

177. Pulsradiolyse organischer Halogenverbindungen I. Nachweis kurzlebiger Charge-Transfer Komplexe mit Chloratomen

von Rolf E. Bühler

Laboratorium für Physikalische Chemie, ETH Zürich

(11. VII. 68)

Summary. In a solution of benzene in carbon tetrachloride a transient absorption in the visible part of the spectrum could be detected. It appears within less than $0.3 \mu\text{s}$ after the irradiation by a high-energy electron pulse, and it can be shown to be due to the charge-transfer complex between the chlorine atoms as electron acceptors and benzene molecules as electron donors. A variety of aromatic hydrocarbons also yield similar absorption bands in the visible. They show a linear correlation between the absorption energy and the ionisation potential of the aromatic molecules, which is typical for charge-transfer complexes. A minimum value for the equilibrium constant of complex formation is given. The equilibrium is almost fully shifted to the complex side. An estimated G value for the charge-transfer complex indicates that the complex is actually part of a main reaction in the radiation-induced mechanism. The decay of the charge-transfer complex is mostly pseudo-first order with a half life of a few microseconds.

1. **Einleitung.** – Die halogenhaltigen Kohlenwasserstoffe sind charakterisiert durch hohe Reaktivität, besonders als Elektronenacceptoren (positive Elektronenaffinität), als Elektronenabfänger («scavenger») und als Energieabfänger («quencher»). Sie wurden deshalb in der Strahlungschemie sehr häufig als selektive Reagenzien mit einer der genannten Eigenschaften verwendet. Leider ist diese Selektivität überschattet durch die Überlagerung verschiedener Effekte, die schwer auseinander zu halten sind. Speziell in der Strahlungschemie, wo eine Vielzahl verschiedenartiger Teilchen am Reaktionsablauf beteiligt ist, bereitet diese Differenzierung Schwierigkeiten. Aus diesem Grunde sind detaillierte Untersuchungen an solchen Verbindungstypen von besonderem Interesse. Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde Tetrachlorkohlenstoff als typischer Vertreter der Halogen-Kohlenwasserstoffe ausgewählt.

Neben der normalen Verwendung als «scavenger» und «quencher» wurde Tetrachlorkohlenstoff verschiedenen strahlungsschemischen Untersuchungen unterworfen, um sein Verhalten unter dem Einfluss ionisierender Strahlung zu klären. So sind beispielsweise Arbeiten bekannt [1] [2] [3], die Angaben über die Ausbeute an abfangbaren Radikalen im reinen Tetrachlorkohlenstoff geben (die G -Werte¹⁾ schwanken zwischen 2, 3 und 19), oder Arbeiten mit Angaben über die Produkt-Zusammensetzung ($G(\text{Cl}_2) \cong G(\text{C}_2\text{Cl}_6) \cong 0,8$) [4], die im wesentlichen auf Radikalreaktionen mit Chloratomen und CCl_3 -Radikalen zurückgeführt wurden. Es sind Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit aromatischen [5] [1] und gesättigten Kohlenwasserstoffen [6] untersucht worden. Diese wurden zum Teil mit Energieübertragungen von höher angeregten Zuständen des aromatischen Kohlenwasserstoffes auf CCl_4 interpretiert [7]. Arbeiten mit Substanzen im kristallinen Zustand [8] und im Glaszustand [9] verweisen auf eine eventuelle Bedeutung von ionischen Teilchen in diesen Zuständen.

¹⁾ G -Wert = Anzahl Teilchen pro 100 eV absorbiertener Energie.

In der vorliegenden Arbeit wurden Mischungen von Tetrachlorkohlenstoff mit verschiedenen aromatischen Kohlenwasserstoffen untersucht, wobei vorwiegend Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel diente. Es wird gezeigt, dass Charge-Transfer Komplexe (Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe) mit Chloratomen am Reaktionsgeschehen teilnehmen und auf Grund ihrer Ausbeute als wesentliche Reaktionspartner zu betrachten sind. Bisher war nur über die Existenz von radikalischen Charge-Transfer Komplexen mit Jodatomen [10] [11] [12] und mit Bromatomen [13] [14] berichtet worden. Über einen spektroskopischen Nachweis von Chloratom-Komplexen war bisher nichts bekannt.

2. Experimentelles. – 2.1. *Apparatur.* Die pulsradiolytischen Experimente wurden auf dem Linearbeschleuniger für Elektronen (4 MeV) der ASSOCIATED ELECTRICAL INDUSTRIES 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 [15]. Das Prinzip ist in Fig. 1 wiedergegeben. Der Linearbeschleuniger kann in Form eines einzelnen Elektronenpulses hoher Stromstärke (ca. 100 mA) von 0,3 bis 2 μ s Länge eine Dosis ionisierender Strahlung von einigen krad an Flüssigkeiten abgeben. Die durch die Bestrahlung entstehenden kurzlebigen Teilchen werden mit kinetischer Spektroskopie im ultravioletten, sichtbaren und nahen infraroten Wellenlängenbereich nachgewiesen.

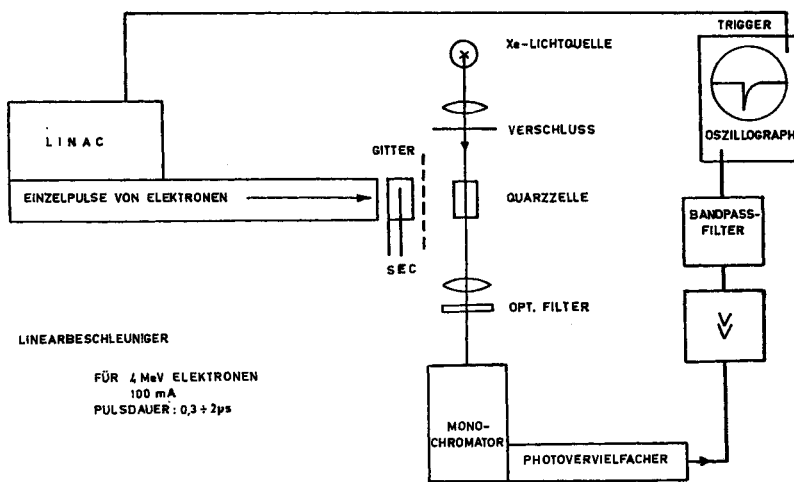


Fig. 1. Pulsradiolysen-Apparatur (Prinzipschema)

LINAC = «linear accelerator»

SEC = Kammer für Sekundäremission von Elektronen als Strahlmonitor

Das optische System besteht der Reihe nach aus einer 250-W-Xenon-Lampe, Quarzlinen mit wählbaren UV.-Filtern zur Unterdrückung von unerwünschter Photochemie, einer Quarz-Zelle, deren optische Länge 16,0 mm beträgt und eine Dosisinhomogenität von $\pm 10\%$ über den Lichtbündelquerschnitt zulässt, ferner aus einem System von planaren und sphärischen Spiegeln, einem Monochromator von BAUSCH & LOMB, Typ «High Intensity» mit zusätzlichen selektiven optischen Filtern zur Unterdrückung von Streulicht und einem Photovervielfacher (EMI 9558 Q mit S-20 Kathode für UV. und sichtbares Licht, und EMI 9684 mit S-1 Kathode für Licht im nahen Infrarot). Das elektrische Signal wurde auf einem durch den primären Elektronenpuls ge-

triggerten Oszillographen (Tektronix Typ 585 mit einer Bandbreite von 85 MHz) registriert. Die zeitliche Auflösung bei optimaler Einstellung beträgt ca. $0,3 \mu\text{s}$. Sie entspricht der Endflanke des Elektronenpulses. In den meisten Untersuchungen wurde mit einer spektroskopischen Auflösung von 10 nm gearbeitet.

Das Spektrum zu einer beliebigen Zeit nach dem Elektronenpuls wurde punktweise aus vielen Einzelmessungen auf verschiedenen Wellenlängen zusammengetragen. Nach jedem Puls wurde die Zelle neu gefüllt. Alle in dieser Arbeit wiedergegebenen Spektren wurden am Pulsende aufgenommen, umfassen also alle Teilchen die rascher als in ca. $2 \mu\text{s}$ (Pulsdauer) gebildet werden und deren Lebenszeit länger ist als ca. $0,3 \mu\text{s}$ (Pulsendflanke).

2.2. Substanzen. Alle verwendeten Lösungsmittel wurden gereinigt: Tetrachlorkohlenstoff (Fluka für UV.-Spektr.), Chloroform und Methylenchlorid (FLUKA *puriss.*) und Bromtrichlormethan (FLUKA *purum*) wurden je der Reihe nach mit konzentrierter Schwefelsäure bis farblos ausgeschüttelt, mit gesättigter Sodalösung und destilliertem Wasser neutral gewaschen, hierauf über Calciumchlorid oder Sikkon getrocknet, dekantiert und über Molekelsieb A5 unter Feuchtheitsausschluss destilliert (Trennleistung von ca. 2 theoretischen Böden). Auf gleiche Art wurden Benzol, Chlorbenzol und Brombenzol (alle FLUKA *puriss.*) und Hexachloracetone (FLUKA *pract.*) gereinigt, wobei die ersten drei Lösungsmittel mit einer PODBIELNIAK-Kolonne höherer Trennleistung (ca. 60 theoretische Böden) destilliert wurden. Hexachloracetone und Brombenzol wurden im Vakuum destilliert. Alle gereinigten Lösungsmittel wurden vor ihrer Verwendung mit Gas-Chromatographie auf eventuelle Verunreinigungen geprüft.

Substanzen, die in einer Konzentration von höher als ca. 10^{-2}M benützt wurden, erfuhren ebenfalls eine zusätzliche Reinigung: Tetrabrommethan (FLUKA *purum*) wurde umkristallisiert und anschliessend sublimiert, Phenol (FLUKA *puriss.*) über P_2O_5 getrocknet.

Alle anderen Substanzen, deren Konzentration höchstens 10^{-2}M erreichten, wurden in der reinsten käuflichen Form direkt verwendet: Anthracen, Cyclohexen, *o*-Dichlorbenzol, Dioxan, Pyren, Toluol, Triäthylamin und *o*-Xylol (FLUKA *puriss.*); Biphenyl, *t*-Butylbenzol, Chlorcyclohexan, Cumol und Naphtalin (FLUKA *purum*); Anilin (BDH *analar*); 1-Methylnaphtalin (FLUKA *pract.* > 95%). Naphtacen (FLUKA *pract.*) wurde vorgängig durch Sublimation gereinigt.

2.3. Messmethoden. Für die Aufnahme eines vollen Spektrums wurden im Mittel ca. 300 ml Lösung verbraucht. Zur Herstellung dieser Mengen wurde das vorgereinigte Lösungsmittel im Vakuum auf Molekelsieb A5 destilliert, mindestens 3 Std. zur Trocknung darauf belassen und anschliessend, immer noch im Vakuum, in einen Spezialkolben destilliert, darin entweder unter Abbruchverschluss abgeschmolzen oder unter Argon-Atmosphäre mit Schliffkappen und Teflonfoliendichtung verschlossen. In dieser Form wurde der Transport vom Labor in Zürich zum Labor in England durchgeführt. Im zweiten Fall wurde kurz vor den Experimenten durch Durchströmlassen von Argon für mindestens $\frac{3}{4}$ Std. nochmals entgast. Die zu lösenden Substanzen wurden im Falle eines Festkörpers im voraus eingewogen; bei Flüssigkeiten wurde durch diese in einem Kölbchen für kurze Zeit Argon geblasen, die gelöste Luft damit im wesentlichen verdrängt, anschliessend die bestimmte Menge Flüssigkeit mit einer Spritze entnommen und dem vorbereiteten und entgasten Lösungsmittel durch einen seitlichen Ansatz kurz vor der Messung eingespritzt. Nach jedem Elektronenpuls wurde das Zellvolumen von ca. 1 ml durch Fernbedienung mit der gleichen Lösung gespült und neu gefüllt.

2.4. Dosimetrie. Zur absoluten Dosimetrie wurde das für hohe Dosisintensitäten abgewandelte FRICKE-Dosimeter nach THOMAS & HART [16] verwendet; eine zusätzliche Messkammer für Sekundärelektronen-Emission als Elektronenstrahl-Monitor ermöglichte die relative Korrektur der Einzelpulsdosen.

3. Resultate²⁾. – **3.1. Spektren in Tetrachlorkohlenstoff-Benzol-Mischungen.** Bei Bestrahlung verschiedener Konzentrationen von Benzol in Tetrachlorkohlenstoff mit Pulsen von ca. 6 krad Einzeldosis werden am Ende der Elektronenpulse Spektren registriert, die zwei charakteristische Absorptionsbereiche aufweisen: eine sehr breitbandige, eher schwache Absorption im Sichtbaren mit einem Maximum bei 490 nm

²⁾ Einige der Resultate wurden bereits mitgeteilt [17] [18] [19].

und eine Ultraviolett-Bandenstruktur, die nicht aufgelöst erscheint (Fig. 2). Die Bande im Sichtbaren wird bei Bestrahlung der reinen Komponenten nicht erhalten (Fig. 2), und die optische Dichte des fraglichen Teilchens im Bandenmaximum durchläuft bei Variation der Konzentration über den ganzen Mischbereich ein Maximum, das auf die Tetrachlorkohlenstoff-Seite verschoben ist (Fig. 3). Bandenform und Bandenmaximum bleiben über den ganzen Mischbereich konstant. Die Bande ist einheitlich, das heisst sie ist im wesentlichen nur *einem* Teilchen zuzuschreiben, da die Zerfallskonstante 1. Ordnung, innerhalb der Fehlergrenze, über die ganze Bande konstant ist. Sie ist in Tab. 1 für verschiedene Wellenlängen in relativem Maßstab wiedergegeben.

Die Lebenszeit dieses Teilchens beträgt nur wenige Mikrosekunden. Die zugehörige Bildungsreaktion konnte mit der zur Verfügung stehenden Zeitkonstante auch bei stark reduzierter Einzelpuls-Dosis und reduzierter Benzolkonzentration nicht erfasst werden. Die Bildung des Teilchens erfolgt also wesentlich rascher als $0,1 \mu\text{s}$. Die Absorption erscheint in nicht-entgaster Lösung praktisch unverändert.

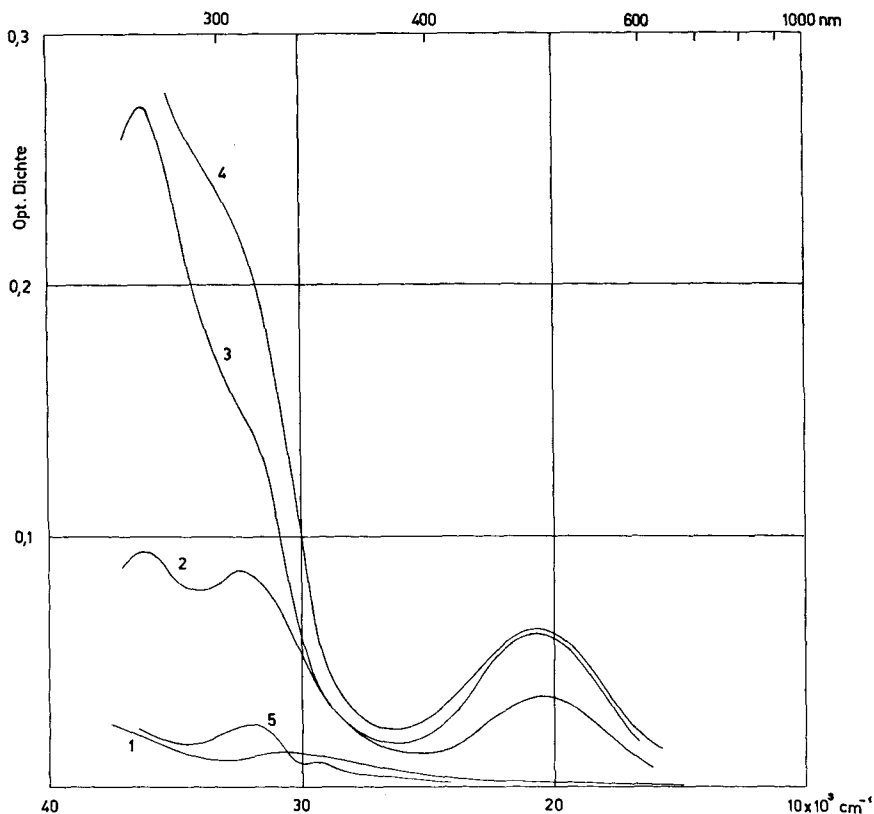
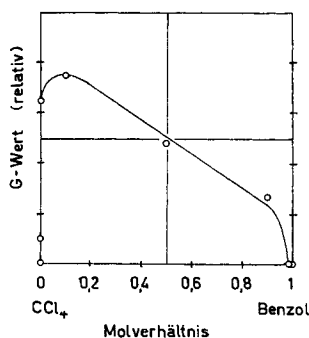


Fig. 2. Absorptionsspektren am Pulsende für verschiedene Konzentrationen von Benzol in Tetrachlorkohlenstoff

1: Tetrachlorkohlenstoff allein; 2: $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ Benzol in CCl_4 ; 3: 10^{-2} M Benzol in CCl_4 ; 4: 3 M Benzol in CCl_4 ; 5: Benzol allein

Tabelle 1. *Einheitlichkeit der Absorptionsbande in $1,1 \cdot 10^{-2} M$ Benzol in CCl_4 ($\lambda_{max} = 490 \text{ nm}$)*

Wellenlänge (nm)	Reaktionskonstante 1. Ordnung (relative Werte)	Wellenlänge (nm)	Reaktionskonstante 1. Ordnung (relative Werte)
430	0,84	505	0,83
460	0,80	520	0,81
475	0,83	550	0,84
490	0,85	580	0,86

Fig. 3. *Relative Ausbeute an Charge-Transfer-Komplexen über den gesamten Mischbereich von Tetrachlorkohlenstoff bis Benzol*

3.2. *Variation der gelösten Komponente.* Die Lage der Absorptionsbande ist von der gelösten Komponente abhängig. In Tab. 2 sind die Absorptionsmaxima für eine Reihe verschiedener aromatischer Kohlenwasserstoffe in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung wiedergegeben. Es ist in der Tabelle eine gewisse Parallelität mit den Ionisationspotentialen der Aromaten ersichtlich. Phenol und Anilin zeigen keine solche Absorptio-

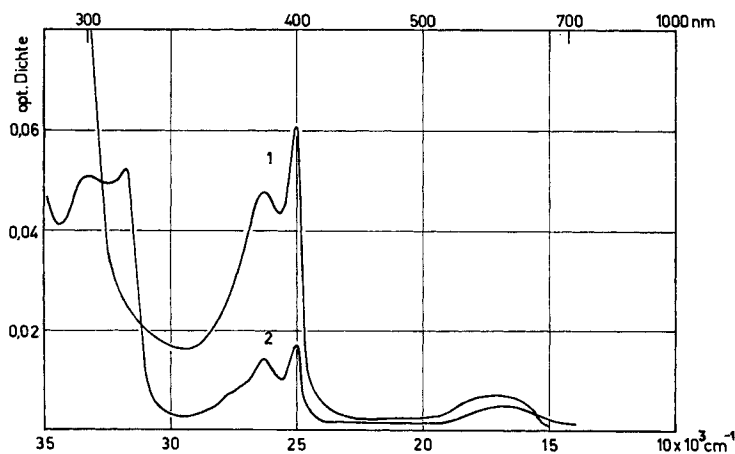
Fig. 4. *Absorptionsspektrum am Pulsende für $10^{-2} M$ Phenol in Tetrachlorkohlenstoff (Kurve 1), verglichen mit dem bekannten Spektrum des Phenoxyl-Radikals (Kurve 2, in beliebigem Maßstab aus [20])*

Tabelle 2. Zusammenstellung der Messdaten

Nr. in Fig. 7	Elektronendonator	Konzentration (M)	Ionisationspotentiale Photo-IP (eV)	Elektronen-Impakt-IP (eV)	Anzahl Messungen	Absorptionsbande λ_{max} (nm)	E_{max} (eV)	Halbwerts- breite (± 10 nm)
1	<i>o</i> -Dichlorbenzol	$0,9 \cdot 10^{-2}$	9,06 [21]	9,64 [22]	1	485 ± 5	2,56	40
2	<i>t</i> -Butylbenzol	$0,9 \cdot 10^{-2}$	8,68 [24]	9,35 [21]	1	480 ± 20	2,58	40
3	Benzol	10^{-2}	9,25 [21]	9,56 [22]	5	490 ± 5	2,53	75
4	Cumol	10^{-2}	8,69 [21]	9,13 [21]	1	480 ± 10	2,58	50
5	Chlorbenzol	10^{-2}	9,07 [21]	9,60 [22]	1	490 ± 5	2,53	70
6	Brombenzol	10^{-2}	8,98 [21]	9,52 [22]	1	510 ± 10	2,43	80
7	Toluol	$4 \cdot 10^{-3}$	8,82 [21]	9,18 [22]	5	475 ± 5	2,61	50
8	<i>o</i> -Xylol	10^{-2}	8,56 [21]	9,04 [22]	2	505 ± 10	2,46	75
9	Biphenyl	10^{-2}	8,31 [25]	8,30 [26]	3	540 ± 10	2,30	40
10	Naphtalin	$5 \cdot 10^{-3}$	8,12 [21]	8,26 [21]	2	540 ± 10	2,30	35
11	1-Methylnaphtalin	10^{-2}	7,96 [21]	-	3	550 ± 15	2,26	-
12	Anthracen	$3 \cdot 10^{-2}$	7,38 [21]	7,55 [21]	2	605 ± 10	2,05	20
13	Naphtacen	$8 \cdot 10^{-4}$	6,88 [21]	6,95 [27]	2	620 ± 20	2,0	50

nen im Sichtbaren. Für Phenol entsteht statt dessen am Pulsende das Spektrum von Fig. 4, das durch Vergleich [20] sogleich als dasjenige des Phenoxyl-Radikals identifiziert werden kann. Für Anilin erscheint ein Spektrum, das eher unbestimmt an dasjenige des Anilino-Radikals erinnert. Auch für Chlorcyclohexan, Cyclohexen, Dioxan, Triäthylamin und Pyren, gelöst in Tetrachlorkohlenstoff, entsteht keine kurzlebige Absorption im sichtbaren Wellenlängenbereich.

3.3. Andere Lösungsmittel. Wird Benzol in Chloroform oder Methylenchlorid gelöst, so entstehen die gleichen Spektren wie im Tetrachlorkohlenstoff, jedoch in dieser Reihenfolge schwächer auftretend. Fig. 5 zeigt die Spektren kurzlebiger Teilchen in bromhaltigen Halogenmethanen. Für Bromtrichlormethan muss die Konzentration von Benzol sehr hoch gewählt werden (grösser als 1M) damit das typische Spektrum entsteht, allerdings mit verschobenem Maximum bei ca. 540 nm. Eine analoge Absorption resultiert mit einer Lösung von 20 mol-% Bromoform in Benzol als Lösungsmittel ($\lambda_{\max} = 540$ nm).

Hexachloracetone als Lösungsmittel gibt bereits allein eine analoge breitbandige Absorption bei 460 nm. Mit zunehmender Benzol-Konzentration verschiebt sich die Absorption nach 490 nm, der normalen Lage für Benzol in Tetrachlorkohlenstoff (Fig. 6). Biphenyl gelöst in Hexachloracetone ergibt über erhöhtem Untergrund wieder die gleiche Bande wie in der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung.

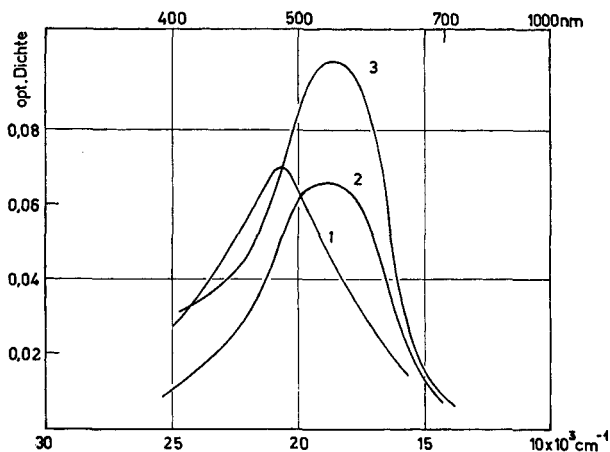


Fig. 5. Absorptionsspektren am Pulsende für Benzol in Bromkohlenwasserstoff-Lösungen
1: 3M Benzol in Tetrachlorkohlenstoff (zum Vergleich); 2: 58 mol-% Benzol mit 42 mol-% Bromtrichlormethan; 3: 20 mol-% Bromoform mit 80 mol-% Benzol

3.4. Reine Lösungsmittel. Tetrachlorkohlenstoff, Chloroform und Methylenchlorid allein geben im sichtbaren Wellenlängenbereich keine vergleichbaren Absorptionen. Wenn auch das Spektrum am Pulsende für Tetrachlorkohlenstoff nicht ganz leer ist (Fig. 2), so ist es doch in seiner Intensität in keiner Weise vergleichbar mit den breiten Banden um 490 nm. Hexachloracetone unterscheidet sich in dieser Beziehung wesentlich vom Tetrachlorkohlenstoff (siehe Spektrum in Fig. 6).

3.5. Die Ultraviolett-Absorptionsbanden. Praktisch alle untersuchten Systeme zeigen relativ starke Absorptionen im Ultraviolett (z. B. Fig. 2 und 4). Die dort absorbie-

renden Teilchen sind etwas langlebiger (im Falle von Tetrachlorkohlenstoff-Benzol typisch ca. 5–50 μ s je nach Konzentration). Es ist bekannt [28] [29], dass Additionsradikale in dieser Gegend absorbieren. Die Absorption für die eventuell vorkommenden Chlorcyclohexadienyl-Radikale wurde in wässriger Lösung bei 318 nm [28] gefunden. Die Überlagerung mehrerer Banden in fast allen Spektren macht eine Zuordnung schwer³⁾.

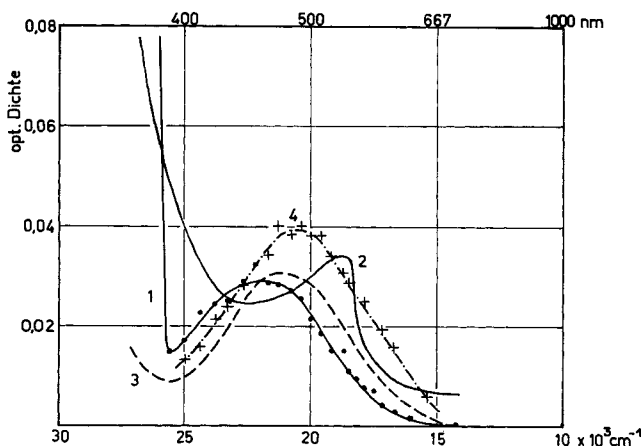


Fig. 6. Absorptionsspektren am Pulsende für Lösungen in Hexachloracetone

1: Hexachloracetone allein; 2: $5 \cdot 10^{-3}$ M Biphenyl in Hexachloracetone; 3: 10^{-2} M Benzol in Hexachloracetone; 4: 1 M Benzol in Hexachloracetone

4. Diskussion. – 4.1. *Zuordnung der kurzlebigen Absorption im Sichtbaren.* Werden die Resultate aus Tab. 2 nach Fig. 7 aufgetragen, das heisst die Absorptionsenergie gegen das Ionisationspotential des Aromaten, so wird eines der wohl bekannten Hauptmerkmale für Charge-Transfer-Komplexe gefunden [25] [30]. Hier übernimmt der aromatische Kohlenwasserstoff die Rolle des Elektronen-Donators. Auf Grund theoretischer Überlegungen [25] [31] sollte die in Fig. 7 dargestellte Abhängigkeit der folgenden Gleichung für $(h\nu)_{\text{charge transfer}}$ folgen:

$$(h\nu)_{ct} = I - C_1 + \frac{C_2}{I - C_1} \quad (\text{A})$$

I ist das Ionisationspotential des Elektronen-Donators. C_1 und C_2 sind in erster Näherung Konstanten, wobei C_1 u. a. bestimmt wird durch die Elektronen-Affinität E_A des Elektronenacceptors, durch die bei der Bildung des Komplexes frei werdende COULOMB'sche Energie und durch die VAN DER WAALS Energie. Im Bereich der zugänglichen Ionisationspotentiale (zwischen ca. 7 und 11 eV) erweist sich Gleichung (A) als praktisch linear, so dass die für Fig. 7 zugrunde gelegte Gleichung folgt:

$$(h\nu)_{ct} = \alpha \cdot I + \beta \quad (\text{B})$$

³⁾ Auch die markante Absorptionsbande in reinem Tetrachlorkohlenstoff bei 330 nm konnte noch nicht eindeutig identifiziert werden [17] (siehe Kurve 5 in Fig. 2). Die diesbezüglichen Arbeiten sind noch nicht abgeschlossen.

Gleichung (B) ist empirisch und stimmt für die meisten molekularen Charge-Transfer Komplexe. Ausnahmen sind bekannt [31]. Für Iodatom-Komplexe wurde von GOVER & PORTER [10] eine analoge lineare Abhängigkeit gefunden. Die Streuung der Daten ist in allen Fällen relativ gross. Einerseits liegt die Ursache in der Schwierigkeit, genügend genaue Ionisationspotentiale auszuwählen; andererseits kann sich die Struktur der Komplexe von Donator zu Donator ändern, womit die Grössen C_1 und C_2 der Gleichung (A) nicht unbedingt konstante Grössen sein müssen.

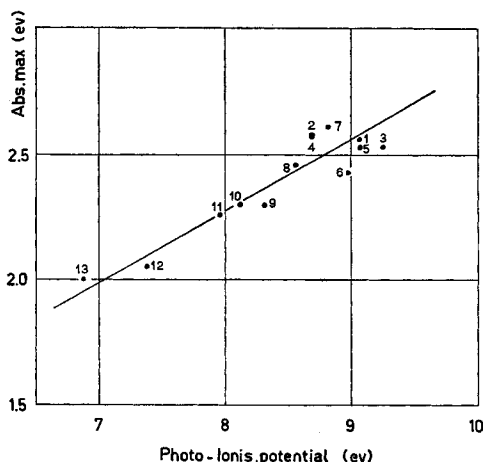


Fig. 7. Die Abhängigkeit der Absorptionsenergie von der Ionisierungsenergie der Donatormolekel (Die Messdaten sind in Tab. 2 aufgeführt.)

Für die Darstellung in Fig. 7 wurden die Photo-Ionisationspotentiale (adiabatisch) aus der Tab. 2 verwendet und die mittlere Regression bezüglich beider Koordinatenachsen bestimmt. Dasselbe wurde für die in Tab. 2 zusammengestellten Ionisationspotentiale aus Elektronen-Impakt-Messungen (vertikale Ionisationspotentiale) berechnet. Für die Steigung nach Gleichung (B) wurden die Werte

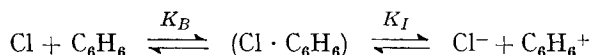
$$\begin{aligned}\alpha &= 0,29 \pm 0,03 && \text{(Photo-IP),} \\ \alpha &= 0,24 \pm 0,03 && \text{(Elektronen-Impakt IP)}\end{aligned}$$

gefunden. Die Abweichung der beiden Werte ist nicht signifikant. Überraschend ist jedoch der tiefe Wert, der entscheidend abweicht von den meisten sonst bekannten Werten, die zwischen ca. 1,0 und 0,8 variieren.

Als allen Komplexen gemeinsamer Elektronenacceptor tritt das Chloratom auf. Die Radiolyse von reinem Tetrachlorkohlenstoff erzeugt im wesentlichen Radikale, das heisst Cl-Atome ($E_A = 3,61$ eV) [32], CCl_3 ($E_A = 1,43$ eV) [33] und CCl_2 . Freie Ionen sind nach HUMMEL, ALLEN & WATSON [34] nur mit einem G-Wert von 0,068 vorhanden, und angeregte Zustände mit einer Lebenszeit von mehr als Mikrosekunden und mit obigen Eigenschaften dürften in Tetrachlorkohlenstoff-Lösung kaum zu erwarten sein. Demgegenüber wird der G-Wert für Chloratome mit 2,34 angegeben [2]. Auf Grund der Endprodukte, Chlor und Hexachloräthan, die beide in gleicher Ausbeute entstehen [4], darf angenommen werden, dass auch der G-Wert für CCl_3 -

Radikale von vergleichbarer Grössenordnung ist. Die Ausbeute von CCl_3 -Radikalen ist kleiner⁴⁾. Die Tatsache, dass einer Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Chlorbenzol einerseits und reines Chlorbenzol andererseits bei Bestrahlung die gleiche Kurzzeit-Absorptionsbande bei 490 nm ergeben, schliesst die nur im Tetrachlorkohlenstoff als Teilchen auftretenden CCl_3 - und CCl_2 -Radikale im wesentlichen aus. Experimente mit 58 mol-% Benzol in Bromtrichlormethan (Fig. 5) zeigen, dass die dabei entstehenden kurzlebigen Spektren im Sichtbaren nicht mit denen der Tetrachlorkohlenstoff-Lösung übereinstimmen, sondern vielmehr mit denjenigen der Mischung von Bromoform und Benzol⁵⁾. Wäre CCl_3 verantwortlich für die Absorption, so müsste im Bromtrichlormethan ebenfalls die Absorption bei 490 nm entstehen. Die gefundene Absorption bei 540 nm entspricht aber dem Charge-Transfer-Komplex der Bromatome mit Benzol [14]. Die CCl_3 -Radikale sind damit nicht verantwortlich für die Bildung der Charge-Transfer Absorption im Sichtbaren. Dies überrascht insofern, als die Elektronenaffinität von CCl_3 ebenfalls gross ist ($E_A = 1,43$ eV [33]). Es ist bekannt, dass CCl_3 -Radikale im allgemeinen langsam reagieren. Die Rekombination von CCl_3 hat eine Reaktionskonstante von $5,0 \times 10^7$ l/mol. s und die Addition an Cyclohexen verläuft mit $k = 2,56 \times 10^2$ l/mol. s [36]. Ferner zeigen relative Messungen von KOORMAN [37], dass die Reaktion von CCl_3 mit Benzol wesentlich langsamer abläuft als die Reaktion mit einer ganzen Reihe verschiedener Substanzen mit Doppelbindungen. Die Trichlormethyl-Radikale verschwinden also nicht rascher, als dass ein Komplex noch gebildet und nachgewiesen werden könnte. Nach Bestrahlung einer Tetrachlorkohlenstoff-Lösung von Benzol wird neben Hexachloräthan auch Benzotrichlorid nachgewiesen, ein Beweis dafür, dass eine Addition an den Benzolring stattfindet, aber offenbar ohne Ausbildung eines eigentlichen Charge-Transfer-Komplexes als Zwischenzustand.

4.2. *Gleichgewichte des Charge-Transfer-Komplexes.* Je nach Lösungsmittel und Bedingungen kann der Charge-Transfer-Komplex im Gleichgewicht stehen, einerseits mit seinen neutralen freien Komponenten, andererseits mit den entsprechenden freien Ionen:



Für stabile, molekulare Charge-Transfer-Komplexe sind solche Gleichgewichte untersucht worden. Im vorliegenden Fall sind solche Untersuchungen wegen der Kurzlebigkeit wesentlich erschwert. Wenn angenommen wird, dass das Bildungs-Gleichgewicht sich wesentlich rascher einstellt als die Lebenszeit des Komplexes beträgt, so kann die Gleichgewichtskonstante nach der Methode von BENESI-HILDEBRAND [30] [38] bestimmt werden. Hierzu muss die Donatorkonzentration wesentlich

⁴⁾ Im Gegensatz zu Arbeiten mit Kobalt-Quellen-Bestrahlung [4], bei denen nur Chlor und Hexachloräthan bei Bestrahlung von reinem Tetrachlorkohlenstoff nachgewiesen wurden, finden wir bei Bestrahlung mit hoher Dosisintensität (ca. 10^9 rad/s und 10^{13} rad/s, das heisst mit Linearbeschleuniger bzw. Febetron 705) nicht zu vernachlässigende Mengen von Tetrachloräthylen [35].

⁵⁾ Die in einer früheren Arbeit [17] erwähnte Vermutung, dass das Bromatom von Bromtrichlormethan als Vorläufer zur beobachteten Absorption ausser Betracht falle, erwies sich als nicht richtig, da die Bromatome eine sehr hohe Reaktivität gegen Bromtrichlormethan selbst zeigen. Die Komplexbildungsreaktion kann deshalb erst bei hoher Benzolkonzentration konkurrieren.

grösser sein als die Acceptorkonzentration. Wie weiter unten diskutiert wird, beträgt die Chloratom-Konzentration ca. 10^{-5} M , und damit dürfen nur Messungen berücksichtigt werden, für die die Benzolkonzentration nahe bei 10^{-3} M oder höher liegt. Nach Gleichung (C) ergibt sich die Gleichgewichtskonstante K_B aus dem Verhältnis von Ordinatenabschnitt und Steigung der Geraden nach Fig. 8.

$$\frac{l \cdot (A_0)}{d} = \frac{1}{\varepsilon} + \frac{1}{\varepsilon \cdot K} \frac{1}{(D_0)} \quad (\text{C})$$

(A_0) = Konzentration des Acceptors (hier Chloratome) vor der Komplexbildung

(D_0) = Konzentration des Donators (hier Benzol) vor der Komplexbildung

l = Zellenlänge

ε = Extinktionskoeffizient des Komplexes

d = Optische Dichte

Da bei Konstanthaltung der Strahlungs-Dosis die Chlorausbeute ebenfalls annähert als konstant angenommen werden kann, genügt das Auftragen des Reziprokwertes der optischen Dichte gegen den Reziprokwert der Benzolkonzentration⁶⁾. Die Gleichgewichtskonstante K_B ergibt sich aus Fig. 8 zu $K_B = 1900 \text{ l/mol}$. Sollte entgegen unserer Annahme das Gleichgewicht innerhalb der Pulsdauer noch nicht voll ausgebildet worden sein oder sollte vom gebildeten Komplex ein Teil bereits wieder zerfallen sein, so würde dies bedeuten, dass die Komplexkonzentration zu klein ausfällt, und damit $K_{eff} > K_{gemessen}$. Unter Berücksichtigung der relativ grossen Fehlergrenze in der Messung der optischen Dichte ergibt sich $K_B > 1000 \text{ l/mol}$. Das Gleichgewicht hat damit ein eindeutiges Schwergewicht auf der Komplexseite. Die Rückreaktion darf in guter Näherung vernachlässigt werden.

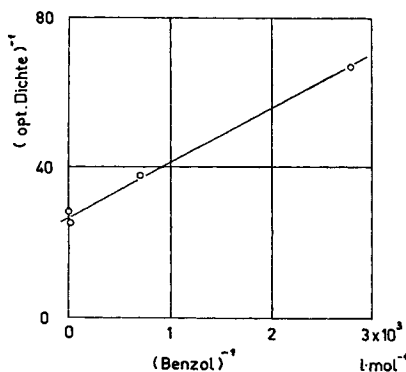


Fig. 8. BENESI-HILDEBRAND-Darstellung [38] zur Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Komplexbildungsreaktion (Gleichung C)

Zur Ausbildung des Gleichgewichtes mit den freien Ionen ist ein Lösungsmittel hoher Dielektrizitätskonstante nötig, damit die fehlende Energie durch die Solvation der freien Ionen aufgebracht werden kann. In molekularen Charge-Transfer-

⁶⁾ Für höhere Benzolkonzentration als $0,1 \text{ M}$ wurde eine Korrektur auf Grund des verschiedenen Bremsvermögens der beiden Komponenten für Elektronen («stopping power») vorgenommen, damit die Veränderung in der Acceptorkonzentration berücksichtigt ist.

Komplexen konnten freie Ionen nachgewiesen werden, sofern die Dielektrizitätskonstante mindestens den Wert 7 erreichte [39]. Die Auswahl an Lösungsmitteln möglichst hoher Dielektrizitätskonstante, die bei Bestrahlung Chloratome liefern und gleichzeitig gegenüber diesen Chloratomen möglichst kleine Reaktivität zeigen, ist leider sehr klein. Zwei Systeme wurden getestet: a) reines *o*-Dichlorbenzol ($DK = 9,9$) und b) Hexachloraceton-Lösung von Benzol und Biphenyl⁷⁾. In keinem dieser Fälle konnten freie Ionen spektroskopisch nachgewiesen werden. Es ist möglich, dass die Dielektrizitätskonstante der Lösungsmittel noch nicht ausreicht, oder dass das Gleichgewicht sich während der kurzen Lebenszeit des Komplexes nicht auszubilden vermag.

4.3. *Ausbeute an Charge-Transfer-Komplexen.* In Tab. 3 sind die optischen Dichten, die am Ende der Strahlenpulse gemessen werden, für verschiedene Bedingungen wiedergegeben. Die Extinktionskoeffizienten der Komplexe sind noch unbekannt und lassen sich erst sauber bestimmen, wenn eine höhere zeitliche Auflösung zur Verfügung steht, wenn also die Dauer des Strahlenpulses wesentlich kürzer ist als die Lebensdauer des Komplexes⁸⁾. Einige der bisher bekannten Extinktionskoeffizienten für Charge-Transfer-Komplexe mit Halogenatomen sind:

(J ... Benzol)	in Benzol	$\epsilon = 1600$	[10]
(Br ... Benzol)	in Benzol	$\epsilon = 1600$	[13]
(Br ... Brombenzol)	in Brombenzol	$\epsilon = 3-4000$	[14]

Unter Annahme, dass auf Grund dieser Werte auch für Chloratom-Komplexe keine wesentlich anderen Extinktionskoeffizienten zu erwarten sind, wurden die G_{1600} -Werte (100 eV-Ausbeuten) für ϵ -Werte von 1600 berechnet und in Tab. 3 zusammengestellt. Die wirklichen G -Werte können um einen Faktor von ca. 2 abweichen. Auf jeden Fall ist ersichtlich, dass die G -Werte von gleicher Grössenordnung sind wie $G(\text{Chloratom}) = 2,34$ in reinem Tetrachlorkohlenstoff [2]. Auch ist unverkennbar, dass

Tabelle 3. *Lebenszeit und relative Ausbeute an Charge-Transfer-Komplexen*

Strahlungsdosis (rad)	Halbwertszeit $\tau_{1/2}(\mu s)$ ^{b)} Konzentration ^{a)}			Optische Dichte ^{c)} Konzentration ^{a)}			G_{1600} (ct-Komplex) ^{d)} Konzentration ^{a)}		
	$2 \cdot 10^{-4} M$	$10^{-2} M$	$3 M$	$2 \cdot 10^{-4} M$	$10^{-2} M$	$3 M$	$2 \cdot 10^{-4} M$	$10^{-2} M$	$3 M$
6000	1	4	—	0,028	0,050	0,065	1,1	2,0	2,5
1000	2	14	13	0,007	0,012	0,015	1,6	2,8	3,5
210	—	24	—	0,0011	0,0017	—	1,2	1,9	—
relativ: $\pm 4\%$	$\pm 10\%$, mind. $\pm 1 \mu s$			$\pm 10\%$			relativ: $\pm 10\%$		
absolut: $\pm 10\%$							absolut: siehe Text		

a) Konzentration von Benzol in Tetrachlorkohlenstoff

b) Halbwertszeit bezogen auf Reaktion 1. Ordnung

c) Optische Dichte gemessen am Ende des Elektronenpulses

d) G -Wert für den Charge-Transfer-Komplex unter Annahme von $\epsilon = 1600$

⁷⁾ Ein Vergleich von Hexachloraceton mit Aceton ($DK = 20,7$), von Acetaldehyd ($DK = 21,8$) mit Trichloracetaldehyd ($DK = 4,9$) und von Essigsäure ($DK = 6,15$) mit Trichloressigsäure ($DK = 4,6$) lässt erwarten, dass die Dielektrizitätskonstante für Hexachloraceton entscheidend kleiner ist als 20,7.

⁸⁾ Eine Apparatur mit einer Auflösung von ca. 50 ns ist gegenwärtig im Bau.

die Komplexe einen wesentlichen Anteil am Reaktionsablauf haben, dass es sich hier nicht um Zwischenzustände unbedeutender Nebenreaktionen handelt.

Die Tatsache, dass die Chloratome mit einer Reihe von nicht-aromatischen Elektronendonatoren (Dioxan, Chlorcyclohexan, Cyclohexen, Triäthylamin) keine Charge-Transfer-Komplexe bilden, dürfte im wesentlichen auf die Reaktivität des Chloratoms gegenüber diesen Donatoren zurückzuführen sein, zum Beispiel durch sehr rasche Addition an eine Doppelbindung oder durch Abstraktion von Wasserstoffatomen. Aus dem gleichen Grunde nimmt die Konzentration der Charge-Transfer-Komplexe mit zunehmendem Wasserstoffgehalt der Lösungsmittel ($\text{CCl}_4\text{--CHCl}_3\text{--CH}_2\text{Cl}_2$) ab [18].

4.4. *Bemerkungen zum Zerfall und zur Struktur des Charge-Transfer Komplexes.* Die Zerfallsreaktion ist primär 1. Ordnung mit einer anfänglichen kleinen Überlagerung von Anteilen 2. Ordnung. Erst bei kleinen Strahlungs Dosen (weniger als ca. 500 rad) und damit bei kleiner Komplexkonzentration ist die Zerfallsreaktion von reiner 1. Ordnung oder Pseudo-1. Ordnung (Fig. 5 in [17]). Die Halbwertszeiten des Zerfalls (bezüglich 1. Ordnung) sind in Tab. 3 für verschiedene Bedingungen angegeben. Die Zerfallszeit nimmt zu mit zunehmender Benzolkonzentration und mit abnehmender Chloratom-Konzentration (bzw. Strahlungsdosis). Dieses Verhalten könnte wenigstens teilweise durch die folgenden Überlegungen erklärt werden:

1. Die Verkürzung der Halbwertszeit mit zunehmender Strahlungsdosis kann die Ursache im zunehmenden Anteil von Reaktionen 2. Ordnung haben. Dies würde die Veränderung der Lebenszeiten in den Kolonnen der Tab. 3 erklären.

2. Die Reaktionskonstante des Zerfalls, beziehungsweise die Halbwertszeit des Zerfalls kann sich entscheidend ändern, falls die Komplexstruktur wechselt. Dies wäre möglich, wenn bei Variation der Benzolkonzentration die Anteile an isomeren Komplexen oder die Struktur von Kontakt-Charge-Transfer-Komplexen sich ändern⁹⁾. In letzterem Falle würde die Struktur des Komplexes von der Zahl der verfügbaren nächsten Nachbarmolekeln des Donators abhängig.

Obschon die Chloraddition an den Benzolring die wahrscheinlichste Zerfallsreaktion des Komplexes darstellt, kann kein Aufbau der Chlorcyclohexadienyl-Radikale (bei 318 nm absorbierend) nachgewiesen werden. Vermutlich wird die Aufbaureaktion überschattet durch rasch zerfallende Teilchen, die im selben Wellenlängenbereich absorbieren. Im Falle von Toluol müsste auf Grund der wahrscheinlichsten Abstraktionsreaktion das Benzylradikal entstehen; dessen Absorptionsbanden bei 316 und 305 nm [28] konnten aber nicht nachgewiesen werden. Daraus wäre zu schliessen, dass die Wasserstoffabstraktion durch Chloratome höchstens sekundäre Bedeutung hat.

Dank. An erster Stelle danke ich den Herren Dr. M. EBERT und Dr. J. P. KEENE und der Arbeitsgruppe für Strahlungsschemie am PATERSON Laboratory des CHRISTIE HOSPITAL AND HOLT RADIUM INSTITUTE, Manchester GB, die uns die Pulsradiolysenapparatur grosszügig zur Verfügung stellten und selbst an den Experimenten mithalfen. Auch verdanke ich stimulierende Diskussionen mit Dr. M. EBERT und Dr. E. J. LAND. Ferner danke ich Herrn J.-M. BOSSY für seine Mithilfe bei den Vorbereitungen und der Durchführung verschiedener Experimente. Herrn Prof. Dr. Hs. H. GÜNTHARD danke ich für die Unterstützung des Projektes.

⁹⁾ Für J_2 -Komplexe wird angenommen, dass die Charge-Transfer-Komplex-Absorption zusammengesetzt ist aus $1/4$ Anteil molekularen und $3/4$ Anteil Kontakt-Charge-Transfer-Komplexen [40].

Die vorliegende Arbeit wurde durch finanzielle Mittel des SCHWEIZERISCHEN NATIONALFONDS ZUR FÖRDERUNG DER WISSENSCHAFTLICHEN FORSCHUNG ermöglicht, wofür der Schreibende herzlich dankt.

LITERATURVERZEICHNIS

- [1] M. MAGAT, L. BOUBY, A. CHAPIRO & N. GISLON, *Z. Elektrochem.* **62**, 307 (1958).
- [2] E. COLLINSON, F. S. DANTON & H. GILLIS, *J. phys. Chemistry* **65**, 695 (1961).
- [3] S. CIBOROWSKI, N. COLEBOURNE, E. COLLINSON & F. S. DANTON, *Trans. Farad. Soc.* **57**, 1123 (1961).
- [4] F. P. ABRAMSON, B. M. BUCKHOLD & R. F. FIRESTONE, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 2285 (1962).
- [5] W. VAN DUSEN JR. & W. H. HAMILL, *J. Amer. chem. Soc.* **84**, 3648 (1962).
- [6] A. HENGLEIN, E. HECKEL, Y. OJIMA & G. MEISSNER, *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* **67**, 988 (1963).
- [7] G. KALLMANN-OSTER & H. P. KALLMANN, *Nature* **194**, 1033 (1962).
- [8] T. SHIDA & W. H. HAMILL, *J. chem. Physics* **44**, 2369, 2375 (1966).
- [9] J. P. GUARINO & W. H. HAMILL, *J. Amer. chem. Soc.* **86**, 777 (1964); J. P. MITTAL & W. H. HAMILL, *ibid.* **89**, 5749 (1967).
- [10] T. A. GOVER & G. PORTER, *Proc. Roy. Soc. A* **262**, 476 (1961).
- [11] M. EBERT, J. P. KEENE, E. J. LAND & A. J. SWALLOW, *Proc. Roy. Soc. A* **287**, 1 (1965); S. J. RAND & R. L. STRONG, *J. Amer. chem. Soc.* **82**, 5 (1960); R. L. STRONG, S. J. RAND & J. A. BRITT, *ibid.* **82**, 5053 (1960); J. K. THOMAS, *J. phys. Chemistry* **71**, 1919 (1967).
- [12] D. TIMM, *Acta chem. scand.* **20**, 2219 (1966).
- [13] J. S. BARTLETT, Dissertation, Rensselaer Polytechnic Institute, 1962.
- [14] J. M. BOSSY & R. E. BÜHLER, unveröffentlicht.
- [15] J. P. KEENE, *J. sci. Instr.* **41**, 493 (1964).
- [16] J. K. THOMAS & E. J. HART, *Radiation Res.* **17**, 408 (1962).
- [17] R. E. BÜHLER, T. GÄUMANN & M. EBERT, *Proc. Sympos. Pulse Radiolysis*, p. 279, Academic Press, London-New York, 1965.
- [18] R. E. BÜHLER & M. EBERT, *Nature* **214**, 1220 (1967).
- [19] R. E. BÜHLER, Mitteilung an der Sommersversammlung der Schweiz. Chem. Ges., Oktober 1966.
- [20] E. J. LAND, G. PORTER & E. STRACHAN, *Trans. Farad. Soc.* **57**, 1885 (1961).
- [21] V. I. VEDENEYEV, L. V. GURVICH, V. N. KONDRAT'YEV, V. A. MEDVEDEV & YE. L. FRANKEVICH, «Bond Energies, Ionisation Potentials and Electron Affinities», E. Arnold, London 1966.
- [22] G. F. CRABLE & G. L. KEARNS, *J. phys. Chemistry* **66**, 436 (1962).
- [23] F. H. FIELD & J. L. FRANKLIN, «Electron Impact Phenomena», Acad. Press 1957.
- [24] D. W. TURNER, *Adv. phys. org. Chemistry* **4**, 31 (1966).
- [25] G. BRIEGLEB, «Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe», Springer-Verlag, Berlin-Wien 1961.
- [26] N. S. HUSH & J. A. POPLER, *Trans. Farad. Soc.* **51**, 600 (1959).
- [27] M. E. WACKS, *J. chem. Physics* **41**, 1661 (1964).
- [28] L. M. DORFMAN, J. A. TAUB & R. E. BÜHLER, *J. chem. Physics* **36**, 3051 (1962).
- [29] L. M. DORFMAN, R. E. BÜHLER & J. A. TAUB, *J. chem. Physics* **36**, 549 (1962).
- [30] L. J. ANDREWS & R. M. KEEFER, «Molecular Complexes in Organic Chemistry», Holden-Day Inc., San Francisco 1964.
- [31] R. S. MULLIKEN & W. B. PERSON, *Rev. phys. Chemistry* **13**, 107 (1962).
- [32] B. L. MOISEWITSCH, *Adv. atom. molec. Physics* **1**, 61 (1965).
- [33] A. F. GAINER, J. KAY & F. M. PAGE, *Trans. Farad. Soc.* **62**, 874 (1966).
- [34] A. HUMMEL, A. O. ALLEN & F. H. WATSON JR., *J. chem. Physics* **44**, 3431 (1966).
- [35] R. E. BÜHLER, unveröffentlicht.
- [36] H. W. MELVILLE, J. C. ROBB & R. C. TUTTON, *Discuss. Farad. Soc.* **14**, 150 (1953).
- [37] E. C. KOOYMAN, *Discuss. Farad. Soc.* **10**, 163 (1951).
- [38] H. A. BENESI & J. H. HILDEBRAND, *J. Amer. chem. Soc.* **71**, 2703 (1949).
- [39] W. LIPTAY, G. BRIEGLEB & K. SCHINDLER, *Ber. Bunsenges. physik. Chemie* **66**, 331 (1962).
- [40] L. E. ORGEL & R. S. MULLIKEN, *J. Amer. chem. Soc.* **79**, 4839 (1957); siehe auch [30] Seite 29.