

Elektronenüberführung durch Lichtabsorption und -emission in Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

Von Prof. Dr. G. BRIEGLEB und Dr. J. CZEKALLA^{1,2)}

Institut für Physikalische Chemie der Universität Würzburg

Von den energetischen Voraussetzungen einer Ionenbildung durch direkten Elektronenübergang von einem organischen Elektronendonator-Molekül D auf ein organisches Elektronenacceptor-Molekül A ausgehend, wird die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie in Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen (EDA-Komplexen) erläutert. Sodann werden die Elektronen-Absorptionsspektren und die Emissions-(Fluoreszenz- und Phosphoreszenz-)Spektren von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen an Hand vorwiegend eigener experimenteller Untersuchungen der letzten Jahre im Zusammenhang besprochen und theoretisch erklärt. Dabei werden Zusammenhänge zwischen dem optischen Verhalten und den energetischen Zustandsgrößen der Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe und der Ionisierungsenergie bzw. der Elektronenaffinität der D- und A-Komponente diskutiert.

A. Allgemeine Betrachtungen

1. Ionenbildung durch einfachen Elektronenübergang
 2. Elektronenüberführung durch Lichtabsorption; intermolekulare Mesomerie
- Elektronenspektren von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen
1. Absorptionsspektren
 - a) Polarisation der Elektronenüberführungs-Absorption
 - b) Spektrale Lage und Ionisierungsenergie der Donator-Komponente; Doppelbanden

- c) Spektrale Lage und Elektronenaffinität der Acceptor-Komponente
 - d) Spektrale Lage und Komplexbildungsenergie
 - e) Halbwertsbreite der Banden
 - f) Intensität der Banden
 - g) Beeinflussung der Komponentenabsorption durch die Komplexbildung
- Emissionsspektren
- a) Fluoreszenz
 - b) Phosphoreszenz

C. Schlußbemerkungen

A. Allgemeine Betrachtungen

1. Ionenbildung durch einfachen Elektronenübergang

Ionenbildung durch einfachen Elektronenübergang ist in der anorganischen Chemie ein ebenso häufiger wie glatt verlaufender Vorgang. In der organischen Chemie dagegen ist ein solcher Ionenbildungsvorgang nur in einigen äußerst seltenen Fällen zu verwirklichen. Den Grund für dieses unterschiedliche Verhalten zeigen energetische Betrachtungen (vgl. Abb. 1):

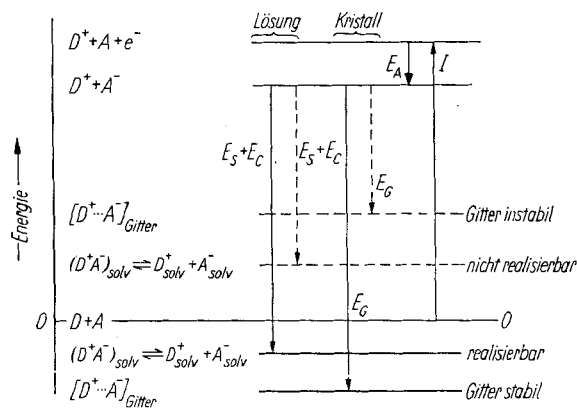


Abb. 1. Energieniveau-Schema einer Ionenbildung durch Elektronenübergang

Eine Ionenbildung durch Elektronenübergang von einem Kation-Bildner (Elektronen-Donator D) zu einem Anion-Bildner (Elektronen-Acceptor A) ist nur möglich, wenn die

Donator	I (eV)
Benzol ⁵⁾	9,24
Naphthalin ⁵⁾	8,12
Anthracen ⁶⁾	7,4
Tetracen ⁶⁾	7,0
Toluol ⁵⁾	8,82
Mesitylen ⁵⁾	8,39
Durol ⁸⁾	8,3
Hexamethylbenzol ⁹⁾	7,95
Anilin ⁵⁾	7,70
Dimethylanilin ⁶⁾	7,3
Tetramethyl-p-phenylendiamin ⁶⁾	6,5
Pyridin ⁵⁾	9,23
Trimethylamin ⁵⁾	7,82
Kalium ⁶⁾	4,34
Natrium ⁶⁾	5,14
Kupfer ⁸⁾	7,72
Acceptor	E _A (eV)
Jod (J ₂) ⁷⁾	0,8
Tetracyan-äthylen ⁷⁾	(1,6)
Chloranil ⁷⁾	1,35
Trinitrobenzol ⁷⁾	0,6
Maleinsäure-anhydrid ⁷⁾	(0,5)
Chlor-Atom ^{8,9)}	3,8
Jod-Atom ^{8,9)}	3,15
Sauerstoff-Atom ^{8,9)}	2,3
OH-Radikal ^{8,9)}	2,1

Tabelle 1. Ionisierungsenergien und Elektronenaffinitäten organischer Donator- und Acceptor-Moleküle und anorganischer Kation- und Anion-Bildner

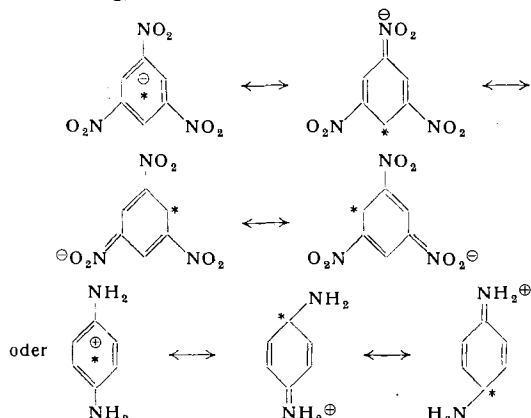
- ¹⁾ Untersuchungen über Elektronenüberführungs-Spektren und die zwischenmolekulare Bindung durch intermolekulare Mesomerie XVI, XV. Mitteilung: G. Briegleb u. J. Czekała, Z. physik. Chem. N. F., im Druck.
- ²⁾ Diese Arbeit soll einen Überblick über den heutigen Stand dieses Gebiets geben. Auf die historische Entwicklung kann dabei nicht näher eingegangen werden. Diesbezügliche Zitate und Bemerkungen finden sich in vielen der zitierten Originalarbeiten in den Übersichtsartikeln³⁾ sowie in der Monographie⁴⁾.
- ³⁾ L. J. Andrews, Chem. Reviews 54, 713 [1954]; S. P. McGlynn, Chem. Reviews 58, 1113 [1958].
- ⁴⁾ G. Briegleb: Elektronen-Donator-Akzeptor-Komplexe. Verlag Springer, Berlin-Göttingen-Heidelberg, im Druck.

- ⁶⁾ K. Watanabe, J. chem. Physics 26, 542 [1957].
⁷⁾ G. Briegleb u. J. Czekała, Z. Elektrochem. 63, 6 [1959].
⁸⁾ Diese Arbeit, Abschnitt B. 1c; dort Näheres über die Genauigkeit der Werte.
⁹⁾ Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen, Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg, 6. Aufl. 1950, Band I, 1.
¹⁰⁾ H. O. Pritchard, Chem. Reviews 52, 529 [1953].

Energiedifferenz aus Ionisierungsenergie I und Elektronenaffinität E_A überkompensiert werden kann: durch die Gitterenergie E_G (bei kristallinen Verbindungen), durch die Solvatationsenergie E_S der beiden gebildeten Ionen (in Lösungen hoher Dielektrizitätskonstante DK) bzw. durch die Ionenpaar-Bildungsenergie (Coulomb-Energie E_C einschließlich der Solvatationsenergie dieses gebildeten Ionenpaares, in Lösungen mittlerer und kleinerer DK). Andernfalls, wenn $(I - E_A)$ größer als E_G bzw. $(E_S + E_C)$ ist, wird der Ionenbildungsvorgang so endotherm, daß er nicht mehr in nennenswertem Umfang stattfinden kann. Abb. 1 zeigt diese Energiebilanz für die vier möglichen Fälle.

Das verschiedenartige Verhalten der anorganischen Kation- und Anion-Bildner (in den einfachsten Fällen Atome) und der organischen Elektronen-Donatoren und -Acceptoren beruht in der unterschiedlichen Größe aller für einen Elektronenübergang maßgebenden Energiebeträge, die bei den anorganischen Systemen durchweg günstiger liegen als bei den organischen: Die Ionisierungsenergien vieler Atome sind wesentlich kleiner als die Ionisierungsenergien der meisten organischen Moleküle; die Elektronenaffinitäten der typischen anorganischen Anion-Bildner sind dagegen wesentlich größer als die der organischen Elektronen-Acceptoren. Einige Beispiele zeigt Tabelle 1 (s. S. 401).

Die Kleinheit der anorganischen Ionen bedingt sowohl eine große Ionenpaar-Bildungsenergie als auch eine große Solvatationsenergie in polaren Lösungsmitteln. Die durch Elektronenübergang entstandenen organischen Radikalionen sind dagegen wesentlich größer, außerdem sind sie mesomeriefähig, z. B.:



Die positive bzw. negative Ladung verteilt sich infolgedessen über größere Molekülbereiche. Beides bewirkt, daß sowohl die Coulombsche Anziehung in Ionenpaaren als auch die Solvatationsenergie der freien und der in Ionenpaaren gebundenen Radikalionen in polaren Lösungsmitteln kleiner als bei den kugelsymmetrischen anorganischen Ionen sind.

Jedoch ist die Mesomeriestabilisierung der Ionen Ursache für die im Vergleich zu anderen organischen Molekülen relativ geringen Ionisierungsenergien bzw. relativ hohen Elektronenaffinitäten typischer organischer Donator- bzw. Acceptor-Moleküle.

Ferner ist für das Zustandekommen von Radikal-Ionen durch Elektronenübergang sogar notwendig, daß der interionare Abstand relativ groß bleibt, da andernfalls quantenmechanische Austauschkräfte erster Ordnung eine kovalente semipolare Bindung bewirken.

Wegen der sehr kleinen Ionisierungsenergien der Alkalimetalle ist eine Ionenbildung in gemischt anorganisch-organischen Systemen gelegentlich noch möglich. Man kennt z. B. Trinitrobenzol-Natrium¹⁰⁾, Chloranil-Natrium¹¹⁾ und sogar, in solvatisierenden Lösungsmitteln wie Dioxan

¹⁰⁾ T. L. Chu, G. E. Pake, D. E. Paul, J. Townsend u. S. J. Weissman, J. phys. Chem. 57, 504 [1953].

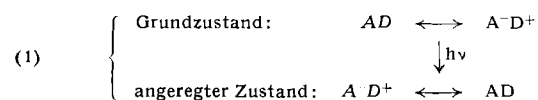
¹¹⁾ H. Kainer u. A. Überle, Chem. Ber. 88, 1147 [1955].

oder Tetrahydrofuran, z. B. Naphthalin-Natrium¹²⁾, obwohl die Elektronenaffinität der aromatischen Kohlenwasserstoffe meist unter 1 eV liegt¹³⁾.

Von den in Tabelle 1 aufgeführten Elektronen-Donatoren und -Acceptoren hat das Tetramethyl-p-phenyldiamin die kleinste Ionisierungsenergie und Chloranil eine relativ hohe Elektronenaffinität. Es ist daher verständlich, daß Komplexe aus Tetrahalogen-chinonen und Tetramethyl-p-phenyldiamin sowohl im kristallisierten Zustand als auch in Lösungsmitteln genügend hoher Dielektrizitätskonstante ionischen Charakter haben^{11, 14-17)}. Auch bei Tetracyanäthylen-Tetramethyl-p-phenyldiamin ist in polaren Lösungsmitteln eine Ionenbildung durch direkten Elektronenübergang nachweisbar¹⁸⁾. In allen anderen Fällen ist die resultierende Ionenbildungsenergie positiv und damit keine direkte Ionenbildung möglich.

2. Elektronenüberführung durch Lichtabsorption; intermolekulare Mesomerie

Häufig kann die zur Ionenpaar-Bildung fehlende Energie von einem absorbierten Lichtquant geliefert werden. Das bedeutet, daß eine solche Elektronen-Donator-Acceptor-Kombination erst im angeregten Zustand ein Ionenpaar ist; man kann daher von einer Elektronenüberführung durch Lichtabsorption sprechen. Eine exakte Beschreibung solcher Systeme, die wir im folgenden als Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexe im engeren Sinn bezeichnen wollen, erfordert allerdings die Annahme, daß weder der Grundzustand völlig unpolar noch der angeregte Zustand völlig polar ist^{19, 20)}. Man muß also eine zwischenmolekulare Mesomerie zwischen der unpolaren Form A-D und der polaren Form $A^{\ominus} D^{\oplus}$ annehmen, die dann im Grundzustand weitgehend zugunsten von A-D, im angeregten Zustand zugunsten von $A^{\ominus} D^{\oplus}$ liegt:



Eine exakte quantenmechanische Beschreibung dieses Sachverhalts²⁰⁾ kann von folgendem Ansatz ausgehen: Bezeichnet man die zu AD gehörende Wellenfunktion mit ψ_0 , die zu $A^{\ominus} D^{\oplus}$ gehörende mit ψ_1 , so kann man die Wellenfunktion der Komplexe durch eine Linearkombination dieser beiden Funktionen beschreiben, wenn man die Koeffizienten entsprechend wählt:

$$(2) \quad \begin{array}{ll} \text{Grundzustand (normal state):} & \psi_N = a\psi_0 + b\psi_1 \\ \text{angeregter Zustand (excited state):} & \psi_E = a^*\psi_1 - b^*\psi_0 \end{array}$$

Die vier Koeffizienten a, b, a^*, b^* lassen sich durch Dipolmoment-Messungen experimentell bestimmen (s. u.).

Das Energieschema einer Ionenbildung nach Abb. 1 ist für Donator-Acceptor-Komplexe naturgemäß zu modifizieren (Abb. 2). Die gesamte, experimentell bestimmbare Bindungsenergie im Grundzustand, ΔH , setzt sich aus zwei Anteilen zusammen: der klassischen Bindungsenergie W_0 (die in erster Linie von Dipol-Dipol- und Dipol-Polarisationskräften herrührt) und der Resonanzenergie R_N (bedingt durch die Anteiligkeit der polaren Form an der Eigenfunktion des Grundzustandes). Ebenso wird die Ionenpaar-Bildungsenergie (Coulomb-Energie E_C)

¹²⁾ S. z. B. G. J. Hotjink u. P. H. Van der Meij, Z. physik. Chem. N. F. 20, 1 [1959].

¹³⁾ R. M. Hedges u. F. A. Matsen, J. chem. Physics 28, 950 [1958].

¹⁴⁾ H. Kainer, D. Bijl u. A. C. Rose-Innes, Naturwissenschaften 41, 303 [1954].

¹⁵⁾ H. Kainer u. W. Otting, Chem. Ber. 88, 1921 [1955].

¹⁶⁾ D. Bijl, H. Kainer u. A. C. Rose-Innes, J. chem. Physics 30, 765 [1959].

¹⁷⁾ H. M. Buck, J. H. Lupinski u. L. J. Oosterhoff, Molecular Physics 1, 196 [1958].

¹⁸⁾ G. Briegleb u. K. Schindler, unveröffentl.

¹⁹⁾ N. Brackman, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 68, 147 [1949].

²⁰⁾ R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 74, 811 [1952].

doch sind im allgemeinen K_{II} und K_{III} viel kleiner als K_I , so daß Ionenpaare oder freie Ionen nur in seltenen Fällen in nennenswerter Konzentration nachweisbar sind. Übergänge sind zu erwarten, doch fehlt es hier an systematischen Leitfähigkeitsmessungen. Die relative Größe von K_I , K_{II} und K_{III} hängt weitgehend vom Lösungsmittel ab. Bei Erhöhung der Dielektrizitätskonstante (DK) des Lösungsmittels wird K_I verringert und K_{II} und K_{III} werden erhöht. Jedoch fällt in den meisten bisher untersuchten Fällen die Abnahme von K_I stärker als die Vergrößerung von K_{II} und K_{III} ins Gewicht, so daß es in Lösungsmitteln höherer DK nicht zu einer Ionenbildung kommt, sondern die Komplexe zerfallen zunehmend in ihre Komponenten. Nur bei den Molekülverbindungen des Tetramethyl-p-phenylendiamins mit Halogenchinonen und Tetracyanäthylen ist eine Verschiebung des Gleichgewichts (I) zugunsten einer Ionenbildung mit steigender DK des Lösungsmittels beobachtet worden^{11, 18}).

Aus den Koeffizienten der Eigenfunktionen lassen sich bei Kenntnis der Ionisierungsenergie des Donatormoleküls, der Bildungswärme und der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ des Komplexes u. a. die einzelnen Energiegrößen W_0 und R_N berechnen²⁸) (Tabelle 3). Die Vernachlässigung

Molekül-Verbindung	ΔH [kcal/Mol]	W_0 [kcal/Mol]	R_N [kcal/Mol]	$\gamma = \frac{R_N}{\Delta H}$
Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol .	-4,7	-2,5	-2,2	0,47
Trinitrobenzol-Stilben .	-3,8	-1,8	-2,0	0,53
Trinitrobenzol-Naphthalin	-4,3	-2,5	-1,8	0,42
Trinitrobenzol-Durol .	-4,0	-2,65	-1,35	0,34
Chloranil-Hexamethylbenzol .	-5,35	-3,4	-1,95	0,36

Tabelle 3. Aufteilung der gesamten Bindungsenergie ΔH in einen klassischen Anteil W_0 und einen Resonanzanteil R_N ^{28, 29})

Die Werte weichen von den in²⁸) berechneten etwas ab, da wir sie unter Zugrundelegung verbesserter $h\nu_{CT}$ - und ΔH -Werte neu berechnet haben

von μ_{ind} läßt auch hier keine sehr genauen Zahlenangaben zu (R_N wird systematisch etwas zu hoch berechnet), doch zeigt sich deutlich, daß der Anteil der Resonanzenergie an der Gesamtbindungsenergie trotz der Kleinheit der Koeffizienten b erheblich sein kann.

B. Die Elektronenspektren von Elektronen-Donator-Acceptor-Komplexen

1. Absorptionsspektren

In Abb. 3 sind einige typische Elektronenüberführungs-(CT)-Banden aufgetragen. Ihre Lage ($\tilde{\nu}_{CT}$ bzw. $h\nu_{CT}$), ihre Höhe (ϵ_{max}) sowie ihre Form (Breite, ein oder zwei Maxima) ist z. T. erheblich von der Konstitution der Komponenten abhängig.

a) Polarisierung der Elektronenüberführungs-Absorption

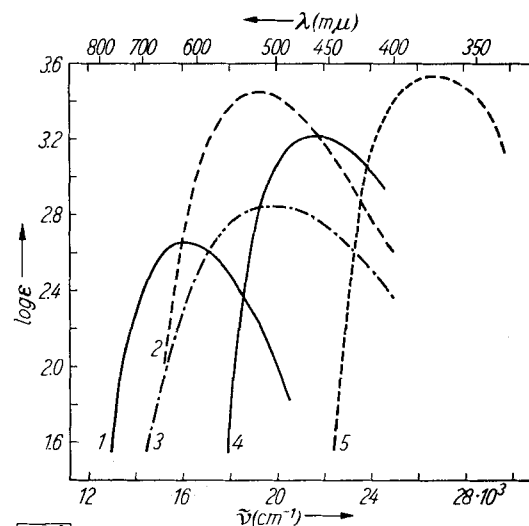
Bei Molekülverbindungen mit Parallel-Lagerung der Molekülebenen erfolgt die zwischenmolekulare Elektronenüberführung senkrecht zu den Ringebenen (in z-Richtung). Damit liegen auch das Mesomeriemoment und das Übergangsmoment der *charge-transfer*-Banden in dieser Richtung, und in orientierten Molekülen (z. B. im Kristall) muß die Lichtabsorption, d. h. der Extinktionskoeffizient, dann

²⁸) G. Briegleb u. J. Czekalla, Z. Elektrochem. 58, 249 [1954].

²⁹) J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre u. R. Glier, Z. Elektrochem. 61, 537 [1957].

³⁴) J. Czekalla, G. Briegleb u. W. Herre, Z. Elektrochem. 63, 712 [1959].

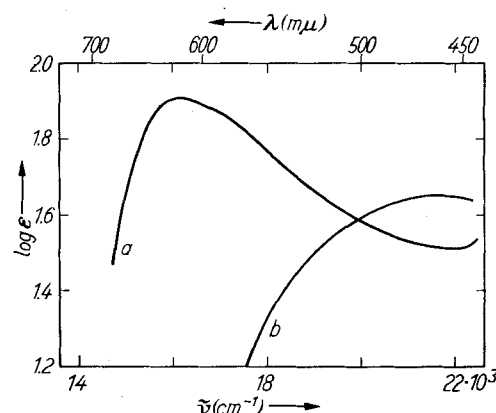
am größten sein, wenn der elektrische Vektor des einfallenden linear polarisierten Lichts parallel zur z-Richtung schwingt. Dies ließ sich experimentell durch Messung des



[A 9.3]

Abb. 3. Elektronenüberführungs-Banden (CT-Banden) organischer Donator-Acceptor-Komplexe. 1 = Chloranil-Anthracen (20 °C)²⁹); 2 = Chloranil-Hexamethylbenzol (20 °C)²⁸); 3 = Chinon-Dimethylanilin (20 °C)²⁸); 4 = Trinitrobenzol-Anthracen (-180 °C)⁴⁹); 5 = Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol (-180 °C)⁴⁹)

Dichroismus an orientierten Einkristallen bestätigen³⁵); ein Beispiel zeigt Abb. 4. Dieses Ergebnis ist eine der stärksten Stützen der Deutung der charakteristischen Banden der Donator-Acceptor-Komplexe als *charge-transfer*-Banden.



[A 9.4]

Abb. 4. Absorptionsspektrum eines Einkristalls von Chloranil-Hexamethylbenzol in polarisiertem Licht (nach Nakamoto³⁵)).

a = Lichtvektor parallel zur kristallographischen a-Achse, d. h. fast parallel zur molekularen z-Achse
b = Lichtvektor parallel zur kristallographischen b-Achse, d. h. fast senkrecht zur molekularen z-Achse

b) Spektrale Lage und Ionisierungsenergie der Donator-Komponente, Doppelbanden

Aus dem Energieschema (Abb. 2) ist ohne weiteres verständlich, daß die $h\nu_{CT}$ -Energie (*charge transfer* = CT) zur Übertragung eines Elektrons von D nach A für Molekül-Komplexe des gleichen Acceptors mit verschiedenen Donatoren von der Ionisierungsenergie des Donators abhängig sein muß. Unter der Voraussetzung gleicher Konfiguration der Molekül-Komplexe gilt näherungsweise⁶)

$$(4) \quad h\nu_{CT} = I - C_1 + \frac{C_2}{I - C_1}$$

I = Ionisierungsenergie der Donator-Komponente

C_1 = empirisch zu ermittelnde Konstante

C_2 = aus den Mesomeriemomenten berechenbare Konstante.

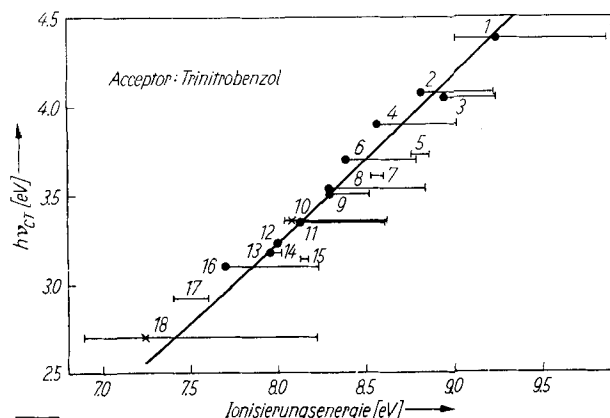
³⁵) K. Nakamoto, J. Amer. chem. Soc. 74, 1739 [1952]; Bull. chem. soc. Japan 26, 70 [1953].

C_1 und C_2 sind bei gleichem Acceptor praktisch unabhängig von der Donator-Komponente. Die neuesten Werte dieser Konstanten⁶⁾ enthält Tabelle 4.

Acceptor	C_1 [eV]	C_2 [(eV) ²]
Trinitrobenzol ..	5,00	0,70
Chloranil	5,70	0,44
Jod	5,20	1,5

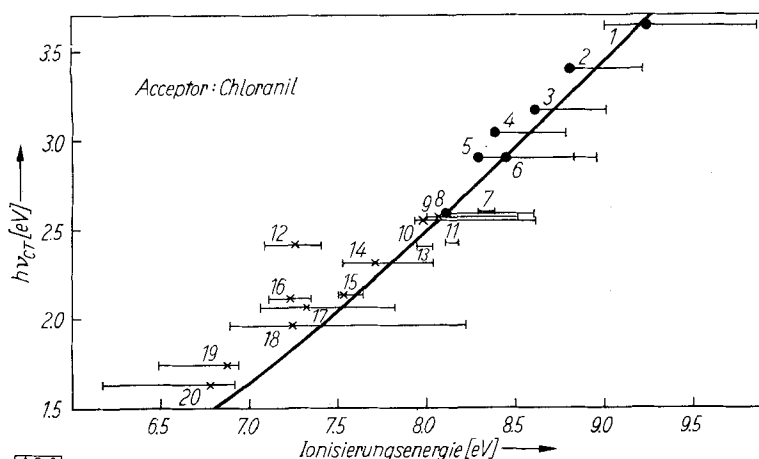
Tabelle 4. Konstanten der Gl. (4)⁶⁾

In den Abb. 5 bis 7 sind die bisher gemessenen Daten für Komplexe des Trinitrobenzols, Chloranils und Jods dargestellt.



[A 9.5]

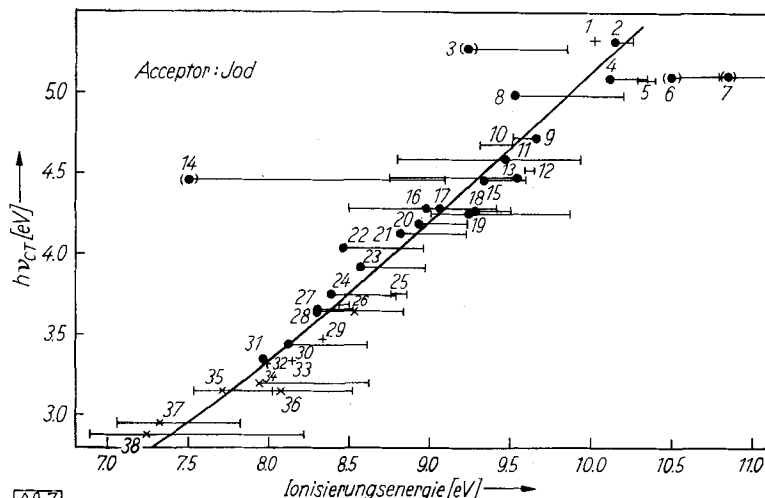
Abb. 5. Abhängigkeit der Anregungsenergie $h\nu_{CT}$ von der Ionisierungsenergie der Donator-Komponente für Komplexe des Trinitrobenzols. 1 = Benzol – 2 = Toluol – 3 = Cyclohexen – 4 = m-Xylol – 5 = Styrol – 6 = Mesitylen – 7 = Durol – 8 = Diphenyl – 9 = Tetramethyl-äthylen – 10 = Phenanthren – 11 = Naphthalin – 12 = 2-Methylnaphthalin – 13 = 1-Methylnaphthalin – 14 = Stilben – 15 = Hexamethylbenzol – 16 = Anilin – 17 = p-Toluidin – 18 = Anthracen



[A 9.6]

Abb. 6. Abhängigkeit der Anregungsenergie $h\nu_{CT}$ von der Ionisierungsenergie der Donator-Komponente für Komplexe des Chloranils⁶⁾. 1 = Benzol – 2 = Toluol – 3 = m-Xylol – 4 = Mesitylen – 5 = Diphenyl – 6 = p-Xylol – 7 = Pentamethylbenzol – 8 = Naphthalin – 9 = Triphenyl – 10 = Phenanthren – 11 = Hexamethylbenzol – 12 = 1.2.5.6-Dibenzanthracen – 13 = Stilben – 14 = Chrysen – 15 = Coronen – 16 = 1.2-Benzanthracen – 17 = Pyren – 18 = Anthracen – 19 = Perylen – 20 = Tetracen

Die ausgezogenen Kurven sind nach Gl. (4) berechnet, die waag-rechten Striche geben die Fehlerbreiten der Literaturdaten der Ionisierungsenergien. Die zuverlässigsten experimentellen Werte für I^0 sind als Punkte eingezeichnet, berechnete Werte¹⁸⁾ als Kreuze; diese liegen bis auf einige Ausnahmen gut um die nach Gl. (4) berechnete Kurve. Die wenigen deutlichen Abweichungen, vor allem bei den Komplexen des Jods, sind dadurch bedingt, daß hier die wichtigste Voraussetzung der Gl. (4), nämlich gleiche geometrische Konfiguration der Molekül-Verbindungen, nicht erfüllt ist, vgl. Kap. A. 2.



[A 9.7]

Abb. 7. Abhängigkeit der Anregungsenergie $h\nu_{CT}$ von der Ionisierungsenergie der Donator-Komponente für Komplexe des Jods⁶⁾. 1 = t-Butanol – 2 = i-Propanol – 3 = Pyridin – 4 = n-Butylbromid – 5 = n-Propylbromid – 6 = Äthanol – 7 = Methanol – 8 = Diäthyläther – 9 = cis-Dichlor-äthylen – 10 = Dioxan – 11 = Trichloräthylen – 12 = Hexen-1 – 13 = Tetrachlor-äthylen – 14 = Triäthylamin – 15 = Äthyljodid – 16 = Brombenzol – 17 = Chlorbenzol – 18 = Jod – 19 = Benzol – 20 = Cyclohexen – 21 = Toluol – 22 = p-Xylol – 23 = o- und m-Xylol – 24 = Mesitylen – 25 = Styrol – 26 = Durol – 27 = Tetramethyl-äthylen – 28 = Diphenyl – 29 = Pentamethylbenzol – 30 = Naphthalin – 31 = 1-Methylnaphthalin – 32 = Stilben – 33 = Hexamethylbenzol – 34 = Phenanthren – 35 = Chrysen – 36 = Triphenylen – 37 = Pyren – 38 = Anthracen

Die Gültigkeit der Gl. (4) ist ein wichtiges Argument für die Richtigkeit der ihr zugrunde liegenden theoretischen Überlegungen. Da diese auf Grund des umfangreichen experimentellen Materials heute kaum noch umstritten sind, kann man Gl. (4) zu zwei wichtigen Anwendungen benutzen:

1. Voraussage der Lage einer charge-transfer-Bande, wenn die Ionisierungsenergie der Donator-Komponente bekannt ist, soweit die Konstanten C_1 und C_2 in Gl. (4) bestimmt werden konnten (Tabelle 4).

2. Bestimmung von unbekannten Ionisierungsenergien^{6, 36)}. Die zweite Anwendung ist bei weitem wichtiger, da Ionisierungspotentiale auch für viele andere physikalisch-chemische Fragestellungen von Bedeutung sind. Die konventionellen Methoden der Bestimmung von I^0 – Messung der zu einer Ionisation nötigen Schwellenenergie von Lichtquanten (Photoionisation) bzw. Elektronen (Elektronenstoß) mit Hilfe eines Massenspektrometers – müssen im Gaszustand ausgeführt werden und erfordern somit einen gewissen Mindestdampfdruck, der für viele Substanzen nicht erreicht werden kann.

$h\nu_{CT}$ und damit I nach Gl. (4) kann in Lösung mit geringem experimentellem Aufwand bestimmt werden. Einige auf diesem Weg erhaltene Ionisierungsenergien⁶⁾ zeigt Tabelle 5.

Kohlenwasserstoff	I (eV)
Phenanthren ...	8,05
Triphenylen	8,0
Chrysen	7,8
Benzanthracen ..	7,6
Coronen	7,6
Pyren	7,5
Anthracen	7,4
Perylen	7,15
Tetracen	7,0

Tabelle 5. Ionisierungsenergien einiger kondensierter aromatischer Kohlenwasserstoffe nach Gl. (4)⁶⁾

³⁶⁾ R. Foster, Nature [London] 183, 1253 [1959].

Die Werte für Anthracen und Phenanthren wurden inzwischen durch Elektronenstoß³⁷⁾ bestätigt.

Doppelbanden

In einigen *charge-transfer*-Komplexen, vor allem mit substituierten Benzolen und bestimmten kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen als Donatoren, hat die charakteristische Bande zwei Maxima.

Diese Aufspaltung der *charge-transfer*-Bande könnte folgende Ursachen haben:

1. Zwei stabile Konfigurationen der Molekül-Verbindung in Lösung. Die beiden $h\nu_{CT}$ -Werte wären dann durch die unterschiedliche Orientierung der beiden Komponenten zueinander bedingt.

2. Zwei nahe beieinanderliegende Ionisierungsenergien der Donator-Komponente infolge Aufspaltung des Grundzustandes des Donator-Kations³⁸⁾.

3. Elektronenüberführung bei gleichzeitiger Anregung des Donator-Kations³⁹⁾.

4. Zwei nahe benachbarte Elektronenaffinitäten der Acceptor-Komponente.

Die Aufspaltung hängt im wesentlichen von der Struktur des Donators, nicht dagegen vom jeweiligen Acceptor ab (s. Abb. 8 und 9). Somit entfällt die unter 4. angegebene Deutung. Zwischen den verbleibenden Deutungen kann man experimentell nur schwierig unterscheiden. Man weiß aus theoretischen Überlegungen, daß die Ionisierungsenergie des Benzols durch Substituenten aufspaltet³⁸⁾, so daß zumindest für diese Gruppe von Donatoren die 2. Erklärung zutreffend sein sollte:

Die Differenz der beiden Ionisierungsenergien in Benzol-Derivaten ist abhängig von a) der Art der Substituenten, b) der Zahl der Substituenten, c) der Stellung der Substituenten. Sie nimmt in der Reihenfolge



zu und ist in p-disubstituierten und symmetrisch tetrasubstituierten Derivaten am größten. Zwei getrennte Maxima lassen sich allerdings nur beobachten, wenn die Differenz der Ionisierungsenergien einen gewissen Mindestwert überschreitet, da schon die einzelnen *charge-transfer*-Banden ziemlich breit sind. In Grenzfällen beobachtet man nur eine, jedoch anomal breite *charge-transfer*-Bande (s. Abschn. B.1e). In Übereinstimmung damit sind bei den methylierten Benzolen nur in den Durol-Komplexen^{34, 39)} zwei Maxima zu beobachten, wobei im Falle des Trinitrobenzol-Durol die Trennung nur bei tiefer Temperatur gelingt (Abb. 8). Wesentlich deutlichere Doppelmaxima findet man in OCH_3 -substituierten Benzolen⁴⁰⁾, der Abstand der Maxima in Phenylendiaminen⁴¹⁾ ist noch größer (Abb. 8).

Über die Ursache der Doppelbanden, die in einigen Komplexen des Chloranils und Tetracyan-äthylens mit kondensierten Aromaten gemessen wurden³⁹⁾ (Abb. 9), kann erst nach Abschluß der gegenwärtigen Untersuchungen Näheres gesagt werden. Falls die erste der oben erwähnten Deutungen zuträfe, müßten sich aus der Temperaturabhängigkeit der Absorptionsbandenhöhe für die beiden *charge-transfer*-Banden verschiedene Komplexbildungs-Energien berechnen lassen, soweit diese voneinander genügend verschieden sind. Dies ist z. B. bei Tetracyan-äthylen-Benzanthracen der Fall³⁹⁾. Im allgemeinen dürfte jedoch die Erklärung 3. zutreffen.

c) Spektrale Lage und Elektronenaffinität der Acceptor-Komponente

Analog zu dem eben diskutierten Zusammenhang zwischen $h\nu_{CT}$ und der Ionisierungsenergie der Donator-Komponente bei gleichem Acceptor variiert auch die Lage der *charge-transfer*-Bande entsprechend der Elektronenaffinität des Acceptors, wenn man den Donator konstant hält: mit wachsender Elektronenaffinität muß die *charge-transfer*-Bande langwelliger werden (vgl. Abb. 2).

Diese Gesetzmäßigkeit wurde zur Charakterisierung der Lumineszenz der *charge-transfer*-Komplexe benutzt (Abschn. B. 2a). Eine Gl. (4) analoge Beziehung läßt sich zwar ableiten, doch kann man sie weder empirisch prüfen, weil praktisch keine Daten über Elektronenaffinitäten vorliegen, noch kann man von vornherein eine gute Gültigkeit eines solchen Zusammenhangs erwarten. Die Absolutbeträge der Elektronenaffinitäten sind wesentlich kleiner

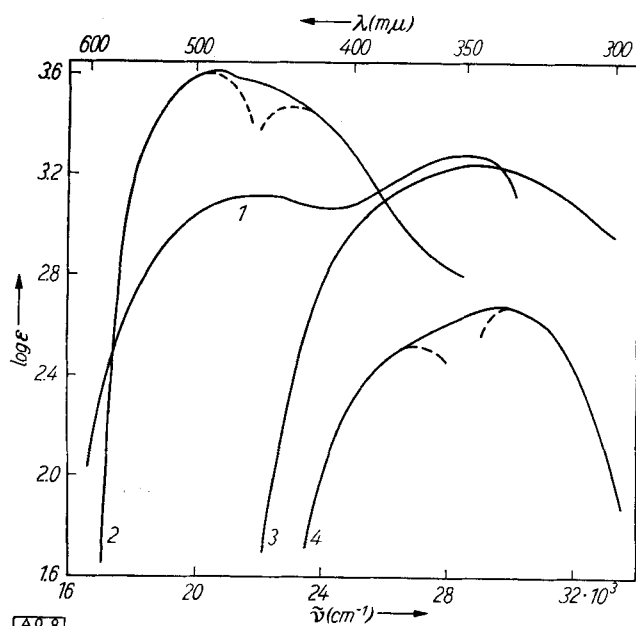


Abb. 8. *Charge-transfer*-Banden mit zwei Maxima in Komplexen mit Benzol-Derivaten als Donatoren. 1 = Trinitrobenzol-o-Phenyldiamin (20 °C)⁴¹⁾ – 2 = Chloranil-Durol (20 °C)³⁹⁾ – 3 = Trinitrobenzol-Durol (20 °C)²⁸⁾ – 4 = Trinitrobenzol-Durol (–180 °C)³⁴⁾

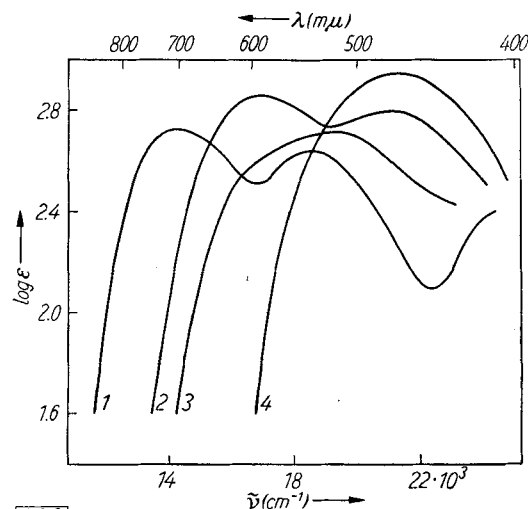


Abb. 9. *Charge-transfer*-Banden mit zwei Maxima in Komplexen mit kondensierten aromatischen Kohlenwasserstoffen als Donatoren³⁹⁾. 1 = Tetracyan-äthylen-1,2-Benzanthracen – 2 = Chloranil-1,2-Benzanthracen – 3 = Chloranil – 1,2; 5,6-Dibenzanthracen – 4 = Chloranil-Phenanthren (nicht aufgelöst). (Die Höhe der Kurven 1 und 3 ist willkürlich, da noch keine Gleichgewichtskonstanten bestimmt wurden)

³⁷⁾ M. E. Wacks u. V. H. Dibeler, J. chem. Physics 31, 1557 [1959].
³⁸⁾ L. E. Orgel, J. chem. Physics 23, 1352 [1955].

³⁹⁾ G. Briegleb, J. Czekalla u. G. Reuß, unveröffentlicht.

⁴⁰⁾ P. A. D. De Maine, J. chem. Physics 26, 1189 [1957].

⁴¹⁾ A. Bier, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 866 [1956]; Dissertation Amsterdam 1954.

als die der Ionisierungsenergie, so daß sich individuelle Unterschiede in den verschiedenen Energiebeträgen des Schemas Abb. 2 viel stärker auswirken. Da eine Normierung mit bekannten E_A -Daten nicht möglich ist, ist bei Absolutberechnungen vor allem die Ungenauigkeit der Abschätzung von E_C (Abb. 2) für die begrenzte Genauigkeit dieser Rechnung ausschlaggebend. Eine experimentelle Methode zur Bestimmung von E_C ist nicht bekannt; man kann lediglich aus Fluoreszenz-Untersuchungen eine Abschätzung begründen (Kap. B. 2a).

Eine näherungsweise Berechnung von E_A (wobei man die Unsicherheit von E_C in Kauf nimmt) ist mit Hilfe der Konstanten C_1 der Gl. (4) möglich. Es gilt nämlich die Beziehung⁴⁾

$$E_A = C_1 + E_C - W_0.$$

Die in Tabelle 1 angegebenen Zahlenwerte für E_A wurden auf diese Weise erhalten. Ihre relative Abstufung ist wahrscheinlich richtig; den Absolutwerten kommt jedoch keine große Genauigkeit zu, sie stellen eine untere Grenze dar, da der für E_C eingesetzte Wert (e^2/r) wahrscheinlich zu hoch ist. Mulliken⁴²⁾ schätzt die Elektronenaffinität des Jods nach einem anderen Verfahren z. B. zu 1,8 kcal.

d) Spektrale Lage und Komplexbildungs-Energie

Zwischen der Elektronenüberführungs-Energie $h\nu_{CT}$ und der Bildungsenthalpie ΔH bzw. der freien Bildungsenthalpie ΔG ist kein einfacher Zusammenhang zu erwarten, da sich mehrere Einflüsse überlagern. Nach Abschnitt A. 2 setzt sich die Bindungsenergie ΔH aus der klassischen Wechselwirkungsenergie W_0 und der Resonanzenergie R_N

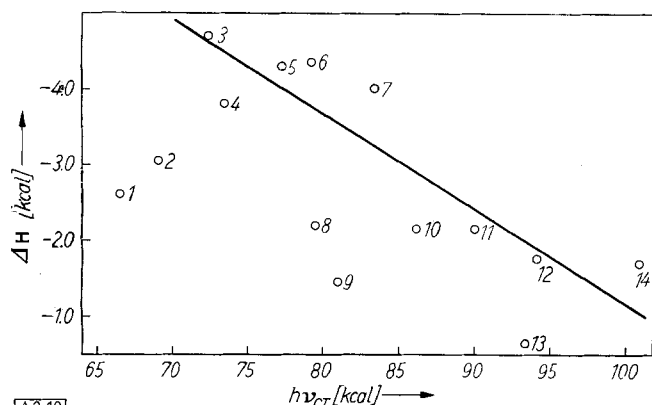


Abb. 10.

Zusammenhang zwischen der CT-Energie $h\nu_{CT}$ und der Bildungsenthalpie ΔH für Komplexe des Trinitrobenzols mit folgenden Donatoren²⁹⁾: 1 = Diphenylhexatrien – 2 = Diphenylbutadien – 3 = Hexamethylbenzol – 4 = Stilben – 5 = Naphthalin – 6 = Phenanthren – 7 = Durol – 8 = Diphenylhexatrien – 9 = Tetramethyläthylen – 10 = Styrol – 11 = m-Xylol – 12 = Toluol – 13 = Cyclohexen – 14 = Benzol

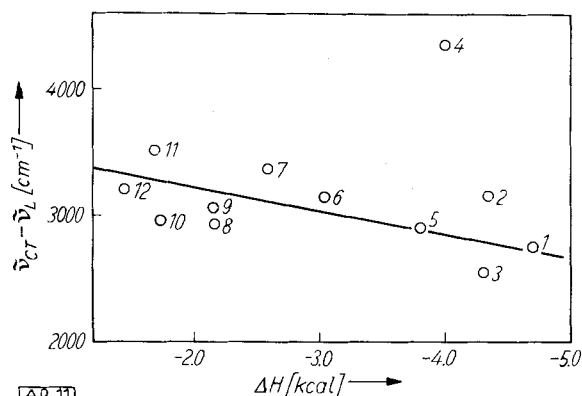


Abb. 11.

Abhängigkeit der Halbwertsbreite der CT-Banden von der Bindungsenergie für Komplexe des Trinitrobenzols (Daten aus²⁹⁾). 1 = Hexamethylbenzol – 2 = Phenanthren – 3 = Naphthalin – 4 = Durol – 5 = Stilben – 6 = Diphenylbutadien – 7 = Diphenylhexatrien – 8 = Styrol – 9 = m-Xylol – 10 = Toluol – 11 = Benzol – 12 = Tetramethyläthylen

⁴²⁾ R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 72, 600 [1950].

zusammen, die beide auf unterschiedliche Weise von der Konstitution der Komponenten der Molekülverbindungen abhängen, da (bei gleichem Acceptor) für die erstere die Polarisierbarkeit, für letztere die Ionisierungsenergie des Donators ausschlaggebend ist. Bis zu einem gewissen Grade ändern sich diese beiden Größen jedoch gleichsinnig; da man theoretisch eine Parallelität zwischen R_N und $h\nu_{CT}$ erwarten kann, ist auch die Tendenz einer Zunahme von ΔH bei Abnahme von $h\nu_{CT}$ verständlich, die sich aus der Abb. 10 beispielsweise für die Trinitrobenzol-Komplexe ergibt²⁹⁾. Die auffälligsten Abweichungen von

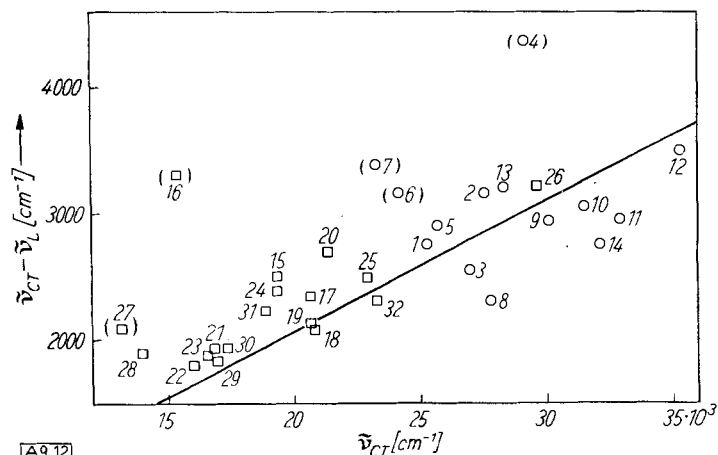


Abb. 12.

Abhängigkeit der Halbwertsbreite der CT-Banden von der Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ ²⁹⁾

1 bis 14 (Kreise): Molekül-Verbindungen des Trinitrobenzols mit folgenden Donatoren:

1 = Hexamethylbenzol – 2 = Phenanthren – 3 = Naphthalin – 4 = Durol – 5 = Stilben – 6 = Diphenylbutadien – 7 = Diphenylhexatrien – 8 = Diphenylhexatrien – 9 = Styrol – 10 = m-Xylol – 11 = Toluol – 12 = Benzol – 13 = Tetramethyläthylen – 14 = Cyclohexen

15–32 (Quadrate): Molekül-Verbindungen des Chloranils mit folgenden Donatoren:

15 = Hexamethylbenzol – 16 = Dimethylanilin – 17 = Durol – 18 = Naphthalin – 19 = Triphenylen – 20 = Phenanthren – 21 = 1,2-Benzanthracen – 22 = Anthracen – 23 = Pyren – 24 = Stilben – 25 = Diphenyl – 26 = Benzol – 27 = Tetracen – 28 = Perylen – 29 = Coronen – 30 = 1,2,5,6-Dibenzanthracen – 31 = Chrysen – 32 = p-Xylol

dieser Regel bilden die Diphenylpolyene, weil diese Donatoren eine niedrige Ionisierungsenergie und daher große Resonanzenergie, jedoch einen kleinen klassischen Bindungsbeitrag W_0 haben, da sich der Acceptor nur an einen Phenyl-Kern der Diphenylpolyene anlagern kann⁴³⁾. Bei den Molekülverbindungen des Chloranils und des Jods liegen die Verhältnisse ähnlich²⁹⁾, wie sie in Abb. 10 für die Trinitrobenzol-Komplexe zum Ausdruck kommen. Wir benötigen den Zusammenhang zwischen ΔH und $h\nu$ im folgenden Abschnitt.

e) Halbwertsbreiten der Banden

Eine der auffälligsten Eigenschaften der charge-transfer-Banden ist ihre völlige Strukturlosigkeit, in Lösung selbst bei -180°C (vgl. Abb. 3). Nur die Fluoreszenzspektren einiger kristalliner Komplexe zeigen bei dieser Temperatur eine Grobstruktur mit Abständen der Maxima von ca. 1500 cm^{-1} , die der totalsymmetrischen aromatischen Ringfrequenz entsprechen.

Für die Strukturlosigkeit der charge-transfer-Banden läßt sich folgende Deutung geben: Aus Abb. 2 geht hervor, daß die Elektronenüberführungsenergie $h\nu_{CT}$ näherungsweise durch

$$h\nu_{CT} = I - E_A - E_C \quad (5)$$

⁴³⁾ G. Briegleb, J. Czekalla u. A. Hauser, Z. physik. Chem. N. F. 21, 114 [1959].

gegeben ist. $E_C \approx e^2/r_{AD}$ und also auch $h\nu$ ist damit relativ stark vom zwischenmolekularen Abstand r_{AD} der beiden Komponenten abhängig. Sobald die abstandsbedingten Schwankungen von $h\nu_{CT}$ innerhalb der einzelnen Komplexmoleküle in die Größenordnung der Schwingungsfrequenzen kommen, die die Schwingungsstruktur der Absorptionsbanden bestimmen, muß diese verschwinden. Hierzu genügen Abstandsschwankungen von 0,1 bis 0,2 Å, die in Lösungen durch Stöße sicher gegeben sind.

Aus dem gleichen Grunde ist die Breite der *charge-transfer*-Banden nicht allein durch die Schwingungsstruktur, sondern maßgeblich durch die Schwankungen des zwischenmolekularen Abstandes bedingt. Da diese mit steigender Stabilität der Molekül-Verbindung abnehmen sollten, muß die Halbwertsbreite der *charge-transfer*-Banden ebenfalls mit steigendem ΔH abnehmen²⁹⁾. Wie weit dies erfüllt ist, zeigt Abb. 11 für einige Molekül-Verbindungen des Trinitrobenzols.

Von dieser Regel gibt es einige Ausnahmen, die sich aber leicht als nicht aufgelöste Doppelbanden erklären lassen. Für Trinitrobenzol-Durol (s. Abb. 8) konnte dies durch Tieftemperaturmessungen bestätigt werden. Die in Abb. 11 wiedergegebene Abhängigkeit der Halbwertsbreite von der Bindungsenergie ΔH läßt sich so direkt zur Erkennung von nicht aufgelösten Doppelbanden verwenden.

Aus dem unter B. 1d diskutierten Zusammenhang zwischen $h\nu_{CT}$ und ΔH folgt weiter, daß auch eine gewisse Beziehung zwischen den Halbwertsbreiten und den $h\nu$ -Energien (bzw. $\tilde{\nu}_{CT}$) bestehen muß²⁹⁾ (Abb. 12). Selbstverständlich fallen auch hier die Komplexe mit zu breiten, nicht aufgelösten Doppelbanden heraus, dazu kommen als weitere Ausnahmen noch die Komplexe, die wegen ihrer relativ kleinen W_0 -Werte, die auch eine im Verhältnis zur zugehörigen Ionisierungsenergie zu kleine Gesamtbindungsenergie ΔH bedingen, zu breite *charge-transfer*-Banden haben (z. B. die Molekül-Verbindungen mit Diphenylpolyenen).

Wenn man von diesen Ausnahmen absieht, läßt sich der in Abb. 12 dargestellte Zusammenhang zwischen $\tilde{\nu}_{CT}-\tilde{\nu}_L$ und $\tilde{\nu}_{CT}$ ($\tilde{\nu}_{CT}$ ist die Wellenzahl des Maximums, $\tilde{\nu}_L$ die Wellenzahl, bei der die Intensität der Bande auf der langwelligen Seite nur noch die Hälfte der Maximalintensität beträgt) befriedigend durch die Gleichung

$$(6) \quad \tilde{\nu}_{CT}-\tilde{\nu}_L = 0,104 \cdot \tilde{\nu}_{CT}$$

beschreiben²⁹⁾. Bei genügend kritischer Beurteilung kann man auch aus deutlichen Abweichungen von dieser Beziehung auf das Vorhandensein zweier überlagerter *charge-transfer*-Banden schließen.

f) Intensität der *charge-transfer*-Banden

Als Maß für die Intensität einer Absorptionsbande dient die Fläche unter dieser Bande, $\int \epsilon d\tilde{\nu}$, die mit der Oszillatorenstärke f durch die Beziehung

$$(7) \quad f = 4,32 \cdot 10^{-8} \int \epsilon d\tilde{\nu}$$

verbunden ist. Das Integral läßt sich näherungsweise durch die Höhe (ϵ_{max}) und Halbwertsbreite ($\tilde{\nu}_{CT}-\tilde{\nu}_L$) ausdrücken. Unter Berücksichtigung der Asymmetrie der Banden folgt die Beziehung²⁹⁾

$$(8) \quad f = 1,6 \cdot 10^{-8} \cdot \epsilon_{max} (\tilde{\nu}_{CT}-\tilde{\nu}_L)$$

Andererseits liefert die quantenmechanische Theorie der Donator-Acceptor-Komplexe die Beziehung

$$(9) \quad f = 3,55 \cdot 10^{-7} \cdot \tilde{\nu}_{CT} \mu_{EN}^2$$

in der das Übergangsmoment μ_{EN} und somit f aus dem Mesomeriemoment berechenbar ist^{20,28)}.

Tabelle 6 zeigt, daß beide Gleichungen innerhalb der zu erwartenden Fehlergrenze gleiche f -Werte ergeben, wobei

Molekül-Verbindung	f	f
	nach Gl. (9)	nach Gl. (8)
Trinitrobenzol-Hexamethylbenzol ..	0,116	0,093
Trinitrobenzol-Stilben	0,112	0,072
Trinitrobenzol-Naphthalin	0,101	0,066
Trinitrobenzol-Durol	0,089	0,087
Chloranil-Hexamethylbenzol	0,101	0,090

Tabelle 6. Vergleich der Oszillatorenstärken f nach Gl. (9) und Gl. (8)²⁹⁾

wegen der Nichtberücksichtigung von μ_{ind} die nach (9) berechneten f -Werte systematisch zu hoch gefunden werden. Da bisher nur wenige Mesomeriemomente gemessen wurden, ist vorerst eine umfassende Prüfung der Gl. (9) nicht möglich. Unter Berücksichtigung der im vorigen Abschnitt behandelten Abhängigkeit der Halbwertsbreite von $\tilde{\nu}_{CT}$ (Gl. 6) kann man jedoch folgende Beziehung zwischen ϵ_{max} , der Bindungsenergie ΔH und $h\nu_{CT}$ ableiten²⁹⁾:

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

In dieser Gleichung ist $\gamma = R_N/\Delta H$ der Anteil der Resonanzenergie an der Gesamtbindungsenergie. Dieser Anteil ist in den meisten Fällen nicht bekannt, weil er nur berechnet werden kann, wenn das Mesomeriemoment gemessen ist (Tabelle 3). Aus den Angaben dieser Tabelle läßt sich γ jedoch für Molekül-Verbindungen des Trinitrobenzols, Chloranils und Tetracyan-äthylens zu $0,15 < \gamma < 0,6$, für Molekül-Verbindungen des Jods zu $1 < \gamma < 3$ abschätzen²⁹⁾. Gl. (10) läßt sich mit Hilfe dieser Extremwerte für γ

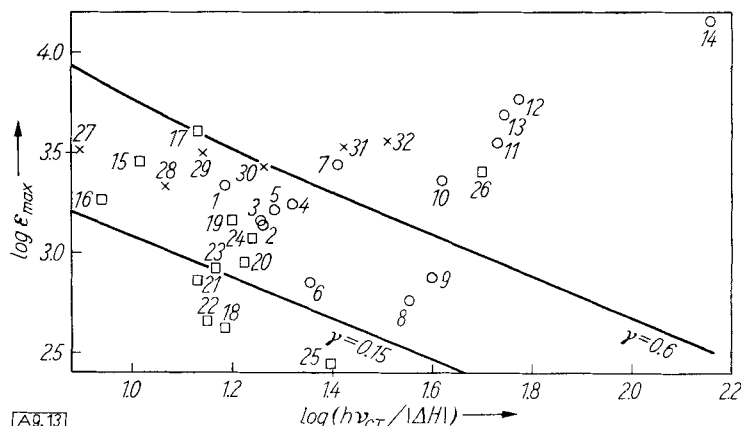


Abb. 13. Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ_{max} von $h\nu/\Delta H$ für Komplexe des Trinitrobenzols, Chloranils und Tetracyan-äthylens²⁹⁾.

1–14 (Kreise): Molekül-Verbindungen des Trinitrobenzols. Die Zahlen bezeichnen die gleichen Donatoren wie in Abb. 12.

15–26 (Quadrate): Molekül-Verbindungen des Chloranils. Die Zahlen bezeichnen die gleichen Donatoren wie in Abb. 12.

27–32 (Kreuze): Molekül-Verbindungen des Tetracyan-äthylens mit folgenden Donatoren:

27 = Pentamethylbenzol – 28 = Durol – 29 = Mesitylen – 30 = p-Xylol – 31 = Toluol – 32 = Benzol

wenigstens zur Angabe der Grenzen verwenden, in denen die ϵ_{max} -Werte zu erwarten sind. Abb. 13 und 14 zeigen das Ergebnis einer Prüfung dieser Beziehung.

Obwohl die Abschätzungen Schwankungen von ϵ_{max} um einen Faktor 3 bis 4 zulassen, liegen noch zahlreiche Meßpunkte außerhalb dieses Bereiches. Zu kleine ϵ_{max} -Werte haben nur einige Chloranil-Komplexe, zu große ϵ_{max} -Werte findet man bei allen Acceptoren bei großen $h\nu_{CT}/\Delta H$ -Werten, d. h. bei kleinen Bindungsenergien. Die zu geringe Höhe der *charge-transfer*-Banden

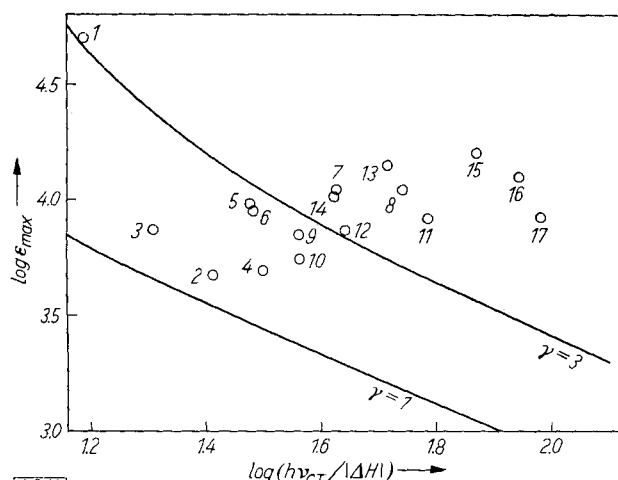


Abb. 14. Die Abhängigkeit des Extinktionskoeffizienten ϵ_{\max} von $h\nu/\Delta H$ für Komplexe des Jods mit folgenden Donatoren⁴⁶⁾: 1 = Pyridin – 2 = Diäthyläther – 3 = Hexamethylbenzol – 4 = Dioxan – 5 = Mesitylen – 6 = Durol – 7 = o- und m-Xylol – 8 = Äthanol – 9 = 1-Methylnaphthalin – 10 = 2-Methylnaphthalin – 11 = Methanol – 12 = Naphthalin – 13 = Toluol – 14 = Hexäthylbenzol – 15 = Benzol – 16 = Chlorbenzol – 17 = o-Dichlorbenzol

gewisser Chloranil-Komplexe rührt wahrscheinlich daher, daß wegen der großen Partialdipolmomente des Chloranils die gegenseitige Konstellation der Komponenten praktisch ausschließlich durch Dipol-Induktionskräfte bedingt wird und diese Orientierung aus Symmetriegründen dann ungünstig für den Elektronenübergang ist (vgl. dazu auch^{43a)}).

Die zu hohen Extinktionskoeffizienten bei den weniger stabilen Molekülverbindungen lassen sich nach Mulliken und Orgel⁴⁴⁾ durch die theoretisch begründete Annahme deuten, daß auch in sogenannten Stoßkomplexen ein zwischenmolekularer Elektronenübergang durch Lichtabsorption stattfinden kann (vgl. dazu auch^{43a)}). Die experimentell gemessene gesamte Extinktion ist die Summe der Absorption der instabilen Stoßkomplexe und der thermodynamisch stabilen Komplexe. Da der Stoßkomplex-Anteil mit fallender Stabilität der Komplexe immer größer wird, werden die mit abnehmendem ΔH (d. h. zunehmendem $h\nu_{CT}/\Delta H$) zu großen ϵ_{\max} -Werte in den Abb. 13 und 14 verständlich, wenn man berücksichtigt, daß sich Gl. (10) auf die thermodynamisch stabilen Komplexe bezieht.

Man kann so die stärksten Schwankungen in den Extinktionskoeffizienten wenigstens qualitativ erklären. Aber auch innerhalb des der Theorie nach zu erwartenden Bereiches schwanken die Extinktionskoeffizienten der charge-transfer-Banden teilweise noch sehr stark, ohne daß vorläufig für dieses in Bezug auf ϵ_{\max} sehr individuelle Verhalten der charge-transfer-Komplexe eine genauere Deutung gegeben werden kann.

g) Beeinflussung der Komponentenabsorption durch Komplexbildung

Bei der Donator-Acceptor-Komplexbildung kann sich auch die Eigenabsorption der Komponenten verändern. Das bekannteste Beispiel ist die braun-rote Farbe des Jods in solchen Lösungsmitteln, die als Elektronendonatoren fungieren können. Es ist jedoch auch möglich, daß in violetten Jod-Lösungen Donator-Acceptor-Komplexe vorliegen. Dies ist z. B. bei den J_2 -Lösungen in halogenierten Äthylenen der Fall⁴⁵⁾.

Durch die Komplexbildung wird die langwellige Absorptionsbande des Jods bei 520 m μ nach kürzeren Wellen verschoben, unter Umständen bis in das Gebiet von 400 m μ . Aus dieser Blauverschiebung muß man schließen, daß das im Grundzustand befindliche Jod-Molekül einen stabileren Komplex als das angeregte Jod bildet; dadurch vergrößert sich die Energiedifferenz zwischen Grund- und Anregungs-

zustand. Die Destabilisierung des Komplexes bei Anregung des Jods ist nach Mulliken⁴⁶⁾ auf die erhebliche Vergrößerung des Wirkungsradius im angeregten J_2 und daraus resultierende zusätzliche Abstoßungskräfte zurückzuführen. Die Stärke der Blauverschiebung scheint mit der Bindungsenergie der Molekül-Verbindung zusammenzuhängen⁴⁷⁾ (Tabelle 7).

Komplex	λ_{\max} (J_2)	ΔH [kcal/Mol]
Freies Jod ..	520	-1,3
Jod-Benzol ..	500	-1,3
Jod-Toluol ..	496	-1,8
Jod-Xylol ..	495	-2,0
Jod-Dioxan ..	450	-3,5
Jod-Pyridin ..	422	-7,8

Tabelle 7. Zusammenhang zwischen der Lage der langwelligsten Jod-Bande im Komplex und der Bildungsenergie des Komplexes⁴⁷⁾

Eine ganz andere Modifizierung der Acceptor-Absorption wurde bei Molekül-Verbindungen der Pikrinsäure beobachtet⁴⁸⁾:

Eine Analyse der sehr breiten und ohne Maximum verlaufenden charakteristischen Bande z. B. von Pikrinsäure-Anthracen (Abb. 15) zeigt, daß außer der langwelligen charge-transfer-Bande noch eine Bande bei 420 m μ auftritt, die wahrscheinlich der im

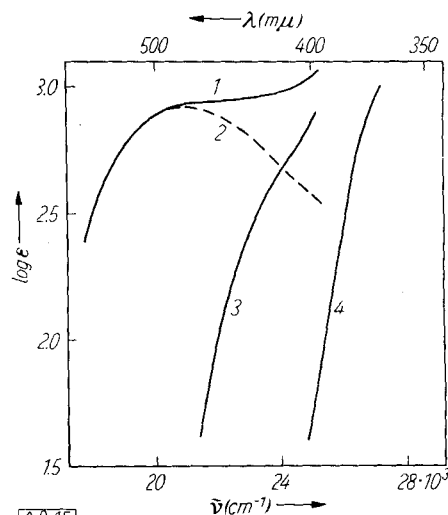


Abb. 15. Analyse der Absorptionsbande von Pikrinsäure-Anthracen (in CCl_4 bei 20 °C)⁴⁸⁾: 1 = Gesamtabsorption – 2 = charge-transfer-Bande (berechnet mit der Halbwertsbreite der charge-transfer-Bande von Trinitrobenzol-Anthracen) – 3 = Absorption der Pikrinsäure im Komplex – 4 = Absorption der freien Pikrinsäure

Komplex gebundenen Pikrinsäure zuzuschreiben ist. Man kann diese Bande mit der 420-m μ -Bande des Pikrat-Ions identifizieren. Sie könnte auftreten, wenn die Pikrinsäure im Komplex durch eine dem charge-transfer-Vorgang überlagerte Wechselwirkung der OH-Gruppe mit den π -Elektronen des Donators einen Elektronenzustand besitzt, der dem des Pikrat-Ions bereits angenähert ist.

Von einigen Molekül-Verbindungen sind die Absorptionsspektren im Bereich bis 210 m μ bekannt⁴⁹⁾. Ihre Analyse zeigt, daß praktisch alle Banden der Komponenten bei der Komplexbildung in Lage, Intensität oder Schwingungsstruktur etwas modifiziert werden, doch sind die Änderungen i. allg. so geringfügig, daß man die Banden der Molekül-Verbindung noch denen der Komponenten zuordnen kann. Ein Beispiel zeigt Abb. 16.

Eine Ausnahme von dieser Regel bildet lediglich die langwelligste, schwache Bande des Hexamethylbenzols.

^{43a)} J. N. Murrell, J. Amer. chem. Soc. 81, 5037 [1959].

⁴⁴⁾ L. E. Orgel u. R. S. Mulliken, J. Amer. chem. Soc. 79, 4839 [1957].

⁴⁵⁾ J. A. A. Ketelaar, J. Physique Radium 15, 197 [1954].

⁴⁶⁾ R. S. Mulliken, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 75, 845 [1956].

⁴⁷⁾ J. Ham, J. Amer. chem. Soc. 76, 3875 [1954].

⁴⁸⁾ G. Briegleb, J. Czekała u. A. Hauser, Z. physik. Chem. N. F. 21, 99 [1959].

⁴⁹⁾ J. Czekała, Z. Elektrochem. 63, 1157 [1959].

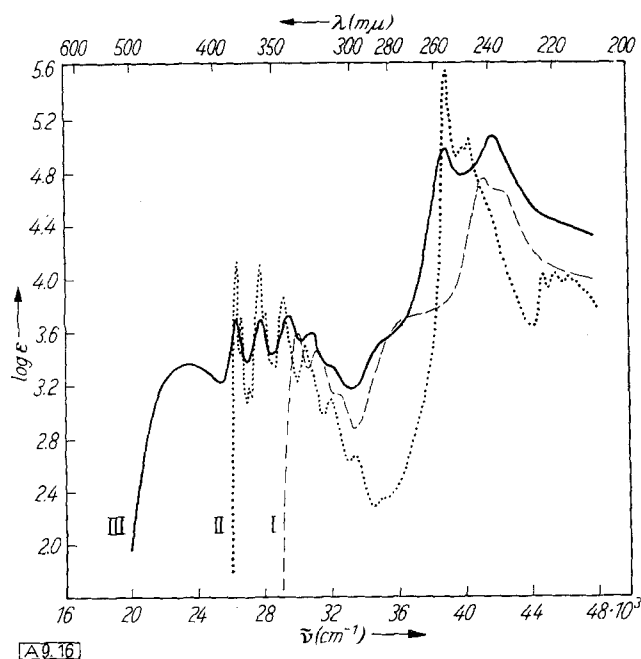


Abb. 16. Absorption von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Anthracen und den freien Komponenten in Dipropyläther/Methylcyclohexan bei $-180^{\circ}\text{C}^{49)}$. I = Tetrachlorphthalsäure-anhydrid — II = Anthracen — III = Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Anthracen

Sie wird durch Komplexbildung mit Trinitrobenzol, Tetrachlorphthalsäure-anhydrid oder Tetracyan-äthylen erheblich nach Rot verschoben und in ihrer Intensität stark erhöht (Abb. 17), weil das für diese Absorption im freien Hexamethylbenzol bestehende Übergangsverbot durch die Komplexbildung aufgehoben wird⁴⁹⁾.

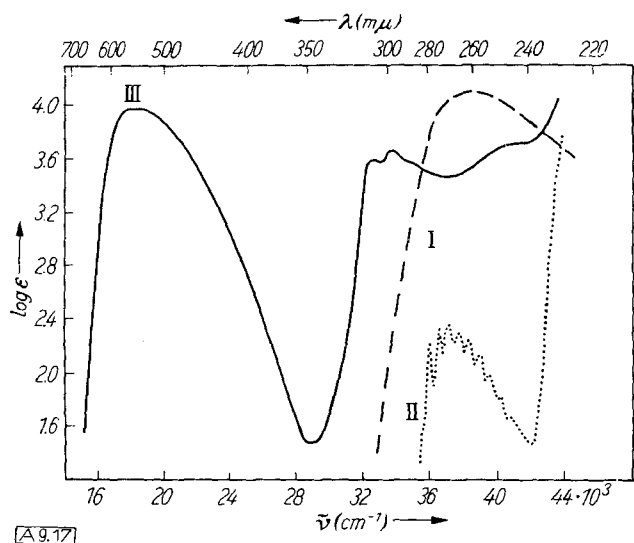


Abb. 17. Absorption von Tetracyan-äthylen-Hexamethylbenzol und den freien Komponenten in Dipropyläther/Methylcyclohexan bei $-180^{\circ}\text{C}^{49)}$

I = Tetracyan-äthylen — II = Hexamethylbenzol — III = Molekülverbindung Tetracyan-äthylen-Hexamethylbenzol

2. Emissionsspektren

a) Fluoreszenz

Der für einen Donator-Acceptor-Komplex charakteristische angeregte Zustand E ist ein Singlettzustand (Spinquantenzahl $S = 0$). Falls dieser *charge-transfer*-Zustand der niedrigste angeregte Singlettzustand ist, sind nach dem Jablonski-Schema (Abb. 18) auch für Molekül-Verbin-

dungen die folgenden drei Wege zur Desaktivierung des Anregungszustandes möglich:

1. Fluoreszenz $E \rightarrow N$ [da dieser Prozeß die Umkehrung der Elektronenüberführungs-Absorption darstellt, bezeichnen wir ihn als Elektronenüberführungs(*charge-transfer*)-Fluoreszenz].
2. Strahlungsloser Übergang der Anregungsenergie in den niedrigsten Triplettzustand T und nachfolgende Phosphoreszenz $T \rightarrow N$.
3. Strahlungslose Desaktivierung $E \rightarrow N$ oder $E \rightarrow T \rightarrow N$.

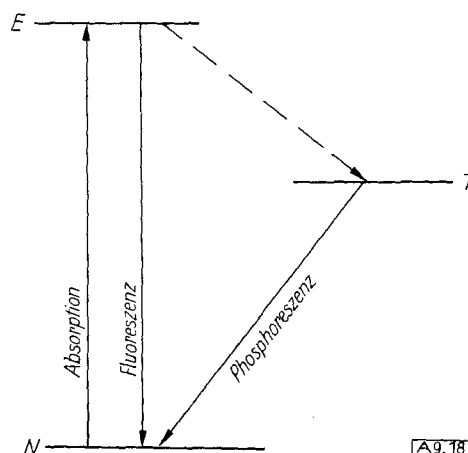


Abb. 18. Jablonski-Termschema der Donator-Acceptor-Komplexe (vgl. Text)

Prozeß 3 findet in jedem Falle statt und ist oft, vor allem bei Zimmertemperatur in Lösungen, der einzige, d. h. die betreffenden Molekül-Verbindungen lumineszieren nicht. Falls überhaupt eine Emission beobachtet wird, ist dies nach den bisherigen Erfahrungen stets eine *charge-transfer*-Fluoreszenz^{33, 34, 52)}, die in einigen Fällen von einer Triplett-Singlett-Phosphoreszenz^{33, 50, 51)} begleitet ist.

Das sicherste Kriterium zur Charakterisierung einer Emission bzw. zur Unterscheidung zwischen Fluoreszenz und Phosphoreszenz ist die mittlere Lebensdauer der angeregten Moleküle. In Übereinstimmung mit den Erfahrungen an normalen organischen Substanzen wurde in allen lumineszierenden Molekül-Verbindungen eine Emission mit einer Abklingzeit zwischen 10^{-8} und 10^{-9} sec festgestellt⁵²⁾. Tabelle 8 gibt eine Auswahl der gemessenen Daten. Es handelt sich also sicher um eine Fluoreszenz.

Molekül-Verbindung	τ [sec]
Trinitrobenzol-Durol	$1,3 \cdot 10^{-9}$
Trinitrobenzol-Phenanthren	$2,4 \cdot 10^{-9}$
Trinitrofluorenon-Phenanthren	$8,2 \cdot 10^{-9}$
Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Naphthalin	$2,2 \cdot 10^{-9}$
Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Anthracen	$4,2 \cdot 10^{-9}$
Trimesinsäure-trichlorid-1.2-Benzanthracen	$9,5 \cdot 10^{-9}$

Tabelle 8. Fluoreszenz-Abklingzeiten einiger kristalliner Donator-Acceptor-Komplexe bei Zimmertemperatur⁵²⁾

Für eine Deutung als Umkehrung des Absorptionsprozesses und damit als Elektronenüberführungs-Fluoreszenz sprechen folgende Befunde: Die experimentelle Abklingzeit steht mit der aus der Oszillatorstärke f (S. 408) der *charge-transfer*-Absorptionsbande berechneten Lebensdauer des angeregten Zustandes in Übereinstimmung³³⁾.

⁵⁰⁾ J. Czekalla, Naturwissenschaften 43, 467 [1956].

⁵¹⁾ J. Czekalla, G. Briegleb, W. Herre u. H. J. Vahlensieck, Z. Elektrochem. 63, 715 [1959].

⁵²⁾ J. Czekalla, A. Schmillen u. K. J. Mager, Z. Elektrochem. 61, 1053 [1957]; 63, 623 [1959].

Ferner ist die Emission immer spiegelsymmetrisch zur Absorption^{53, 54, 55}). Abb. 19 zeigt dafür einige charakteristische, in glasiger Lösung bei -190°C gemessene Beispiele. In Abb. 20 sind für alle gemessenen kristallinen Molekül-Verbindungen die Absorptionsmaxima gegen die

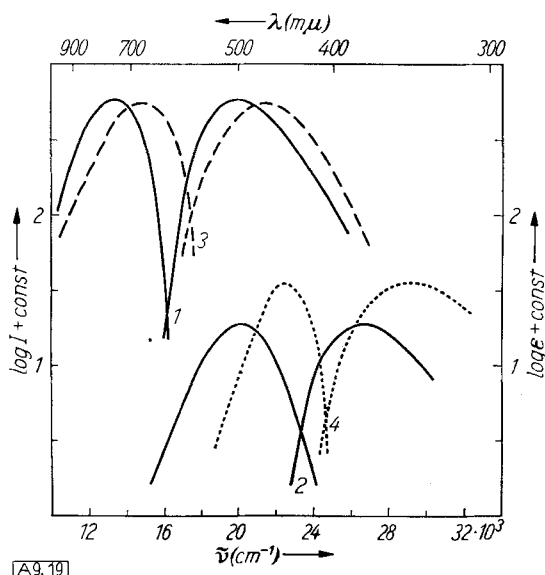


Abb. 19. Typische Beispiele für die Spiegelsymmetrie zwischen Absorption und Fluoreszenz (alle Messungen in Propyläther/Isopentan bei -190°C)^{53, 54}). — 1 = Chloranil-Hexamethylbenzol — 2 = Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol — 3 = Chloranil-Phenanthren — 4 = Trimesinsäure-trichlorid-Phenanthren

Emissionsmaxima aufgetragen. Man kann hier die gleichsinnige Verschiebung von Absorption und Fluoreszenz bei Variation der Komponenten daran erkennen, daß alle Meßpunkte um eine unter 45° ansteigende Gerade liegen.

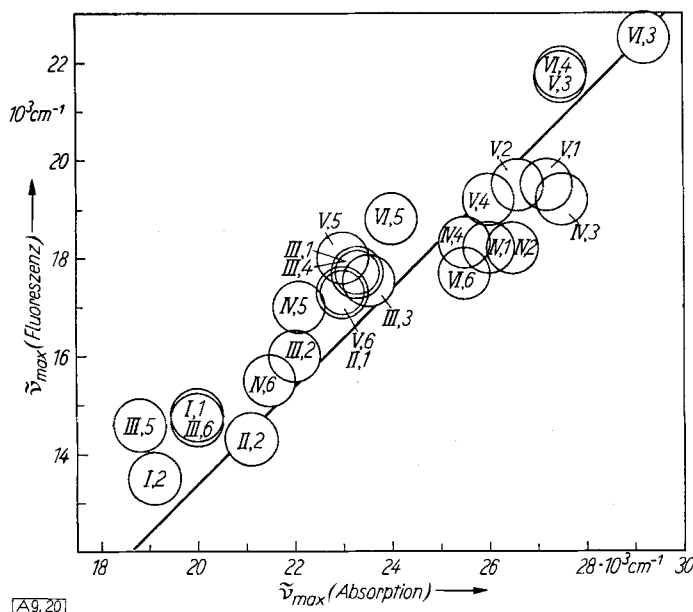


Abb. 20. Gleichsinnige Verschiebung von Absorptions- und Fluoreszenz-Maxima bei Variation der Komponenten⁵³) (Messungen an kristallinen Molekül-Verbindungen bei Zimmertemperatur). Jede Molekül-Verbindung ist durch eine römische Zahl (Acceptor) und eine arabische Zahl (Donator) charakterisiert:

I = Chloranil — II = 2,5-Dichlor-chinon — III = 2,4,7-Trinitrofluorenon — IV = Trinitrobenzol — V = Tetrachlorphthalsäure-anhydrid — VI = Trimesinsäure-trichlorid — 1 = Durol — 2 = Hexamethylbenzol — 3 = Naphthalin — 4 = Phenanthren — 5 = Anthracen — 6 = 1,2-Benzanthracen

⁵³) A. Bier u. J. A. Ketelaar, Rec. Trav. chim. Pays-Bas 73, 264 [1954].

Das Auftreten von Fluoreszenz ist u. a. an die Voraussetzung geknüpft, daß die Anregungsenergie nicht zur Dissoziation einer Bindung im angeregten Molekül ausreicht⁵⁴). Die Fluoreszenzfähigkeit der Molekül-Verbindungen ist somit eine Bestätigung der Vorstellung, daß der angeregte Zustand vorwiegend ionisch ist, denn nur durch die hohe Coulomb-Energie im angeregten Zustand ist diese Vorbedingung überhaupt erfüllt⁵⁵). Die Lage der charge-transfer-Bande erlaubt eine Abschätzung der unteren Grenze der Bindungsenergie des angeregten Zustandes zu etwa 70 bis 80 kcal/Mol, was nicht viel kleiner als der in erster Näherung zu erwartende Wert e^2/r_{AD} (≈ 100 kcal/Mol) ist.

Eine direkte und quantitative Aussage über die Polarität des angeregten Zustandes läßt sich aus der Untersuchung der Verschiebung von CT-Absorption und CT-Fluoreszenz durch polare Lösungsmittel gewinnen: Wenn das Dipolmoment des angeregten Zustandes (μ_E) größer als das Dipolmoment des Grundzustandes (μ_N) ist, muß die Fluoreszenz durch die Wechselwirkung mit einem polaren Lösungsmittel wesentlich stärker langwellig verschoben werden als die Absorption. Die zu dieser Vorstellung entwickelte Theorie⁵⁵) ermöglicht es, aus der Abhängigkeit der Differenz von Absorptions- und Fluoreszenzmaximum ($\tilde{\nu}_A - \tilde{\nu}_F$) von der Orientierungspolarisation

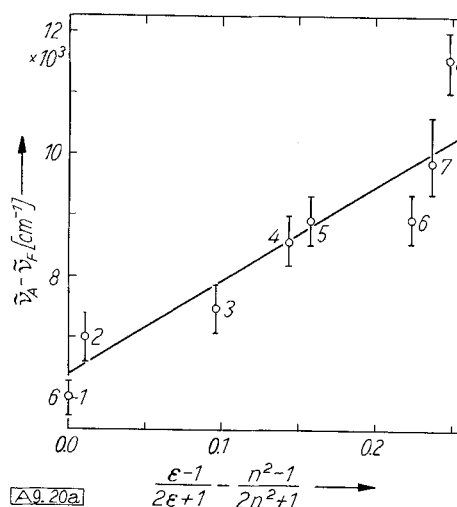


Abb. 20a. Wellenzahldifferenz zwischen Absorptions- und Fluoreszenzmaximum von Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol in verschiedenen Lösungsmitteln: 1 = n-Hexan; 2 = Tetrachlorkohlenstoff; 3 = Dibutyläther; 4 = Chlorbenzol; 5 = Fluorbenzol; 6 = Trifluormethylbenzol; 7 = Benzonitril; 8 = Cyclohexanon

des Lösungsmittels $[(\epsilon-1)/(2\epsilon+1) - (n^2-1)/(2n^2+1)]$ (ϵ = Dielektrizitätskonstante, n = Brechungsindex des Lösungsmittels) die Differenz der Dipolmomente im angeregten und im Grundzustand, $\mu_E - \mu_N$, zu bestimmen. Für die Molekülverbindung Tetrachlorphthalsäure-anhydrid-Hexamethylbenzol (den einzigen bisher aufgefundenen Komplex, der in Lösung bei Raumtemperatur fluoreszenzfähig ist), ergaben die Messungen die in Abb. 20a dargestellten Daten⁵⁶). Aus dem Anstieg der gezeichneten Geraden ergibt sich $\mu_E - \mu_N = 11,5 \pm 3$ D. Dieser Wert ist jedoch zu hoch, weil in den polaren Lösungsmitteln z. T. eine durch die Theorie⁵⁵) nicht erklärbare Blauverschiebung der Absorption beobachtet wird. Unter Berücksichtigung dieses Effekts und mit $\mu_N = 3,3$ D⁵⁶) folgt für μ_E als wahrscheinlichster Wert 12 ± 3 D, während der höchstens zu er-

⁵⁴) Th. Förster: Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck und Rupprecht, Göttingen 1952.

⁵⁵) E. Lippert, Z. Naturforsch. 10a, 541 [1955]; Z. Elektrochem. 61, 962 [1957]; N. Mataga, Y. Kaifu u. M. Koizumi, Bull. chem. Soc. Japan 28, 690 [1955]; 29, 465 [1956].

⁵⁶) J. Czekała u. K.-O. Meyer, unveröffentlicht.

wenig beeinflusst⁵¹⁾ (Tabelle 10), wesentlich stärker jedoch im kristallinen Zustand. Dafür könnte die gleiche Erklärung gelten, wie sie eben für die Spektren erläutert wurde.

Donator	frei	MV in Lösg.	MV krist.
Naphthalin	2,5	1,6	0,35
Phenanthren	3,0	1,3	0,26
1.2-Benzanthracen ..	0,4	0,4	—
Durol	6,1	0,26	0,0022

Tabelle 10. Abklingzeiten der Phosphoreszenz der Kohlenwasserstoffe, frei und in ihren Molekül-Verbindungen (MV) mit Tetrachlorphthalsäure-anhydrid (in sec)⁵¹⁾

Besonders stark beeinflusst wird die Abklingzeit des Durols im Komplex mit Tetrachlorphthalsäure-anhydrid. Auch die Phosphoreszenz-Spektren der Durol-Komplexe sind anomal stark rot-verschoben und völlig ohne Schwingungsstruktur. Eine definitive Erklärung für dieses besondere Verhalten des Durols kann vorerst noch nicht gegeben werden.

3. Schlußbemerkungen

Aus den Elektronenspektren von Donator-Acceptor-Komplexen lassen sich viele interessante Aussagen gewinnen und wichtige Folgerungen ziehen. U. a. besteht die

Möglichkeit, Ionisierungsenergien und — wenn auch nur mit begrenzter Genauigkeit — Elektronenaffinitäten organischer Moleküle zu bestimmen. Die Deutung der charakteristischen Absorptionsbande von Donator-Acceptor-Komplexen als Elektronenüberführungs-Bande führt zur Annahme einer beträchtlichen Veränderung der Elektronenstruktur im angeregten Zustand, die eine prinzipielle Veränderung der Reaktionsmöglichkeiten von A⁻ und D⁺ im Vergleich zu A und D zur Folge hat. Die Photochemie von Donator-Acceptor-Komplexen dürfte daher weitere interessante Ergebnisse versprechen. Praktisch alle Donator-Acceptor-Komplexe sind, wie sich bei den Fluoreszenzmessungen gezeigt hat, photochemisch mehr oder weniger reaktionsfähig, doch liegen hierüber noch keine systematischen Untersuchungen vor.

Die diesem Bericht zugrunde liegenden eigenen Arbeiten wurden durch die Deutsche Forschungsgemeinschaft und den Verband der Chemischen Industrie unterstützt, wofür auch an dieser Stelle vielmals gedankt sei.

Eingegangen am 2. November 1959 [A 9]

Dititanate, innerkristallin quellungsfähige Verbindungen

Von Dr. ALARICH WEISS und Doz. Dr. ARMIN WEISS

Eduard-Zintl-Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Darmstadt

Alkali-dititanate tauschen ihre Kationen gegen langkettige Alkylammonium-Ionen aus, die unter Aufweitung des Gitters in Richtung der c-Achse zwischen die Ti₂O₅-Anionenschichten eingebaut werden. Die Alkylammonium-dititanate gehen mit vielen Verbindungen eindimensionale, innerkristalline Quellung ein. Die Moleküle des Quellungsmittels werden unter weiterer Gitteraufweitung in c-Richtung geordnet zwischen die Schichten eingebaut, so daß Schichteinschlußverbindungen definierter Zusammensetzung entstehen.

Innerkristallin quellungsfähige Verbindungen haben in den letzten Jahren in zunehmendem Maße praktische Bedeutung erlangt. So werden z. B. Montmorillonit-Mineralen mit großen quartären Alkylammonium- oder Alkylpyridinium-Ionen zur Stabilisierung von Lacken und Emulsionen und zur Herstellung besonders temperaturbeständiger Schmierfette verwendet. Die Funktion der quellungsfähigen Verbindungen als Molekülsieb verspricht weitere Anwendungsmöglichkeiten.

Nahezu alle der bisher verwendeten Verbindungen mit innerkristallinem Quellungsvermögen werden als natürliche Minerale gewonnen. Ihre Reinigung bereitet z. T. große Schwierigkeiten. Die Methoden zu ihrer Darstellung befriedigen kaum. Dadurch ist die Aufklärung der für die praktische Verwendung wichtigen Eigenschaften erschwert. Der Nachweis, daß auch die synthetisch gut zugänglichen Di- und Trititanate [Ti₂O₅]²⁻ bzw. [Ti₃O₇]²⁻ zur innerkristallinen Quellung befähigt sind, erscheint daher von besonderem Interesse.

Austauschverhalten der Dititanate

Dititanate Me₂Ti₂O₅ und Trititanate Me₂Ti₃O₇ sind bereits früher beschrieben worden. Nach Barblan sollten in diesen Verbindungen Bänder von TiO₆-Oktaedern zu lockeren dreidimensionalen Gerüsten verknüpft sein. Aus der leichten Hydrolysierbarkeit und der Zunahme des spezifischen Gewichtes in einer Thallium(I)-Salzlösung wurde auf ein zeolithisches Ionenaustauschvermögen geschlossen¹⁾. Schmitz-DuMont und Mitarbeiter dagegen haben für das Kalium-Dititanat eine Schichtstruktur angenommen²⁾.

Eigene Versuche zeigten, daß sich die Natrium-Ionen des Na₂Ti₂O₅ nur an der äußeren Kristalloberfläche

gegen NH₄⁺, K⁺, TI⁺, Mg²⁺ oder Ca²⁺ austauschen lassen. Ähnlich wie bei Muskowit und Biotit³⁾ gelingt aber ein quantitativer Austausch der Na⁺-Ionen gegen große primäre n-Alkylammonium-Ionen. Die Dititanat-Kristalle bleiben dabei erhalten, ihre Dicke nimmt jedoch um ein Vielfaches zu. Häufig spaltet der Kristall sogar in dünnste Lamellen auf. Der quantitative Austausch erfordert bei 60 °C für 1 bis 2 mm große Kristalle ca. 1 bis 2 Monate.

n-Alkylammonium-dititanate

Die röntgenographische Untersuchung an Einkristallen ergab, daß beim Eintauch von n-Alkylammonium-Ionen zwei Gitterdimensionen unverändert bleiben. Die dritte Gitterdimension wird stark vergrößert, umso mehr, je länger die Alkyl-Kette ist (Tabelle 1).

Kation	Gitterdimensionen (Å)*		
	d ₍₁₀₀₎	b	d ₍₀₀₁₎
Na ⁺	8,9 ₈	3,8 ₈	3-8,40 ⁺)
n-C ₈ H ₁₇ NH ₃ ⁺ ..	8,8 ₈	3,8 ₇	18,0 ₃
n-C ₁₀ H ₂₁ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₇	3,8 ₈	20,3 ₂ (16,7 ₉)**)
n-C ₁₂ H ₂₅ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₄	3,8 ₈	24,5 ₃ (20,4 ₄)**)
n-C ₁₄ H ₂₉ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₅	3,8 ₈	29,1 ₈ (26,3 ₂)**)
n-C ₁₆ H ₃₃ NH ₃ ⁺ ..	8,9 ₂	3,8 ₈	31,8 ₆
n-C ₁₈ H ₃₇ NH ₃ ..	8,9 ₈	3,8 ₄	35,1 ₇

*) Die gewählte Aufstellung ist nach den Quellungsversuchen naheliegend. Sie bringt vor allem auch die Analogie zum Trititanat (Ti₃O₇)²⁻ zum Ausdruck. Die Symmetrie des Na₂Ti₂O₅ ist P 2₁ oder P 2₁/m mit β = 94°.

**) Die Werte in Klammern wurden an Kristallen gemessen, die nach dem Ionenaustausch einer mechanischen Beanspruchung unterlagen.

+) Die Elementarzelle der Na⁺-Verbindung enthält drei Dititanat-Schichten.

Tabelle 1. Gitterdimensionen einiger Dititanate Me₂Ti₂O₅

3) Armin Weiss, Z. anorg. allg. Chem. 297, 257 [1958]; Armin Weiss, A. Mehler u. U. Hofmann, Z. Naturforsch. 11b, 435 [1956].

1) F. F. Barblan, Schweiz. mineralog. petrogr. Mitt. 23, 295 [1943].

2) Vgl. z. B. O. Schmitz-DuMont u. H. Reckhard, Mh. Chem. 90, 134 [1959].