_{max} = \frac{7,7 \times 10^4}{\frac{h\nu_{CT}}{R_N} - 3,5} \quad (11)$$

oder

$$\epsilon_{max} = \frac{7,7 \times 10^4}{\frac{h\nu_{CT}}{\gamma|\Delta H|} - 3,5} \quad (12)$$

In den wenigen Fällen, in denen R_N berechenbar ist, ergab sich zwischen $(\epsilon_{max})_{exp}$ und (ϵ_{max}) (Gleichung (11)) eine befriedigende Übereinstimmung, soweit das Auftreten von Doppelbanden mitberücksichtigt wird. Eine Überprüfung von Gleichung (12) ist an einem größeren Material

möglich. Für γ können plausible Grenzen angegeben werden, aus denen sich für ϵ_{\max} Bereiche ergeben, innerhalb denen die experimentell gemessenen Werte liegen müßten. In Abb. 4 sind die $(\epsilon_{\max})_{\text{exp}}$ als Funktion von $h\nu_{CT}/|\Delta H|$ für eine Reihe J_2 -Komplexe aufgetragen. Es ist zu ersehen,

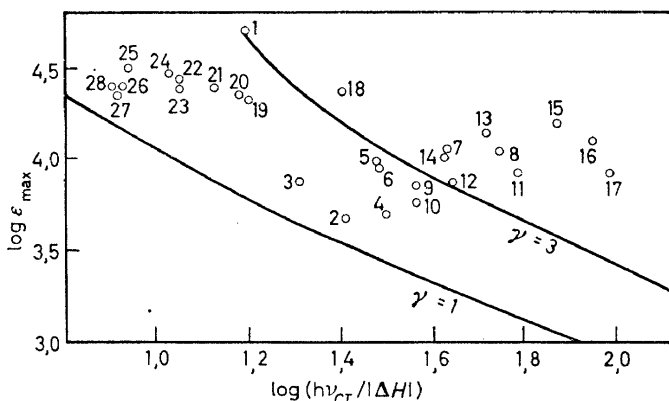


Abb. 4³. Abhängigkeit der Extinktionskoeffizienten von $h\nu_{CT}/|\Delta H|$ für EDA-Komplexe des Jods. Die Kurven wurden nach Gleichung (12)

mit $\gamma = 1$ bzw. 3 berechnet

- | | | |
|-----------------------------------|-----------------------------|-------------------------------|
| 1. Pyridin | 10. 2-Methylnaphthalin | 20. Äthylamin |
| 2. Diäthyläther | 11. Methanol | 21. n-Butylamin |
| 3. Hexamethylbenzol | 12. Naphthalin | 22. Dimethylamin |
| 4. Dioxan | 13. Toluol | 23. Diäthylamin |
| 5. Mesitylen | 14. Hexaäthylbenzol | 24. Piperidin |
| 6. Durol | 15. Benzol | 25. Trimethylamin |
| 7. <i>o</i> - und <i>m</i> -Xylol | 16. Chlorbenzol | 26. Triäthylamin |
| 8. Äthanol | 17. <i>o</i> -Dichlorbenzol | 27. Tri- <i>n</i> -propylamin |
| 9. 1-Methylnaphthalin | 18. Ammoniak | 28. Tri- <i>n</i> -butylamin |
| | 19. Methylamin | |

daß die $(\epsilon_{\max})_{\text{exp}}$ in einer großen Zahl in dem nach Gleichung (12) zu erwartenden Bereich liegen*. Durchweg zu große ϵ_{\max} -Werte treten bei den Komplexen mit *kleinen* ΔH -Werten, d.h. großen $h\nu/|\Delta H|$ -Werten auf.

Das Gleiche beobachtet man bei den Komplexen des Chloranils und des Trinitrobenzols, während dagegen die ϵ_{\max} -Werte der besonders stabilen Komplexe des Tetracyanäthylens alle ausnahmslos in dem zu erwartenden Bereich (Gleichung (12)) liegen.

Die zu hohen ϵ_{\max} -Werte im Bereich kleiner Bindungsenergien und hoher $h\nu_{CT}$ -Werte können damit erklärt werden, daß nach Evans¹⁹, und Mulliken and Orgel²⁰ die Lichtabsorption auch in einem Kontakt-Stosskomplex stattfinden kann. Aus der Theorie ergibt sich, daß der experimentell gemessene Absorptionskoeffizient umso größer wird, je weniger stabil der stöchiometrische Komplex ist, der neben nicht stöchiometrischen Kontakttagregaten noch vorhanden ist. Die Theorie der "Contact-charge-transfer"—Übergänge vermag aber vorerst nur eine *qualitative* Deutung der zu hohen ϵ -Werte im Bereich kleiner ΔH zu geben.

*Für die J_2 -Komplexe insbesondere mit unpolaren Komponenten würde man $\Delta H \sim R\gamma$ Gleichung (1)), erwarten also $W_0 \sim 0$. Eine genauere Energieberechnung unter Zugrundelegung experimenteller μ_M Werte zeigt aber^{6,13}, daß W_0 positiv sein muß. Dem entsprechen relativ kleine intermolekulare Abstände, besonders bei den (*n*,*o*)-Komplexen des J_2 . Für positive W_0 -Werte ist $\gamma > 1$.

Murrell²¹ deutet die zu hohen ϵ_{\max} -Werte damit, daß der *CT*-Zustand mit energetisch vergleichbaren Anregungszuständen des Donators gemischt sein kann.

Eine solche "Mischung" ist aber nur möglich, wenn die zu den Anregungszuständen zugeordneten Übergangsmomente gleichgerichtet sind, was bei den Komplexen des Chloranils und des Trinitrobenzols sicher nicht der Fall sein kann. Es sei denn, daß in Lösungen statistische Konfigurationschwankungen auftreten^{3, 6, 13}.

Daß die Verhältnisse recht kompliziert sind, geht z.B. auch daraus hervor, daß die ϵ_{\max} -Werte in manchen Fällen ziemlich stark temperaturabhängig sind. Größe und Vorzeichen dieser *T*-Abhängigkeit kann jedoch, selbst bei scheinbar ähnlichen Molekülverbindungen, sehr verschieden sein. Hier kommt wohl auch wieder zum Ausdruck, daß—wie schon erwähnt—oft die Konfiguration einer stabilen Molekülverbindung nicht mit der Konfiguration maximaler *CT*-Bandenintensität übereinstimmt und je nachdem bei Temperaturänderungen die Unterschiedlichkeit der Konfigurationseinflüsse sich ausgleicht oder auch vergrößert.

Bisweilen wird auch ein Zusammenhang zwischen ΔG und ϵ_{\max} diskutiert, doch ist dabei der Einfluß des Entropiegliedes $T\Delta S$ schwer übersehbar. Nur bei tiefen Temperaturen dürfte das Entropieglied weniger von Einfluß sein. In der Tat konnte in den wenigen Fällen, in denen bei tiefen Temperaturen *K*-Werte gemessen werden, eine Zunahme von ϵ_{\max} mit zunehmenden ΔG -Werten beobachtet werden^{6, 13}. Es scheinen sich bei tiefen Temperaturen Überlagerungen von contact-charge-transfer Prozessen weniger bemerkbar zu machen.

Zusammenhang zwischen der *CT*-Frequenz von EDA-Komplexen und dem O, O-übergang der ersten S, S-Frequenz der freien Donatoren

Nach Scheibe²² ist in Farbstoffen und Kohlenwasserstoffen der Abstand *A* der Energie $h\nu_D$ des ersten angeregten Niveaus von dem Ionisierungsenergie-Niveau *I* nahezu konstant:

$$I \sim A + h\nu_D \quad (13)$$

Außerdem gilt näherungsweise für EDA-Komplexe des gleichen Acceptor (Gleichung (7')).

Daher ist:

$$h\nu_D - h\nu_{CT} \sim \text{konstant} \quad (14)$$

Gleichung (14) konnte an Komplexen des Tetracyanäthylens und Chloranils bestätigt werden¹⁰.

In entsprechender Weise erwies sich die Energiedifferenz aus der Energie der Triplett-Singulett-Emission des Donators und der *CT*-Bande des Komplexes als nahezu konstant.

Beziehung zwischen $h\nu_{CT}$ und *I*

Theoretisch gilt mit guter Näherung Gleichung (7').

I ist dabei genau genommen die "adiabatische" Ionisierungsenergie im Komplex und entspricht der wahren Ionisierungsenergie *I* des Donators im Komplex nur dann, wenn der erste Ionisationszustand und der Grundzustand gleiche Gleichgewichtsabstände haben. Experimentell ist nur die

“vertikale” Ionisierungsenergie bekannt. In *Abb. 5* ist für Komplexe des J_2 die $(h\nu_{CT}, I)$ -Beziehung aufgetragen. Die ausgezogene Kurve entspricht Gleichung (7') mit $C_1 = 5,2$ eV und $C_2 = 1,5$ (eV)².

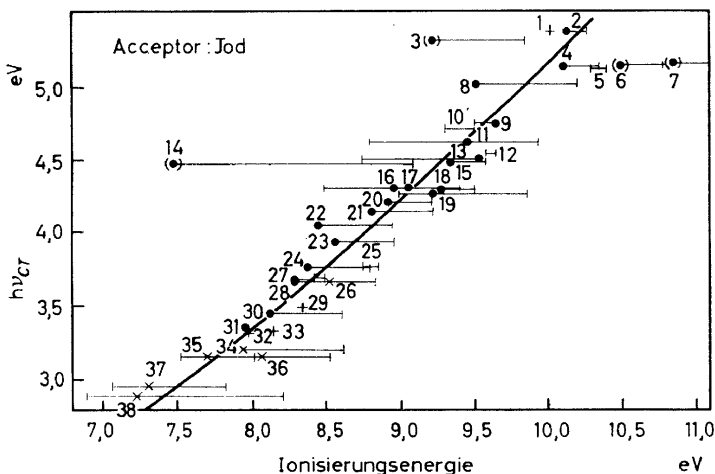


Abb. 5. Abhängigkeit der Anregungsenergie $h\nu_{CT}$ von der Ionisierungsenergie der Donatorkomponente für Komplexe des Jods

- | | | |
|-----------------------|------------------|------------------------|
| 1. t-Butanol | 14. Triäthylamin | 27. Tetramethyläthylen |
| 2. Isopropanol | 15. Äthyljodid | 28. Diphenyl |
| 3. Pyridin | 16. Brombenzol | 29. Pentamethylbenzol |
| 4. n-Butylbromid | 17. Chlorbenzol | 30. Naphthalin |
| 5. n-Propylbromid | 18. Jod | 31. 1-Methylnaphthalin |
| 6. Äthanol | 19. Benzol | 32. Stilben |
| 7. Methanol | 20. Cyclohexen | 33. Hexamethylbenzol |
| 8. Diäthyläther | 21. Toluol | 34. Phenanthren |
| 9. cis-Dichloräthylen | 22. p-Xylol | 35. Chrysen |
| 10. Dioxan | 23. o, m-XyPol | 36. Triphenylen |
| 11. Trichloräthylen | 24. Mesitylen | 37. Pyren |
| 12. Hexen-1 | 25. Styrol | 38. Anthracen |
| 13. Tetrachloräthylen | 26. Durolo | |

Die Schwankungsbereiche der nach verschiedenen Methoden bestimmten I sind als waagerechte Linien eingezeichnet. Als Punkte und Kreuze sind die nach der Photoionisationsmethode²³ und die Mittelwerte der von Hedges und Matsen²⁴ angegebenen I -Werte eingetragen.

Auch für Komplex-Reihen mit verschiedenen anderen Acceptoren wird die $(h\nu_{CT}, I)$ -Beziehung in guter Näherung bestätigt, so daß diese zur Ermittlung von Ionisierungsenergien von Donatoren verwendet werden kann, deren Ionisierungsenergie unbekannt oder schwer mit anderen Methoden bestimmbar ist oder es kann, wenn I bekannt ist, $h\nu_{CT}$ abgeschätzt werden. Schließlich ist es auch möglich, aus der $(h\nu, I)$ -Beziehung Elektronenaffinitäten abzuschätzen.

Eine gleiche Anpassung an die Meßwerte wäre zu erreichen, wenn man durch die Meßpunkte eine Gerade legen würde²⁵ gemäß der empirischen Beziehung:

$$h\nu_{CT} = I + B \quad (15)$$

die aus Gleichung (7') folgt, wenn man das Glied $C_2/I - C_1$ vernachlässigt. Dies ist aber nur im Bereich nicht zu kleiner Ionisierungsenergien zulässig ($I > 7$ eV).

Bei (n, σ)-Komplexen mit lokalisierter Bindung (z.B. bei den Komplexen des Jods mit Amininen, mit Äthern und Alkoholen) sind die intermolekularen Abstände zwischen Jod und N resp. O $< 2,7$ Å. Solche Komplexverbindungen fallen aus der ($h\nu_{CT}, I$)-Beziehung heraus und bilden auch bei anderen Gesetzmäßigkeiten Ausnahmen, weil bei so kleinen intermolekularen Abständen die für die theoretische Behandlung der intermolekularen Resonanz und der "charge-transfer"-Vorgänge notwendigen Näherungen und zu fordernden Voraussetzungen keine Gültigkeit mehr haben. Es sind dann auch kovalente Austauscheffekte überlagert.

Entsprechend der Gleichung (7') konnte auch ein funktioneller Zusammenhang in Komplexreihen des gleichen Donators mit verschiedenen Acceptoren von Foster²⁵ nachgewiesen werden.

Zusammenhang zwischen $h\nu_{CT}$ und ΔH resp. ΔG

Theoretisch ist eine einfache Abhängigkeit ΔH und ΔG von der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ nicht zu erwarten. Bei ΔG kommt noch die Unsicherheit des Entropiegliedes dazu, die nur dann übersehbar wird, wenn entweder ΔS in homologen Reihen näherungsweise konstant ist oder wenn eine einfache Proportionalität zwischen ΔH und ΔS vorausgesetzt werden kann, die von Keefer und Andrews²⁶ erstmalig beobachtet wurde.

Abb. 6, 7 und 8 zeigen, wie weit ein funktioneller Zusammenhang ($h\nu_{CT}, \Delta H$), ($h\nu_{CT}, \Delta G$) und ($\Delta H, T\Delta S$) bei den Komplexen des Jods besteht. Näheres über eine funktionelle Abhängigkeit ($h\nu_{CT}, \Delta H$), ($h\nu_{CT}, \Delta G$) und ($\Delta H, T\Delta S$) bei Komplexen mit weiteren Acceptoren und über die den Abb. 6–8 zugrunde liegenden Zahlenangaben vgl. eine Monographie von G. Briegleb³.

Man sieht und dies— ist auch an Komplexreihen mit anderen Acceptoren der Fall³—daß offenbar eine Tendenz einer Zunahme von $|\Delta H|$ mit abnehmender "charge-transfer"-Energie $h\nu_{CT}$ besteht. Ebenso ist ein Anstieg von $|\Delta G|$, d.h. eine Zunahme der korrespondierenden Bildungskonstanten K mit abnehmenden $h\nu_{CT}$ -Energien unverkennbar. Am deutlichsten sind die funktionellen Abhängigkeiten ΔH und ΔG von $h\nu_{CT}$ bei Verbindungen vom gleichen Bindungstypus (π, π ; π, σ ; n, π ; n, σ) und vergleichbarer Konfiguration zu erwarten. Sterische Effekte können eine Rolle spielen³.

Besonders auffallend ist die Sonderstellung der (n, σ)-Komplexe (z.B. der Alkylamine, der Alkohole und der aliphatischen und cyclischen Äther mit J_2). Für diese Komplexe mit lokalisierter Bindung mit rel. kleinen intermolekularen Abständen gelten die bereits bei der ($h\nu, I$)-Beziehung aufgeführten Besonderheiten (Einschränkung der Theorie einer Störungsrechnung zweiter Ordnung, Überlagerung von Austauscheffekten erster Ordnung).

Bei den (π, σ)-Komplexen des Jods (Kreise in Abb. 6) hat eine geringe Abnahme von ΔH eine starke Zunahme von $h\nu_{CT}$ zur Folge. Dagegen ist bei den (n, σ)-Komplexen [Doppelkreise (Alkohol und Äther) und Vierecke (Amine) in Abb. 6] die $h\nu_{CT}$ -Energie wesentlich weniger empfindlich gegenüber Änderungen von ΔH . Das gleiche unterschiedliche Verhalten

EDA-KOMPLEXE ZWISCHEN NEUTRALMOLEKÜLEN

zeigt sich bei der in *Abb. 7* dargestellten $h\nu_{CT}$, ΔG -Beziehung in Bezug auf das Verhalten der (π, σ) -Komplexe (Kreise in *Abb. 7*) und der (n, σ) -Komplexe [Doppelkreise bzw. Vierecke (Alkohole und Äther) und auf der Spitze stehende Vierecke (Amine)]. Der Anstieg von $|\Delta G|$ bei abnehmender $h\nu_{CT}$ -Energie ist bei den (n, σ) -Komplexen besonders steil.

Abb. 7 zeigt, daß für die EDA-Komplexe des Jods die Proportionalität zwischen ΔH und $T \cdot \Delta S$ offenbar mit guter Näherung erfüllt ist, was bei den

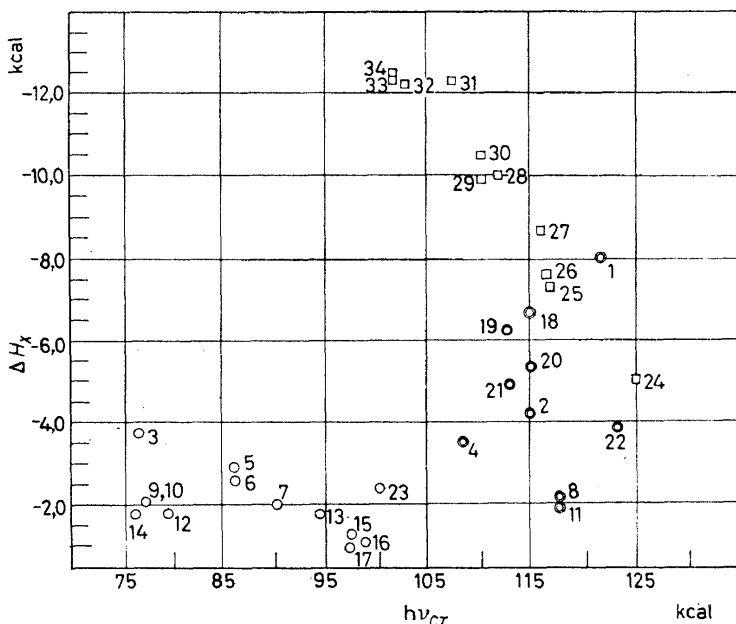


Abb. 6. Bildungsenthalpie ΔH in Abhängigkeit von der Elektronenüberföhrungsenergie $h\nu_{CT}$ für EDA-Komplexe des Jod

- | | | |
|------------------------|-----------------------------|----------------------|
| 1. Pyridin | 13. Toluol | 24. Ammoniak |
| 2. Diäthyläther | 14. Hexaäthylbenzol | 25. Methylamin |
| 3. Hexamethylbenzol | 15. Benzol | 26. Äthylamin |
| 4. Dioxan | 16. Chlorbenzol | 27. n-Butylamin |
| 5. Mesitylen | 17. o-Dichlorbenzol | 28. Dimethylamin |
| 6. Durol | 18. Trimethylenoxyd | 29. Diäthylamin |
| 7. o-Xylol | 19. 2-Methyltetrahydrofuran | 30. Piperidin |
| 8. Äthanol | 20. Tetrahydrofuran | 31. Trimethylamin |
| 9. 1-Methylnaphthalin | 21. Tetrahydropyran | 32. Triäthylamin |
| 10. 2-Methylnaphthalin | 22. Propylenoxyd | 33. Tri-n-propylamin |
| 11. Methanol | 23. Cyclohexen | 34. Tri-n-butylamin |
| 12. Naphthalin | | |

(π, π) -Komplexen des Trinitrobenzols des Chloranils und des Tetracyanäthylens keineswegs so überzeugend der Fall ist. Bei den Jod-Komplexen stellen die Amine eine Kategorie für sich dar, in die sich auch Pyridin einordnet.

Fluoreszenz und Phosphoreszenz-Spektren

Bier und Ketelaar²⁷ fanden, daß zwischen den von Reid²⁸ bei -180° in Isopentan/Äther gemessenen Emissionsbanden der Molekülverbindungen

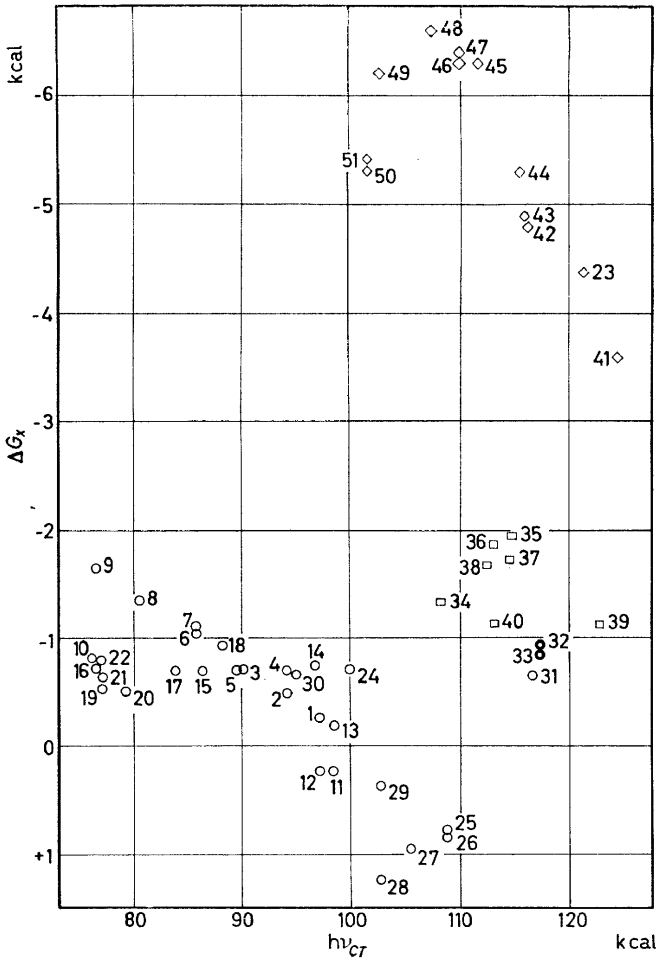


Abb. 7. Freie Bildungsenthalpie ΔG in Abhängigkeit von der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ für EDA-Komplexe des Jods

- | | | |
|-----------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 1. Benzol | 18. <i>o</i> -Methoxydiphenyl | 35. Trimethylenoxyd |
| 2. Toluol | 19. <i>p</i> -Methoxydiphenyl | 36. 2-Methyltetrahydrofuran |
| 3. <i>o</i> -Xylol | 20. Naphthalin | 37. Tetrahydrofuran |
| 4. <i>p</i> -Xylol | 21. 1-Methylnaphthalin | 38. Tetrahydropyran |
| 5. <i>m</i> -Xylol | 22. 2-Methylnaphthalin | 39. Propylenoxyd |
| 6. Mesitylen | 23. Pyridin | 40. Diäthyläther |
| 7. Durol | 24. Cyclohexen | 41. Ammoniak |
| 8. Pentamethylbenzol | 25. <i>cis</i> -Dichloräthylen | 42. Methylamin |
| 9. Hexamethylbenzol | 26. <i>trans</i> -Dichloräthylen | 43. Äthylamin |
| 10. Hexaäthylbenzol | 27. Trichloräthylen | 44. <i>n</i> -Butylamin |
| 11. Chlorbenzol | 28. Tetrachloräthylen | 45. Dimethylamin |
| 12. <i>o</i> -Dichlorbenzol | 29. 1-Brompropylen-1 | 46. Diäthylamin |
| 13. Brombenzol | 30. Diisobutylen | 47. Piperidin |
| 14. Anisol | 31. 1-Brombutan | 48. Trimethylamin |
| 15. Styrol | 32. Methanol | 49. Triäthylamin |
| 16. Stilben | 33. Äthanol | 50. Tri- <i>n</i> -propylamin |
| 17. Diphenyl | 34. Dioxan | 51. Tri- <i>n</i> -butylamin |

EDA-KOMPLEXE ZWISCHEN NEUTRALMOLEKÜLEN

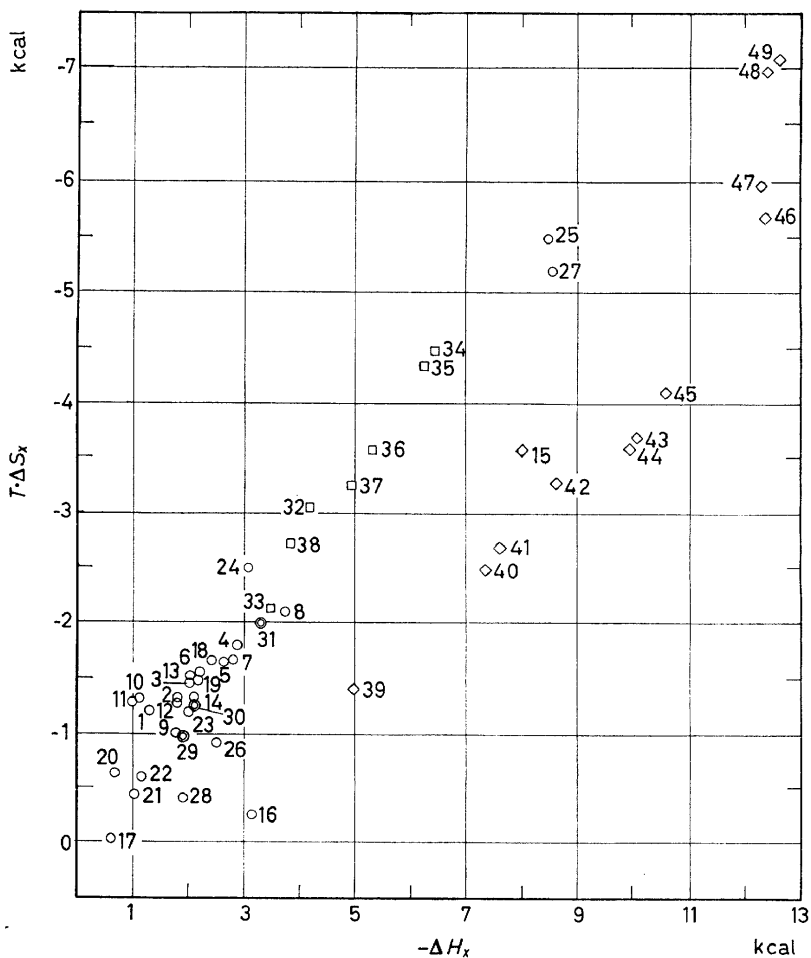


Abb. 8. Entropieänderung $T\Delta S_x$ in Abhängigkeit von der Bildungsenergie ΔH für EDA-Komplexe des Jods mit einigen Donatoren

- | | | |
|-------------------------------------|--|-------------------------------|
| 1. Benzol | 18. Cyclohexen | 34. Trimethylenoxyd |
| 2. Toluol | 19. Cyclohepten | 35. 2-Methyltetrahydrofuran |
| 3. <i>o</i> -Xylol | 20. <i>cis</i> -Cycloocten | 36. Tetrahydrofuran |
| 4. Mesitylen | 21. Methylenicyclobutan | 37. Tetrahydropyran |
| 5. 1,3,5-Triäthylbenzol | 22. Methylenicyclopentan | 38. Propylenoxyd |
| 6. 1,3,5-Tri- <i>t</i> -butylbenzol | 23. Methylenicyclohexan | 39. Ammoniak |
| 7. Durol | 24. Methylcycloheptan | 40. Methylamin |
| 8. Hexamethylbenzol | 25. <i>N,N</i> -Dimethylanilin | 41. Äthylamin |
| 9. Hexaäthylbenzol | 26. <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>o</i> -toluidin | 42. <i>n</i> -Butylamin |
| 10. Chlorbenzol | 27. <i>N,N</i> -Dimethyl- <i>p</i> -toluidin | 43. Dimethylamin |
| 11. <i>o</i> -Dichlorbenzol | 28. <i>N,N</i> -Dimethyl-2,6-xylidin | 44. Diäthylamin |
| 12. Naphthalin | 29. Methanol | 45. Piperidin |
| 13. 1-Methylnaphthalin | 30. Äthanol | 46. Trimethylamin |
| 14. 2-Methylnaphthalin | 31. <i>t</i> -Butanol | 47. Triäthylamin |
| 15. Pyridin | 32. Diäthyläther | 48. Tri- <i>n</i> -propylamin |
| 16. Tri- <i>n</i> -butylphosphat | 33. Dioxan | 49. Tri- <i>n</i> -butylamin |
| 17. Cyclopenten | | |

Trinitrobenzol-Anthracen und Trinitrobenzol-Phenanthren und den *CT*-Absorptionsbanden dieser Molekülverbindungen Spiegelsymmetrie besteht.

Systematische Untersuchungen²⁹⁻³² (entsprechende Untersuchungen an Anthracen-*s*-Trinitrobenzol, siehe bei McGlynn und Mitarbeiters³³) an gelösten Molekülverbindungen bei gewöhnlicher Temperatur und in Gläsern bei -190° , ebenso auch an kristallisierten Verbindungen zeigen, daß in allen bisher untersuchten Fällen—wenn überhaupt eine Emission beobachtet wird—diese eine Fluoreszenz ist, die in einigen relativ wenigen Fällen von einer Phosphoreszenz^{29,32,34} überlagert ist.

Für eine Fluoreszenz spricht überzeugend die geringe mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes ($1 \text{ bis } 9 \times 10^{-9} \text{ sec}$ ^{3,29,30}). Die experimentelle Abklingzeit ist mit der aus der Oszillatorstärke f berechneten Lebensdauer des angeregten Zustandes in Übereinstimmung^{29,32,34}.

Auch ist die Emission immer spiegelsymmetrisch zur Absorption^{3,27,29-34}, was sehr deutlich zum Ausdruck bringt, daß die an *CT*-Komplexen beobachtete Fluoreszenz die Umkehr der *CT*-Absorption ist.

Das Auftreten von Fluoreszenz ist u.a. an die Voraussetzung geknüpft, daß die Anregungsenergie nicht zur Dissoziation einer Bindung im angeregten Molekül ausreicht. Die Fluoreszenzfähigkeit der Molekülverbindungen ist somit eine Bestätigung der Vorstellung, daß der angeregte Zustand vorwiegend ionisch ist, denn nur durch die hohe Coulombenergie im angeregten Zustand ist diese Vorbedingung überhaupt erfüllt.

Die Fluoreszenzbanden sind analog zu den "charge-transfer"-Absorptionsbanden und aus dem gleichen Grunde meist völlig diffus. Eine Schwingungsstruktur tritt höchstens bei kristallinen Molekülverbindungen bei -180° auf, weil erst dann die gegenseitige Lage der Komponenten genügend fixiert ist.

In seltenen Fällen, bei tieferen Temperaturen (-190°), wird eine Phosphoreszenz beobachtet, die sich der Fluoreszenz überlagert. Bedingung für das Auftreten einer Phosphoreszenz ist, daß im Komplex ein *Triplet*zustand T existiert, der energetisch *unter* dem niedrigsten *Singulett*zustand E des Komplexes liegt^{29,32,34}. In den bisher bekannten Fällen ist T immer ein *Triplet*zustand des Donators. Im Verlaufe der Phosphoreszenz dissoziieren die Komplexe³⁴.

Die Phosphoreszenz-Abklingzeiten im Komplex sind im Vergleich zu denen der freien Donatoren verringert, das besonders im kristallisierten Zustand.

Die Schwingungen, die mit dem Elektronenübergang $T \rightarrow N$ gekoppelt sind, gehören im Komplex dem gleichen Typus an wie im freiem Kohlenwasserstoff, sind aber im Vergleich zu den korrespondierenden Schwingungen des freien Donators erniedrigt und zwar auch das wieder im kristallisierten Zustand am stärksten^{3,29,32,34}. Die Schwingungsfeinstruktur im Phosphoreszenzspektrum des Donators ist im Komplex weniger ausgeprägt als im freien Donator; das zeigt sich am deutlichsten wiederum bei den Phosphoreszenzspektren der kristallisierten Komplexe.

Die Veränderung der Phosphoreszenzspektren bei der Komplexbildung zeigt, daß eine vollständige Dissoziation der Molekülverbindungen vor der Phosphoreszenzemission nicht erfolgen kann. Dies wird offenbar durch das glasige Lösungsmittel bzw. durch das Kristallgitter verhindert. Ob die

Konfiguration der Molekülverbindung im Augenblick der Emission jedoch noch unverändert der Gleichgewichtskonfiguration im Grundzustand entspricht, läßt sich vorerst nicht entscheiden.

Literaturverzeichnis:

- ¹ W. Brackman. *Rec. trav. chim.*, **68**, 147 (1949)
- ² R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 600 (1950); **74**, 811 (1952); *J. Chem. Phys.*, **19**, 514 (1951); *J. Phys. Chem.*, **56**, 801 (1952)
- ³ G. Briegleb. *Elektronen-Donator-Acceptorkomplexe*, Verlag Springer, Heidelberg (1961)
- ⁴ S. P. McGlynn. *Chem. Revs.*, **58**, 1113 (1958)
- ⁵ L. J. Andrews. *Chem. Revs.*, **54**, 713 (1954)
- ⁶ G. Briegleb u. J. Czekalla. *Angew. Chem.*, **72**, 401 (1960)
- ⁷ G. Briegleb u. J. Czekalla. *Z. Elektrochem.*, **63**, 6 (1959)
- ⁸ K. Nakamoto. *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1739 (1952); *Bull. Chem. Soc. Japan*, **26**, 70 (1953); siehe auch:
R. Tsuchida, M. Kobayashi u. K. Nakamoto. *Nature*, **167**, 726 (1951);
- ⁹ G. Kortüm. *J. chim. phys.*, **49**, 127 (1952);
G. Kortüm u. H. Walz. *Z. Elektrochem.* **57**, 73 (1953); siehe auch:
Y. K. Syrkin u. K. M. Anisimova. *Doklady Akad. Nauk S.S.S.R.*, **59**, 1457 (1948);
C. Reid u. R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3869 (1954);
M. Tsubomura u. S. Nagakura. *J. Chem. Phys.*, **27**, 819 (1957);
S. Nagakura. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 520 (1958);
G. Briegleb u. J. Czekalla. *Z. Elektrochem.*, **58**, 249 (1954); **59**, 184 (1955);
G. Briegleb, J. Czekalla u. G. Reuss¹⁰
- ¹⁰ G. Briegleb, J. Czekalla u. G. Reuss. *Z. physik. Chem. Frankfurt*, im Druck
- ¹¹ J. Czekalla. *Z. Elektrochem.*, **64**, 1221 (1960); *Chimia (Schweiz)*, **15**, 26 (1961);
J. Czekalla u. K. O. Meyer. *Z. physik. Chem. Frankfurt*, **27**, 185 (1961)
- ¹² J. Collin u. L. D'Or. *J. Chem. Phys.*, **23**, 397 (1955); siehe auch:
R. S. Mulliken. *J. Chem. Phys.*, **23**, 397 (1955);
L. D'Or, R. Aleaeters u. J. Collin. *Rec. trav. chim.*, **75**, 862 (1956); vgl. auch:
W. B. Person, R. E. Erickson u. R. E. Buckles. *J. Chem. Phys.*, **27**, 1211 (1957); *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 29 (1960);
E. K. Plyler u. R. S. Mulliken. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 823 (1959)
- ¹³ G. Briegleb u. J. Czekalla. *Z. physik. Chem. Frankfurt*, **24**, 37 (1960)
- ¹⁴ L. E. Orgel. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1352 (1955)
- ¹⁵ C. W. Scherr. *J. Chem. Phys.*, **21**, 1582 (1953);
N. S. Ham u. K. Ruedenberg. *Technical Report 1953/1954*, Part I, S. 97, Laboratory of Molecular Structure and Spectra, Department of Physics, University of Chicago (1954); *J. Chem. Phys.*, **25**, 13 (1956)
- ¹⁶ P. Balk, S. De Bruijn u. G. J. Hoijtink. *Rec. trav. chim.*, **76**, 907 (1957)
- ¹⁷ W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor u. W. P. Weijland. *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3049
- ¹⁸ C. A. Coulson u. G. S. Rushbrooke. *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, **36**, 193 (1940);
J. A. Pople. *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1375 (1953);
G. J. Hoijtink. *Colloq. intern. Calc. Fonction d'Ondes Moléculaires, Paris* (1958), S. 237, C.N.R.S., Paris (1958);
W. P. Weijland. *Thesis*, Universität Amsterdam (1958)
A. D. McLaglan. *Mol. Phys.*, **2**, 271 (1959);
W. I. Aalbersberg, G. J. Hoijtink, E. L. Mackor u. W. P. Weijland, *J. Chem. Soc.*, **1959**, 3055; ferner, siehe:
P. Balk, G. J. Hoijtink u. J. W. H. Schreurs. *Rec. trav. chim.*, **76**, 813 (1957);
G. J. Hoijtink u. W. P. Weijland. *Rec. trav. chim.*, **76**, 836 (1957);
P. Balk, S. De Brunn u. G. J. Hoijtink¹⁸;
G. J. Hoijtink u. P. H. Van Der Meij. *Z. physik. Chem. Frankfurt*, **20**, 1 (1959);
G. J. Hoijtink. *Mol. Phys.*, **2**, 85 (1959);
G. J. Hoijtink u. P. J. Zandstra. *Mol. Phys.*, **3**, 371 (1960)
- ¹⁹ D. F. Evans. *J. Chem. Phys.*, **23**, 1424 (1955)
- ²⁰ L. E. Orgel u. R. S. Mulliken. *Proc. intern. Conf. Coordination Compounds, Amsterdam 1955*, S. 336; *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 4839 (1957);
R. S. Mulliken. *Rec. trav. chim.*, **75**, 845 (1956)

G. BRIEGLEB

- ²¹ J. N. Murrel. *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5037 (1959)
- ²² G. Scheibe. *Chimia (Schweiz)*, **15**, 10 (1961) und dort zitierte ältere Arbeitern
- ²³ K. Watanabe. *J. Chem. Phys.*, **22**, 1564 (1954); **26**, 542 (1957);
K. Watanabe u. J. R. Mottl. *J. Chem. Phys.*, **26**, 1773 (1957)
- ²⁴ R. M. Hedges u. F. A. Matsen. *J. Chem. Phys.*, **28**, 950 (1958)
- ²⁵ R. Foster. *Tetrahedron*, **10**, 96 (1960)
- ²⁶ R. M. Keefer u. L. J. Andrews. *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2164 (1955);
M. Tamres u. S. M. Brandon. *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2134 (1960)
- ²⁷ A. Bier u. J. A. A. Ketelaar. *Rec. trav. chim.*, **73**, 264 (1954)
- ²⁸ C. Reid. *J. Chem. Phys.*, **20**, 1212 (1952);
M. M. Moodie u. C. Reid. *J. Chem. Phys.*, **22**, 252 (1954)
- ²⁹ J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre u. R. Glier. *Z. Elektrochem.*, **61**, 537 (1957)
- ³⁰ J. Czekalla, A. Schmillen u. K. J. Mager. *Z. Elektrochem.*, **61**, 1053 (1957); **63**, 623 (1959)
- ³¹ J. Czekalla, G. Briegleb u. W. Herre. *Z. Elektrochem.*, **63**, 712 (1959)
- ³² J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre u. H. J. Vahlensieck. *Z. Elektrochem.*, **63**, 715 (1959)
- ³³ S. P. McGlynn, J. D. Boggus u. E. Elder. *J. Chem. Phys.*, **32**, 357 (1960)
- ³⁴ S. P. McGlynn u. J. D. Boggus. *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5096 (1958)