

# Untersuchungen einiger schneller Reaktionen in Gasen durch Blitzlichtphotolyse und kinetische Spektroskopie (Nobel-Vortrag) [\*\*]

VON R. G. W. NORRISH [\*]

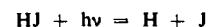
## Einleitung

Die Erkenntnis, daß freie Radikale und Atome an chemischen Reaktionen teilnehmen, hat die Aufmerksamkeit auf die photochemischen Prozesse gelenkt, die nicht nur in der Geochemie der oberen Atmosphäre von ausschlaggebender Bedeutung sind, sondern auch vielen Reaktionen der organischen Chemie zugrunde liegen, bei denen freie Radikale und Triplettzustände eine Rolle spielen. Diese Erkenntnis hat auch zur Entwicklung von Gas-Lasern und zur Aufklärung pyrolytischer Reaktionen sowie von Verbrennungs- und Explosionsvorgängen geführt.

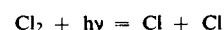
Die klassische Photochemie entstand 1908 durch die Erkenntnis von Stark, daß zwischen dem primären und dem sekundären photochemischen Prozeß unterschieden werden muß. Der primäre Prozeß ist das unmittelbare Resultat der Absorption eines Lichtquants durch ein Molekül oder Atom; die Produkte des Primärprozesses leiten die darauffolgenden „Dunkelreaktionen“ ein, die als sekundäre Prozesse bezeichnet werden [1]. Die ganze Skala der photochemischen Phänomene konnte diesem einfachen Modell angepaßt werden: Fluoreszenz, Phosphoreszenz, photolytische und photosynthetische Prozesse, photokatalytische und photosensibilisierte Reaktionen. Die Bestimmung der Quantenausbeute führte zur Unterscheidung zwischen endoaktinischen und exoaktinischen Reaktionen. Die endoaktinischen Reaktionen verlaufen endotherm, entnehmen ihre Energie dem absorbierten Lichtquant und überschreiten selten eine Gesamtquantenausbeute von zwei; die exoaktinischen Reaktionen sind exotherm und geben ihre gespeicherte Energie durch einen photochemischen Anstoß frei. Sie sind gewöhnlich Kettenreaktionen mit hoher Quantenausbeute und gelegentlich explosivem Charakter. Beispielsweise ist die Dissoziation von Jodwasserstoff in seine Elemente mit 2200 cal endotherm und ihre Quantenausbeute ist auf zwei [2] beschränkt, während die Chlorwasserstoffsynthese aus den Elementen mit 22000 cal exotherm ist und eine Quantenausbeute bis zu  $10^6$  haben kann [3].

Es war in der Tat die Untersuchung dieser beiden Reaktionen, aus der zuerst gefolgert wurde, daß der Reaktand bei der Primärreaktion der Photolyse in Atome

zerfallen kann. (Später wurde diese Folgerung auf freie Radikale ausgedehnt.) Im ersten Fall haben wir



im zweiten



dem sich die bekannte  $\text{H}_2$ - $\text{Cl}_2$ -Kettenreaktion anschließt.

Bodenstein, Warburg und Nernst [4] verdanken wir viel. Durch ihre Arbeiten wurde die Beteiligung von Atomen an chemischen Reaktionen offenbar und die Konzeption der Kettenreaktion eingeführt. R. W. Wood [5] und Bonhoeffer [6] konnten die Reaktionen von Wasserstoffatomen feststellen, die in Wasserstoffgas durch eine elektrische Entladung erzeugt wurden, während Paneth [7] die Bildung freier Alkylradikale durch Pyrolyse von Metallalkylen eindeutig nachwies.

Gleichzeitig führten die Untersuchungen insbesondere von Franck [8] und V. Henri [9] über die Bandenspektren gasförmiger Moleküle zur Klärung der quantenhaften Mechanismen der thermischen Dissoziation sowie der Photo- und Prädissoziation. Durch diese Untersuchungen wurde die Bildung freier Radikale und Atome sowohl im Grundzustand als auch in angeregten Elektronenzuständen nachgewiesen. – Es kann mit Recht behauptet werden, daß die Verbindung zwischen Photokinetik und Spektroskopie neue Einblicke in die Mechanismen der chemischen Reaktionen ermöglichte und die Rolle von Atomen, freien Radikalen und angeregten Spezies als kurzlebige Zwischenprodukte verdeutlichte. Die Summe ihrer Reaktionen entspricht der Umwandlung der Reaktanden in die Endprodukte. Die Reaktionen dieser Zwischenprodukte sind jedoch so schnell, daß sie mit klassischen Methoden weder beobachtet noch isoliert werden können; ihre Art und Beteiligung konnte bis vor kurzem nur durch Indizienbeweise aus Reaktionskinetik, Quantenausbeuten und spektroskopischen Eigenschaften der Reaktanden abgeleitet werden.

Wenn weitere Fortschritte erzielt werden sollten, mußte daher versucht werden, die Gegenwart der kurzlebigen Zwischenprodukte in thermischen und photochemischen Reaktionen auf objektive Art nachzuweisen. Der Autor und seine Mitarbeiter versuchten 1946 vergeblich, mit kontinuierlichen Lichtquellen höchster Intensität (z. B. einem 10 kW-Hochdruck-Quecksilber-

[\*] Prof. Dr. R. G. W. Norrish  
Cambridge University, Cambridge (England),  
Department of Physical Chemistry

[\*\*] Copyright © The Nobel Foundation 1968. – Wir danken der Nobel-Stiftung, Stockholm, für die Genehmigung zum Druck dieser Übersetzung.

[1] J. Stark, Physik. Z. 9, 889, 894 (1908).

[2] E. Warburg, S.-B. preuß. Akad. Wiss., physik.-math. K. 1916, 314; 1918, 300.

[3] M. Bodenstein u. W. Dux, Z. physik. Chem. 85, 297 (1913).

[4] Siehe R. G. W. Norrish, Bakerian Lecture, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 301, 1 (1967).

[5] R. W. Wood, Philos. Mag. (VI) 44, 538 (1922).

[6] K. F. Bonhoeffer, Z. physik. Chem. 113, 199 (1924).

[7] F. Paneth u. W. Hofeditz, Ber. dtsch. chem. Ges. 62, 1335 (1929); siehe auch F. Paneth u. W. Lautsch, ibid. 64, 2702 (1929).

[8] J. Franck, Trans. Faraday Soc. 21, 536 (1926).

[9] V. Henri, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 177, 1037 (1923)

bogen) den spektroskopischen Nachweis einer stationären Konzentration von Zwischenprodukten bei Reaktionen wie Photolyse und Photooxidation von Ketonen zu erbringen. In keinem Fall wurde irgendein Absorptionsspektrum beobachtet, das reagierenden Zwischenprodukten hätte zugeordnet werden können; sie waren offensichtlich so reaktionsfähig, daß mit den damaligen Methoden keine zum Nachweis ausreichende stationäre Konzentration erhalten werden konnte.

## 2. Blitzlichtphotolyse und kinetische Spektroskopie

Die Erkenntnis, daß viel höhere „augenblickliche“ Lichtintensitäten durch einen starken Lichtblitz als durch eine konventionelle Lichtquelle erzeugt werden konnten, und daß ein solcher Blitz nicht länger als die Lebensdauer der Zwischenprodukte zu sein brauchte,

Blitz (Spektroblitz) in bestimmten kurzen Zeitabständen zündet ( $\mu\text{sec}$  oder  $\text{msec}$ ) [13]. Der Photoblitz wird durch Entladen einer Kapazität von etwa  $40\ \mu\text{F}$  bei  $10\ \text{kV}$  über ein Edelgas wie Krypton oder Xenon in einem Quarzgefäß von im allgemeinen  $50\ \text{cm}$  Länge und  $1\ \text{cm}$  Durchmesser erzeugt. Als Reaktionsgefäß dient eine Quarzröhre von ähnlichen Dimensionen mit planaren Quarzfenstern, die sich in geringem Abstand parallel zur Photoblitzröhre befindet. Die Spektroblitzlampe besteht aus einer Quarzkapillare von  $10\ \text{cm}$  Länge, deren Achse in der Verlängerung der Achse des Reaktionsgefäßes angeordnet ist. Die Spektroblitzlampe hat ein ebenes Quarzfenster, so daß mit einer Linse und einer Blende ein Lichtstrahl longitudinal durch das Reaktionsgefäß in ein geeignetes Spektrometer geführt werden kann, mit welchem sich das Absorptionsspektrum des reagierenden Systems zu jedem beliebigen Zeitabstand nach dem Photoblitz aufnehmen läßt (siehe Abb. 1). Wie zuvor geht die Entladung durch ein Edelgas.

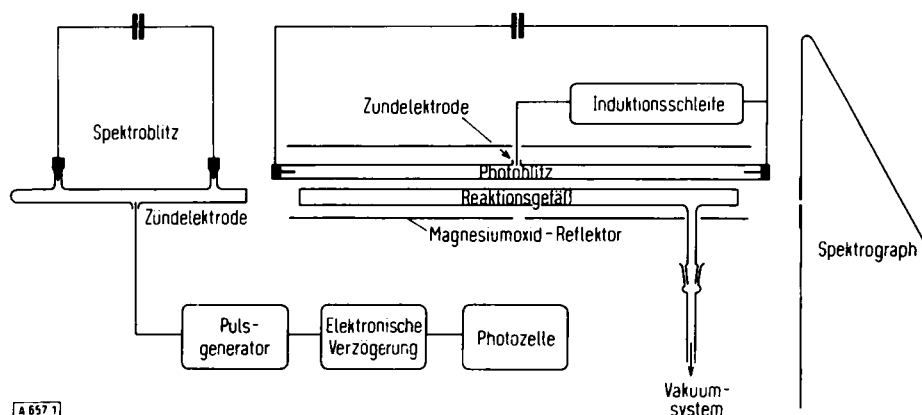


Abb. 1. Schematische Darstellung der Blitzlichtphotolyse-Apparatur.

regte Porter und mich dazu an, die Wirkung solcher Blitze auf photochemische Systeme zu untersuchen [10]. Durch Entladung einer Kondensatorbank von  $10000\ \text{J}$  über eine Edelgasstrecke konnten  $2\text{--}3\ \text{msec}$  lange Lichtblitze erhalten werden, die Reaktanden wie Stickstoffdioxid, Chlor, Keten, Aceton und Biacetyl mit hoher Ausbeute – in einigen Fällen bis zu  $100\%$  – photolytisch zersetzten. Offensichtlich mußte in solchen Systemen momentan eine sehr hohe Konzentration an freien Radikalen oder Atomen vorhanden sein, die durch Absorptionsspektroskopie nachweisbar sein sollte. Dies wurde zuerst von Porter [11] erreicht. Unter Verwendung eines zweiten Blitzes geringerer Leistung, der mechanisch nach der Methode von Oldenberg [12] in bestimmten kurzen Abständen nach dem ersten Blitz gezündet wurde, konnte Porter die vollständige Dissoziation von Chlor durch das Verschwinden der  $\text{Cl}_2$ -Absorption und sein Wiederauftreten durch Rekombination der Atome nach einigen Millisekunden beobachten.

Die moderne Blitzlichtphotolyse, welche sich aus diesen Anfängen entwickelte, verwendet eine elektronische Technik, wobei der erste Blitz (Photoblitz) den zweiten

Die Energie, welche durch die Entladung eines Kondensators freigesetzt wird, beträgt  $E = \frac{1}{2} CV^2$  Joule, wenn die Kapazität in Mikrofarad und die Spannung in Kilovolt gemessen wird. Bei vorgegebener Energie ist der Blitz um so kürzer, je kleiner die Kapazität  $C$  und je größer die Spannung  $V$  sind; die Selbstinduktivität des Schaltkreises muß so niedrig wie möglich gehalten werden. Für den Photoblitz sind  $2000\ \text{J}$  angemessen, die durch Entladung von  $40\ \mu\text{F}$  bei  $10\ \text{kV}$  erhalten werden. Seine Halbwertszeit beträgt etwa  $10\ \mu\text{sec}$ . Für den Spektroblitz wird im allgemeinen eine Entladung von  $100\ \text{J}$  benutzt, die sich aus  $2\ \mu\text{F}$  bei  $10\ \text{kV}$  ergibt; seine Halbwertszeit liegt bei  $2\ \mu\text{sec}$ . Der Gasdruck in beiden Lampen soll  $50\text{--}100\ \text{Torr}$  betragen. Das Reaktionsgefäß kann doppelwandig ausgeführt werden, um das Einbringen gasförmiger oder flüssiger FarbfILTER in den ringförmigen Zwischenraum zu gestatten. Das Reaktionsgefäß und die Photolyse-lampe sind von einem zylindrischen Reflektor umgeben, der auf der Innenseite mit Magnesiumoxid beschichtet ist. Die Apparatur kann auch in einen zylindrischen elektrischen Ofen eingebaut werden. Eine ausführliche Beschreibung der Apparatur, die während

[10] R. G. W. Norrish u. G. Porter, Nature (London) 164, 658 (1949).

[11] G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 200, 284 (1950).

[12] O. Oldenberg, J. chem. Physics 3, 266 (1935); 2, 713 (1934).

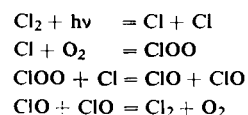
[13] R. G. W. Norrish, G. Porter u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 216, 165 (1955).

unserer Arbeiten etwas modifiziert wurde, geben *Norrish*, *Porter* und *Thrush*<sup>[13]</sup>. Verbesserungen wurden durch Verwendung von hochdurchlässigem „Spectrosil“-Quarzglas erzielt, das bis 1600 Å durchlässig ist, außerdem durch Lithiumfluoridfenster und die Anwendung eines Vakuumspektrographen zum Nachweis von Zwischenprodukten, deren Absorptionsspektren im fernen UV liegen. Von großer Bedeutung für die Zukunft ist die Verkürzung der Blitze, um eine größere Zeitauflösung zu erreichen, und die Entwicklung von hochdurchlässigen Materialien, aus denen Apparate für die Photolyse mit kürzerwelligem Licht als bisher gebaut werden können.

Es läßt sich leicht ausrechnen, daß eine „augenblickliche“ Verteilung von nur 1 Joule an Energie (d.h. etwa 0,05 % der gesamten Leistung des Photoblitzes) auf 150 ml Gas bei 1 Torr Druck die Temperatur der Reaktanden um etwa 5000 °C anhebt, da sie während des kurzen Blitzes nicht abkühlen können. Deshalb sollten die Experimente aus der Anfangszeit der Blitzlichtzersetzung eher als Blitzlichtpyrolyse denn als -photolyse angesehen werden. Wenn der Temperaturanstieg nicht durch starke Verdünnung des Systems mit einem Inertgas kompensiert wird, können wir nicht erwarten, die photochemischen Effekte ohne thermische Komplikationen zu studieren. Durch Einführung von Inertgas bei Drucken, die 100- bis 500-mal höher als der Partialdruck des Reaktanden sind, kann der Temperaturanstieg jedoch unter 10 °C gehalten werden, was für praktische Zwecke als isotherm angesehen werden kann. Bei Reaktionen in Lösung gibt es dieses Problem natürlich nicht. Die Aufheizung durch das Blitzlicht können wir in unverdünnten Systemen mit Vorteil benutzen, um ihnen einen adiabatischen Wärmestoß zu erteilen. Diese Methode ist in vielen Fällen der Stoßwellenmethode überlegen und sicher einfacher anzuwenden, denn durch Blitzlichtaufheizung wird das ganze System augenblicklich und nahezu homogen auf hohe Temperaturen gebracht. Dies gestattet den Nachweis der kurzlebigen Produkte der Pyrolyse sowie der Bildung und des Zerfalls von Zwischenprodukten, die in Kettenreaktionen zur Explosion führen können. In der Tat ermöglicht es die Homogenität des Explosionsprozesses, die daran beteiligten Radikale durch Absorption in ihrem nicht angeregten Zustand nachzuweisen; wir haben in einem 50 cm langen Reaktionsgefäß eine „Flammenfront“ von scheinbar 50 cm Dicke, welche sich erheblich von dem dünnen Element, das eine explosive Welle erzeugt, unterscheidet. Das ist wichtig, weil das Verfahren zum ersten Male die Beobachtung von Reaktionen nicht-angeregter Spezies ermöglicht, die zu Explosionen führen, und gleichzeitig die Beobachtung der elektronisch angeregten Spezies gestattet, auf die wir früher beschränkt waren.

So gibt es also zwei Arten, wie wir die Techniken der kinetischen Spektroskopie und der Blitzlichtphotolyse nutzen können – die *isotherme* Methode und die *adiabatische*. Ihr Anwendungsbereich ist fast unbegrenzt; ich muß mich mit allgemeinen Bemerkungen und drei typischen Beispielen begnügen.

Das erste Ziel der Blitzlichtphotolyse, nämlich die Beobachtung der Bildung und des Verschwindens von Radikalen, ist bereits erreicht. Nach der ersten Demonstration der Chlor-Dissoziation wurde das Spektrum des ClO-Radikals zum erstenmal bei der Blitzlichtphotolyse einer Mischung von Chlor und Sauerstoff gefunden. Die Entstehung des Radikals wurde der fast vollständigen Dissoziation von Chlor zugeschrieben und den Reaktionen, die von Chloratomen in einer Sauerstoffatmosphäre zu erwarten sind. Es konnte gezeigt werden, daß die Reaktionsfolge



bei welcher der Endzustand des Systems mit dem Anfangszustand übereinstimmt, für die Erklärung der Reaktion vollständig genügt.

Das Studium dieser Reaktion<sup>[14]</sup> führte zum ersten Erfolg bei der Anwendung der Blitzlichtphotolyse auf die chemische Kinetik und wird nachher genauer von meinem Kollegen Professor *Porter* beschrieben werden.

Dr. *Husain* hat Zitate für etwa sechzig einfache freie Radikale und für Atome gesammelt, die durch Absorption erkannt und charakterisiert wurden, und zwar sowohl bei der isothermen als auch bei der adiabatischen Blitzlichtphotolyse und der Explosion. Wichtig darunter sind CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, NH, NH<sub>2</sub>, OH, HCO, HNO, CN, CS, ClO, BrO, JO, NCl, NCl<sub>2</sub>, PH, PH<sub>2</sub>, PO, PN, SH, SO, SiO, TeO, TeH, W, Te, Sn, Hg, Fe, Mn und auch hoch angeregte Schwingungszustände von Molekülen wie etwa O<sub>2</sub>. Diese Sammlung bildet den ersten Schritt zur Aufklärung der Radikalreaktionen, die durch die kinetische Spektroskopie beobachtet werden. Um dies deutlich zu machen, werden wir nun zwei Anwendungsbeispiele der isothermen Technik betrachten: das erste betrifft die primäre Photolyse von Nitrosylhalogeniden, das zweite die Sekundärreaktionen bei der Photolyse von Stickstoffdioxid, Chlordioxid und Ozon.

### 3. Anregung von Schwingungsenergie durch eine Primärreaktion

#### 3.1. Blitzlichtphotolyse von Nitrosylhalogeniden – Schwingungsrelaxation

Die Spektrenfolge in Abbildung 2 zeigt den Verlauf der photolytischen Dissoziation von Nitrosylchlorid (typisch auch für Nitrosylbromid), die in der Gegend von 2600 Å stattfindet<sup>[15]</sup>. Das Studium vieler Platten ergab, daß sich das Primärprodukt, NO, in einem hochangeregten Schwingungszustand des elektronischen Grundzustandes befindet, alle Zustände von

[14] G. *Porter* u. F. J. *Wright*, Discuss. Faraday Soc. 14, 23 (1953).

[15] N. *Basco* u. R. G. W. *Norrish*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 268, 291 (1962).

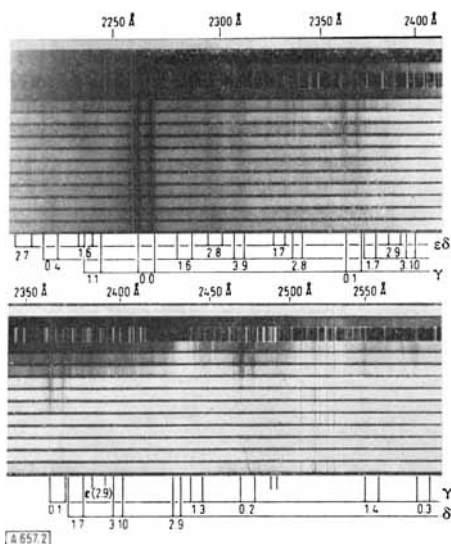
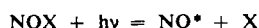


Abb. 2. Schwingungsmäßig angeregtes NO aus NOCl. Obere Aufnahme: Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, 1  $\mu$ sec Verzögerung, Eisenspektrum zum Vergleich, Verzögerung 3, 6, 8,5, 11, 16,5, 23,5, 30, 45, 59, 70, 96 und  $\infty$   $\mu$ sec. Druck von NOCl und N<sub>2</sub>: 1 bzw. 375 Torr. Untere Aufnahme: Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, Eisenspektrum zum Vergleich, Verzögerung 1, 3, 6, 11, 16,5, 23,5, 30, 45, 59, 70 und  $\infty$   $\mu$ sec. Druck von NOCl und N<sub>2</sub>: 2 bzw. 420 Torr.  $\gamma$ ,  $\delta$  und  $\epsilon$  bezeichnen die Zuordnung zum  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -System. Blitzenergie 1600 J (nach Basco und Norrish, 1962).

$\nu'' = 11$  bis  $\nu'' = 0$  umfassend. Alle diese wurden in Absorption in den  $\beta$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - und  $\epsilon$ -Spektren von NO beobachtet; die Rotationstemperatur der Moleküle blieb jedoch unbeeinflusst. Als NO in den Mantel des Reaktionsgefäßes eingeführt und somit als Lichtfilter benutzt wurde, zeigte sich, daß diese angeregten Spezies nicht auf eine sekundäre Anregung der NO-Moleküle zurückzuführen sind. Unter Berücksichtigung aller Möglichkeiten wurde geschlossen, daß NO\* durch primäre Photolyse der Halogenide NOX entsteht:



Die relative „augenblickliche“ Besetzung der höheren Schwingungszustände von Stickoxid nahm zu, wenn der Druck des Halogens abnahm. Am Anfang ließ sich der Zustand  $\nu'' = 1$  kaum nachweisen. Die höher angeregten Zustände zerfielen jedoch extrem schnell; ihr Zerfall nahm mit dem Druck des Halogenids zu. Es stellte sich schließlich der Zustand  $\nu'' = 1$  ein, der sich anhäufte und im wesentlichen als einziger angeregter Zustand nach dem Photoblit nachzuweisen war. Die Zerfallsgeschwindigkeit wird durch den Druck des unveränderten Nitrosylhalogenids bestimmt; Inertgase haben keinen Einfluß.

Die Schnelligkeit des Zerfalls von NO\* und die spezifische Wirkung der Muttersubstanz NOX lassen vermuten, daß bei der Desaktivierung Nahresonanz-Übergänge im Spiele sind, was durch die Tatsache gestützt wird, daß die Schwingungsfrequenzen von NO zwischen  $\nu = 11$  und  $\nu = 1$  zwischen 1900 und 1600  $\text{cm}^{-1}$  liegen, während für NOCl und NOBr die Frequenz der NO-Bindung nach Burns und Bernstein<sup>[16]</sup> 1800  $\text{cm}^{-1}$  beträgt.

[16] W. G. Burns u. H. J. Bernstein, J. chem. Physics 18, 1669 (1950).

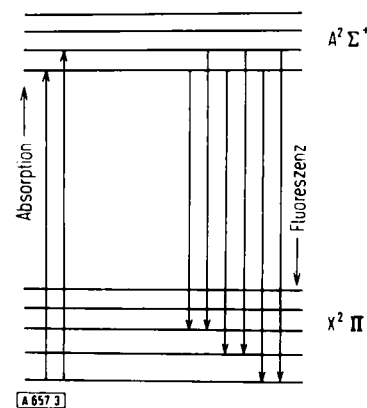


Abb. 3. Schematische Darstellung der Besetzung von Schwingungszuständen des NO im elektronischen Grundzustand durch Fluoreszenz.

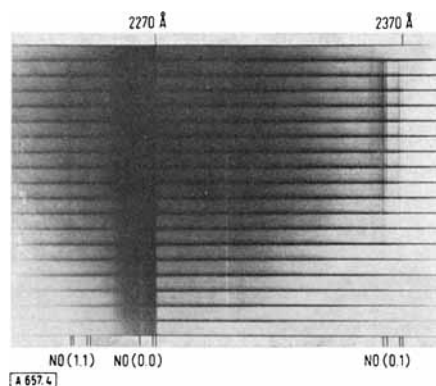


Abb. 4. NO, 2 $\Pi$  ( $\nu = 1$ ), erzeugt durch Blitzlichtfluoreszenz von NO. Die Spektren zeigen den Zerfall dieser Spezies. Spektrenfolge von oben nach unten: Aufnahme vor dem Blitz, keine Verzögerung, Verzögerung 10, 16, 21, 26, 31, 37, 43, 50, 58, 69, 82, 94, 108, 125, 144, 169 und 194  $\mu$ sec. Druck von NO und N<sub>2</sub>: 5 bzw. 600 Torr, Blitzenergie 1600 J (nach Basco, Callear und Norrish, 1960).

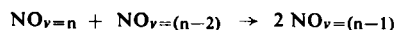
An dieser Stelle ergibt sich jedoch eine scheinbare Anomalie. Nach einer Beobachtung von Pearse und Gaydon<sup>[17]</sup> können die ersten fünf Schwingungszustände im Grundzustand von NO durch Fluoreszenz besetzt werden, wie es Abbildung 3 schematisch zeigt. Die Fluoreszenz, welche aus der  $\nu = 0$ -Progression  $A^2\Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$  von NO besteht, wurde ebenfalls von Basco, Callear und Norrish<sup>[18]</sup> mit der Blitzlichttechnik beobachtet; sie konnten jedoch keine höheren Zustände als  $\nu = 1$  in Absorption beobachten, mit Ausnahme von  $\nu = 2$ , das äußerst schwach auftritt (Abb. 4). Es könnte postuliert werden, daß die höheren Zustände relativ zum ersten Zustand sehr schwach besetzt werden, aber das ist nicht der Fall. Durch Intensitätsvergleich der Fluoreszenzbanden konnten Pearse und Gaydon feststellen, daß die ersten fünf Zustände fast gleich besetzt werden. Hier liegt das Problem: Warum ist nur der Zustand  $\nu = 1$  mit der kinetischen Spektroskopie nachweisbar, und warum zerfallen die Zustände  $\nu = 2, 3, 4$  und 5 zu schnell, um in Absorption beobachtet zu werden, wenn die gleichen und höheren Zustände, die bei der Photolyse der Nitrosylhalogenide auftreten, leicht nachzuweisen sind und ihr Zerfall, sei er auch schnell, leicht im Mikrosekundenbereich verfolgt werden kann?

[17] R. W. B. Pearse u. A. G. Gaydon: Identification of Molecular Spectra. Chapman and Hall, London 1950.

[18] N. Basco, A. B. Callear u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 260, 293 (1961); 269, 180 (1962).

Diese scheinbare Anomalie kann durch die beiden folgenden Hypothesen beseitigt werden [19]:

1. Die günstigsten Resonanzstöße finden zwischen eng benachbarten Schwingungszuständen von Molekülen statt, z. B.



Wegen der Frequenzänderung von Zuständen durch Anharmonizität erhält man die günstigsten Stöße, wenn sich die Quantenzahlen der Zustände wie oben um 2 unterscheiden.

2. Im Augenblick der Entstehung aus dem Nitrosylhalogenid wird  $\text{NO}^*$  in sehr hohen Schwingungszuständen, etwa  $v = 12, 11$  oder  $10$ , gebildet.

Die Schwingungsenergie von  $v = 11$  beträgt 55 kcal, und da die Bindungsenergie von  $\text{NO}-\text{Cl}$  38 kcal beträgt, reicht die Energie des Lichtquants (etwa 98 kcal bei 2800 Å) völlig aus, um  $\text{NO}^*$  in sehr hohen Schwingungszuständen aus  $\text{NOCl}$  zu bilden. Dasselbe gilt für  $\text{NOBr}$ . Folglich besteht eine Lücke zwischen etwa  $v = 10$  und  $v = 0$ ; in Abwesenheit anderer desaktivierender Spezies (Inertgase sind unwirksam) können die hohen Schwingungszustände nicht abgebaut werden. Dies ist natürlich eine idealisierte Annahme; niedrigere Zustände können sich, wie wir gesehen haben, durch Stoßdesaktivierung mit Spezies wie Nitrosylhalogeniden bilden, aber dies wird langsam verglichen mit der Selbstdesaktivierung sein. Wenn die niedrigen Zustände besetzt werden, wird die resonanzartige Selbstlöschung zunehmen, aber stets wird eine irreguläre Verteilung vorliegen, die eine Verzögerung verursacht. Da ja höhere Zustände kontinuierlich durch den Blitz nachgeliefert werden, bleibt die irreguläre Verteilung erhalten, und während des Blitzes können alle Zustände beobachtet werden.

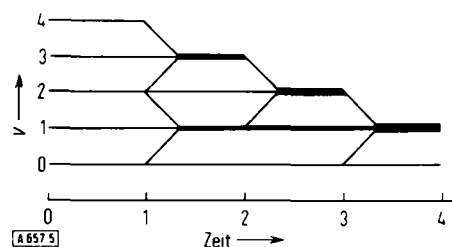


Abb. 5. Schematische Darstellung der Schwingungsrelaxation von NO durch Selbstlöschung.

Wenn dagegen die ersten fünf Schwingungszustände des elektronischen Grundzustandes von NO durch Fluoreszenz besetzt werden, dann sind sie, wie wir oben gesehen haben, beinahe gleichmäßig besetzt; so kann der hochwirksame Prozeß der Selbstlöschung, der in der ersten Hypothese beschrieben ist, wie Abbildung 5 zeigt, stattfinden. Alle Zustände werden bis auf  $v = 1$  desaktiviert, bei dem der Resonanzprozeß notwendigerweise aufhört. Der Sturz auf der Stufenleiter geht so schnell vor sich, daß nur der niedrigste Zustand überbesetzt erscheint, der nur langsam durch

[19] R. G. W. Norrish: The Study of Energy Transfer in Atoms and Molecules by Photochemical Methods. 12. Solvay Conference, Brüssel 1962. The Transference of Energy in Gases, Interscience Publishers, New York 1964, S. 99.

die wenig wirksame Umwandlung durch Stöße in Translationsenergie desaktiviert werden kann. Wenn wir jedoch eine Lücke in der Schwingungsverteilung haben oder Unregelmäßigkeiten in der Besetzung der Schwingungszustände wie bei dem aus Nitrosylhalogeniden gebildeten  $\text{NO}^*$ , muß die Resonanzdesaktivierung aufhören oder langsamer werden, so wie es für einen idealisierten Fall in Abbildung 6 gezeigt ist. Folglich sind alle höheren Zustände überbesetzt.

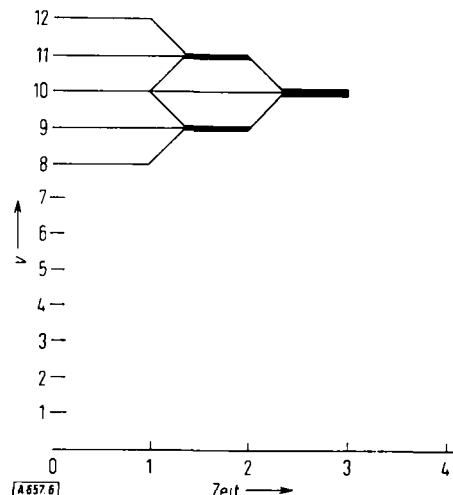
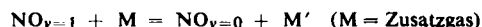


Abb. 6. Schematische Darstellung der begrenzten Schwingungsrelaxation von isoliert liegenden höheren Zuständen des NO (idealisiert).

Die Überbesetzung des Zustandes  $\text{NO}_{v=1}$  im elektronischen Grundzustand durch Fluoreszenz (Abb. 4) ermöglicht das quantitative Studium der Relaxationsreaktion [18]



Die absolute Konzentration von  $\text{NO}_{v=1}$  läßt sich durch Photometrieren der Spektren bestimmen, denn die (0,1)-Bande kann spektroskopisch in Absorption bei Stickoxid von Atmosphärendruck nachgewiesen werden. Da die Konzentration im Gleichgewicht gegeben ist durch

$$[\text{NO}^*] = [\text{NO}] e^{-\frac{h\nu}{kT}}$$

können die photometrischen Kurven auf absolute Konzentrationen geeicht werden, indem eine bestimmte Linie der Bande zur Messung ausgewählt wird. Auf diese Weise wurden die Kurven in Abbildung 7

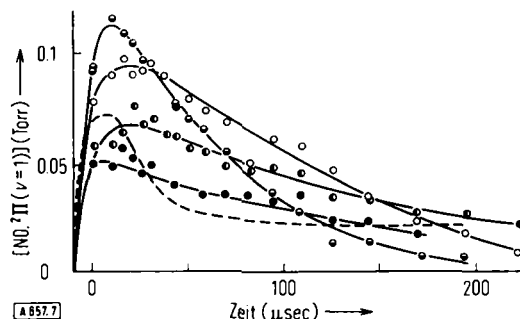


Abb. 7. Zunahme und Zerfall von  $\text{NO}, 2\Pi (v=1)$ , photometrisch bestimmt. O: 2 Torr NO + 600 Torr  $\text{N}_2$ , 1600 J; ●: 2 Torr NO + 220 Torr  $\text{N}_2$ , 1600 J; ○: 1 Torr NO + 600 Torr  $\text{N}_2$ , 1600 J; ⊙: 5 Torr NO + 600 Torr  $\text{N}_2$ , 1600 J; ----: 50 Torr NO + 467 Torr  $\text{N}_2$ , 900 J (nach Basco, Callear und Norrish, 1960).

erhalten. Logarithmisch aufgezeichnet ergeben sie in guter Näherung Geraden, was einen Zerfallsprozeß 1. Ordnung anzeigt. Aus den Geraden ergibt sich die unimolekulare Zerfallskonstante  $k_3$ , wobei  $1/k_3$  die mittlere Lebensdauer  $\tau$  der angeregten Spezies ist. Wenn diese  $Z$  Stöße pro Sekunde erleidet, dann ist die Wahrscheinlichkeit der Energieübertragung (Löschwahrscheinlichkeit) pro Stoß gegeben durch

$$P_{1-0} = \frac{1}{\tau Z} = \frac{k_3}{Z}$$

$k_3$  kann in zwei Terme aufgespalten werden, die von der Relaxation durch NO und durch ein Zusatzgas M abhängen. Dann ist

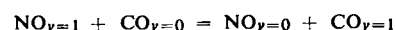
$$k_3 = k_4(\text{NO}) + k_5(\text{M})$$

$k_4$  und  $k_5$  können aus den Werten von  $k_3$  berechnet werden, die aus Kurven wie denen in Abbildung 7 abgeleitet werden. Tabelle 1 zeigt vorläufige Daten für die Löschwahrscheinlichkeit von Zusatzgasen M. Der hohe Wert für Wasser ist wahrscheinlich auf eine chemische Reaktion zurückzuführen.

Tabelle 1. Löschwahrscheinlichkeit von Zusatzgasen M bei der Reaktion  $\text{NO}_v=1 + \text{M} = \text{NO}_v=0 + \text{M}'$ .

M	NO	CO	H <sub>2</sub> O	CO <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	Kr
$P_{1-0}$	$3,55 \cdot 10^{-4}$	$0,25 \cdot 10^{-4}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	$4 \cdot 10^{-7}$	0

Weitere Untersuchungen<sup>[18]</sup> der Relaxation in Gegenwart von CO zeigten unmißverständlich, daß der Prozeß durch Resonanzübertragung der Schwingungsenergie vor sich geht



Die Konzentration an  $\text{CO}^*$  wurde durch Photometrieren der unaufgelösten Bande der vierten positiven Gruppe  $A^1\Pi \leftarrow X^1\Sigma^+$  bestimmt, die im Spektrum von CO bei Atmosphärendruck erscheint und benutzt werden kann, um in absolutem Maßstab den Schwingungsaustausch zwischen NO und CO zu messen, wie es in Abbildung 8 gezeigt ist.

Studien der Photolyse von  $(\text{CN})_2$ , CNBr und CNJ (allgemein CNR) durch kinetische Spektroskopie ergeben ähnliche Resultate wie sie für NOBr und NOCl

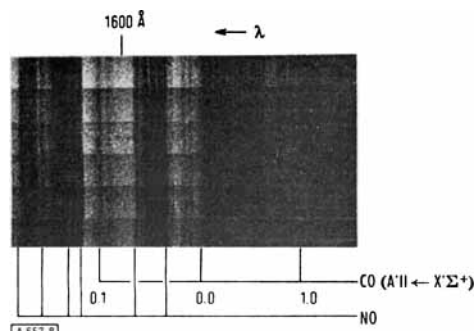
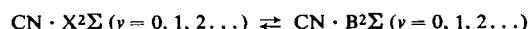


Abb. 8. Bildung von  $\text{CO}(\nu=1)$  im Grundzustand durch Resonanz von  $\text{CO}(\nu=0)$  mit  $\text{NO}(\nu=1)$  im Grundzustand. Spektrenfolge von oben nach unten: Aufnahme vor dem Blitz, Verzögerung 50, 137, 280, 530 und 980  $\mu\text{sec}$  (nach Basco, Callear und Norrish, 1962).

beschrieben wurden<sup>[20]</sup>. Die drei Substanzen absorbieren unterhalb 2300 Å und liefern nach der Blitzlichtphotolyse in Gegenwart von Inertgasen schwingungsangeregte CN-Radikale bis zu  $\nu=6$ , die spektroskopisch in Absorption anhand der Sequenzen  $\Delta\nu=0 \pm 1$  und  $\Delta\nu=-2$  des violetten ( $\text{B}^2\Sigma - \text{X}^2\Sigma$ )-Systems bei 3590, 3883, 4216 und 4660 Å beobachtet werden. Die zeitliche Abhängigkeit des Zerfalls von  $\text{CN}^*$  zeigte, daß es hauptsächlich in höher angeregten Schwingungszuständen entsteht und durch Stöße mit CNR zerfällt, wie es auch bei  $\text{NO}^*$  der Fall ist. Dank des sehr hohen Extinktionskoeffizienten des CN-Radikals wurde aber unter Verwendung von Farbfiltern eine sehr hohe sekundäre Besetzung von  $\text{CN}^*$  beobachtet, die von einer Lichtabsorption durch CN im Bereich von 3500–4500 Å herrührt, der weit außerhalb der photolytisch wirksamen Wellenlänge von CNR liegt. Dadurch wird der Prozeß

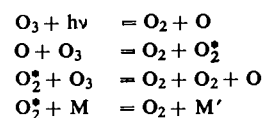
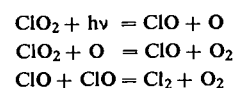
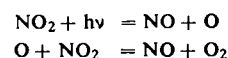


angezeigt, der viele reversible Anregungen während des Blitzes umfaßt. Die umgekehrte Reaktion findet durch Fluoreszenz oder durch Stöße statt; zum Schluß bleibt aber wie vorher nur  $\nu=1$  bestehen.

#### 4. Schwingungsanregung durch sekundäre Reaktionen

##### 4.1. Reaktionen von Sauerstoffatomen

Aus klassischen photochemischen Untersuchungen wurde geschlossen, daß die Photolyse von Stickstoffdioxid, Chlordioxid und Ozon nach verwandten Mechanismen abläuft, nach denen primär Sauerstoffatome gebildet werden<sup>[21]</sup>:



Die Quantenausbeute der Reaktionen von  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClO}_2$  im nahen Ultraviolett liegt bei 2. Im Falle von  $\text{O}_3$  beträgt sie zwischen 2000 und 2500 Å bis zu 8, bleibt aber auf 2 begrenzt, wenn zur Photolyse Licht der Wellenlänge ca. 6300 Å verwendet wird. Dies beweist eine Kettenreaktion in den beiden ersten Fällen, die dank der Einfachheit des Systems durch angeregte Sauerstoffmoleküle fortgepflanzt werden muß, die von

[20] N. Basco u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 268, 291 (1962).

[21] R. G. W. Norrish, J. chem. Soc. (London) 1929, 1158; J. W. T. Spinks u. J. M. Porter, J. Amer. chem. Soc. 56, 264 (1934); G. Kistiakowsky, Z. physik. Chem. 117, 337 (1925); J. Heidt u. G. S. Forbes, J. Amer. chem. Soc. 56, 2365 (1934).

früheren Forschern als elektronisch angeregte Spezies angesehen wurden. Bei der Untersuchung dieser Reaktionen durch isotherme kinetische Spektroskopie fanden wir nicht nur das oben angeführte kinetische

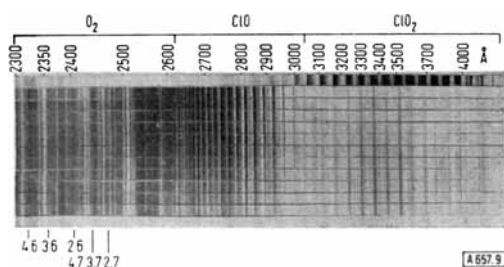
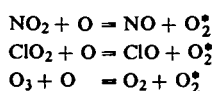


Abb. 9. Blitzlichtphotolyse von  $\text{ClO}_2$ . Spektrenfolge von oben nach unten: Aufnahme vor dem Blitz, Verzögerung 10, 85, 135, 170, 185, 250, 340, 440, 585, 745, 1450 und  $\infty$   $\mu\text{sec}$ . Druck von  $\text{ClO}_2$  und  $\text{N}_2$ : 0,5 bzw. 580 Torr, Blitzenergie 320 J; die Aufnahme zeigt  $\text{ClO}$  und schwingungsmäßig angeregtes  $\text{O}_2$ , das wegen der geringen Dispersion nur schwer zu sehen ist (nach Lipscomb, Norrish und Thrush, 1955).

Schema bestätigt, sondern es ergab sich zusätzlich, daß in jedem Falle Sauerstoffmoleküle in hochangeregten Schwingungszuständen des elektronischen Grundzustands gebildet wurden, die in bezug auf Rotations- und Translationsenergie kalt waren. So wurden die Reaktionen



nachgewiesen [22, 23]. Bei  $\text{NO}_2$  konnten Schwingungszustände bis zu  $\nu = 11$  beobachtet werden, bei  $\text{ClO}_2$  Zustände bis zu  $\nu = 8$  und bei Ozon so hohe Zustände wie  $\nu = 17$ –20. In jedem der Fälle erschien mehr als die Hälfte der exothermen Reaktionsenergie unausgeglichen als Schwingungsenergie des Sauerstoffmoleküls, beobachtet in Absorption im Schumann-Runge-Spektrum. Abbildung 9 zeigt die Blitzlichtphotolyse von  $\text{ClO}_2$ , bei der nach dem Blitz das Spektrum des

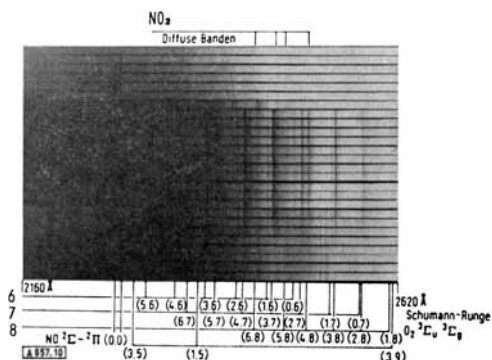


Abb. 10. Zerfall von schwingungsmäßig angeregtem  $\text{O}_2$ , das aus der Blitzlichtphotolyse von  $\text{NO}_2$  stammt. Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Eichung mit  $\text{NO}$ : 0,2, 0,6, 1,0, 1,5 und 2,0 Torr; Aufnahme vor dem Blitz, Verzögerung 4, 5, 7, 9, 12, 15, 17, 19, 23, 27, 32, 45, 65, 89, 125, 225, 420, 1.05 und  $\infty$   $\mu\text{sec}$ . 6, 7 und 8 am linken unteren Rand geben die beobachteten Schwingungskombinationen ( $\nu'$ ,  $\nu''$ ) der Schumann-Runge-Banden von  $\text{O}_2$  an. Druck von  $\text{NO}_2$  und  $\text{N}_2$ : 2 bzw. 500 Torr, Blitzenergie 2025 J (nach Husain und Norrish, 1963).

[22] F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 233, 455 (1956).

[23] W. D. McGrath u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 142, 265 (1957); N. Basco u. R. G. W. Norrish, ibid. A 260, 293 (1960); siehe auch Discuss. Faraday Soc. 33, 99 (1962).

$\text{ClO}$ -Radikals zusammen mit der Absorption des schwingungsmäßig hochangeregten Sauerstoffmoleküls erscheint. Die Bildung von angeregtem  $\text{O}_2^*$ , das bei der Photolyse von  $\text{NO}_2$  und  $\text{O}_3$  entsteht, sieht man deutlicher in den Abbildungen 10 und 11.

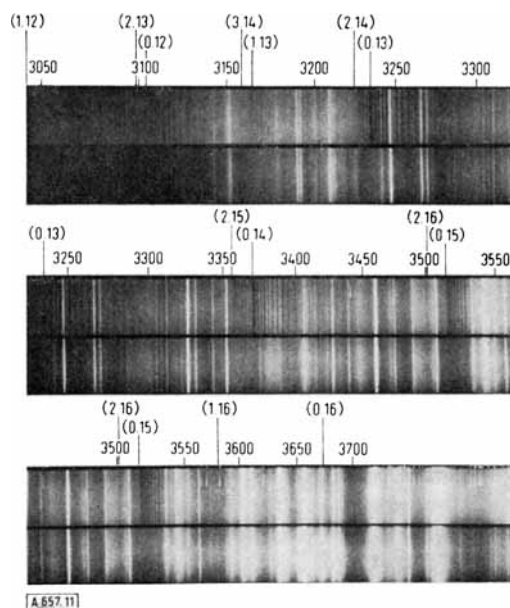
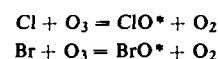


Abb. 11. Schwingungsmäßig angeregtes  $\text{O}_2$ , das aus der Blitzlichtphotolyse von Ozon stammt. Obere Spektren: jeweils 30  $\mu\text{sec}$  Verzögerung, untere Aufnahmen: jeweils Spektrum der Lampe. Druck von  $\text{O}_3$  und  $\text{N}_2$ : 20 bzw. 800 Torr, Blitzenergie 2000 J (nach McGrath und Norrish 1957).

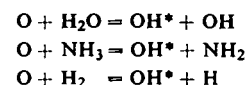
Diese Resultate führten McGrath und Norrish [24] zu folgender versuchsweiser Verallgemeinerung: Wenn ein Atom mit einem vielatomigen Molekül reagiert, wird ein großer Anteil der exothermen Reaktionsenergie anfänglich als Schwingungsenergie in der neugeknüpften Bindung gespeichert, z. B.



Qualitativ erscheint dies vernünftig, da man sich die hauptsächliche Wechselwirkung zwischen A und B vorzustellen hat, während die Abtrennung von CD ohne merkliche Änderung des Atomabstandes von C und D vor sich gehen könnte. Diese Verallgemeinerung wurde jetzt weitgehend bestätigt. Basco, McGrath und Norrish [25] haben durch Blitzlichtphotolyse gezeigt, daß die Reaktionen



$\text{ClO} + \text{BrO}$  ergeben, bei denen bis zu sechs Schwingungsquanten angeregt sind. Umsetzungen von  $^1\text{D}$ -Sauerstoffatomen, die sich bei Reaktionen von Ozon mit zahlreichen Wasserstoffverbindungen bilden, führen in gleicher Weise zu schwingungsgemäß angeregtem  $\text{OH}$  [26], z. B.

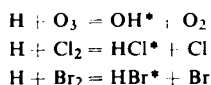


[24] W. D. McGrath u. R. G. W. Norrish, Z. physik. Chem. 15, 245 (1958); Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 254, 317 (1960).

[25] N. Basco u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 260, 293 (1961); siehe auch [24].

[26] Siehe [24].

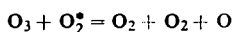
Andere Beispiele, etwa die Reaktionen von Wasserstoffatomen, die *McKinley*, *Garvin* und *Boudart*<sup>[27]</sup> sowie *Cashion* und *Polanyi*<sup>[28]</sup> beobachteten



bestätigen weiterhin die Richtigkeit unserer Verallgemeinerung. Für eine eingehende quantitative Untersuchung wird man wahrscheinlich eine größere Zeitauflösung bei unserer Technik abwarten müssen. So sind wir beispielsweise nicht sicher, ob die schwingungsmäßig angeregten Produkte ab initio in ihrem höchsten Schwingungszustand entstehen und dann relaxieren, oder ob direkt ein vollständiger Satz von Schwingungszuständen gebildet wird.

#### 4.2. Photolyse von Ozon

Die Photolyse von Ozon wurde zuerst von *Heidt* und *Forbes*<sup>[21]</sup> als Kettenreaktion erkannt, was für reines Ozon von *Norrish* und *Wayne*<sup>[29]</sup> bestätigt wurde, die im Ultravioletten Quantenausbeuten bis zu 16 beobachteten. Der angeregte Sauerstoff, der die Kettenbildung bewirkt, scheint als schwingendes Molekül mit mehr als 17 Schwingungsquanten vorzuliegen, denn für die Fortpflanzung der Kette benötigt die endotherme Reaktion



69 kcal, und diese werden gerade von einem Molekül geliefert, bei dem mehr als 17 Schwingungsquanten angeregt sind. Alle Moleküle mit weniger Quanten erscheinen bei der Blitzlichtphotolyse und zerfallen in normalen Relaxationsprozessen. Diejenigen mit mehr Quanten reagieren so schnell mit Ozon, daß sie nicht beobachtet werden; Moleküle bis  $\nu = 20$  lassen sich sehr schwach als Folge der Konkurrenz zwischen der Reaktion und der Stoßdesaktivierung erkennen. Diese Schlußfolgerung beruht auf der Annahme, daß das Sauerstoffatom im ersten angeregten Elektronenzustand  $^1\text{D}$  gebildet wird, der 45 kcal über dem Grundzustand liegt, und daß die Kettenreaktion einzig und allein durch  $^1\text{D}$ -Sauerstoffatome fortgepflanzt wird, da keine Kettenreaktion auf die Photolyse mit „orange“ Licht folgt, dessen Quantenenergie nur zur Bildung von  $^3\text{P}$ -Sauerstoffatomen ausreicht.

Der chemische Beweis dafür, daß bei der Photolyse von Ozon mit ultraviolettem Licht Sauerstoffatome im  $^1\text{D}$ -Zustand gebildet werden, besteht darin, daß bei Zugabe kleiner Mengen Wasserdampf das Spektrum der schwingungsangeregten Sauerstoffmoleküle immer mehr durch das Absorptionsspektrum von OH ersetzt wird, wie Abbildung 12 zeigt. Dies ist mit der Be-

[27] J. D. McKinley, D. Garvin u. M. J. Boudart, *J. chem. Physics* 23, 784 (1955).

[28] J. K. Cashion u. J. C. Polanyi, *J. chem. Physics* 29, 455 (1958); 30, 1097 (1959); 30, 316 (1959); J. C. Polanyi, *ibid.* 25, 784 (1955); siehe auch *Chem. in Britain* 2, 151 (1966).

[29] R. G. W. Norrish u. R. P. Wayne, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 288, 200, 361 (1965).

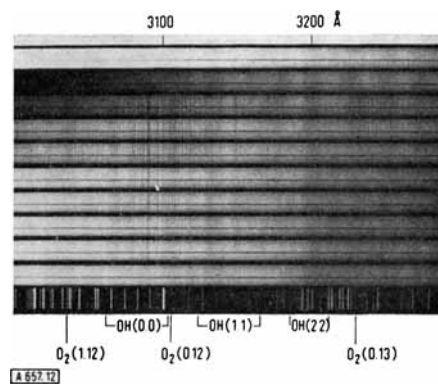
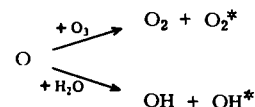
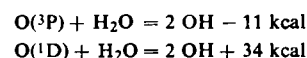


Abb. 12. Bildung von angeregtem Hydroxyl durch die Reaktion von  $\text{O}(^1\text{D})$  mit Wasserdampf. Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, keine Verzögerung, Verzögerung 3,5, 6,0, 12, 18, 25, 48 und  $\infty$   $\mu\text{sec}$ , Eisenspektrum zum Vergleich. Druck von  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{N}_2$ : 6, 4 bzw. 200 Torr, Blitzenergie 1600 J (nach *Basco* und *Norrish*, 1961).

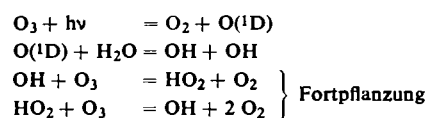
obachtung von *Forbes* und *Heidt*<sup>[30]</sup> in Zusammenhang zu bringen, daß in „feuchtem“ Ozon die Quantenausbeute bis zu 130 beträgt, verglichen mit ihrem Maximalwert 8 in trockenem Ozon. Daraus kann geschlossen werden, daß die Kettenfortpflanzung nach einem neuen Mechanismus abläuft, als Folge der Konkurrenz von Wasser mit Ozon um das Sauerstoffatom, d.h.



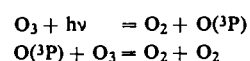
Dies ist jedoch nur möglich, wenn das O-Atom in den  $^1\text{D}$ -Zustand angehoben wird, da die Reaktion von  $\text{O}(^3\text{P})$  mit Wasser endotherm ist.



In Gegenwart von Wasser kann die Reaktion anders formuliert werden:



Die Kette wird durch Rekombination von Radikalen abgebrochen. Dieses Schema befriedigt die kinetischen Befunde von *Forbes* und *Heidt*, es erklärt die Bildung des OH-Radikals und fordert die Bildung des angeregten O-Atoms. Die Reaktion von O-Atomen mit anderen Wasserstoffverbindungen, auf die oben hingewiesen wurde, hängt in gleicher Weise von der photolytischen Bildung von  $\text{O}(^1\text{D})$  im Ultravioletten ab. Es ist bezeichnend, daß Wasser keinen Einfluß auf die Ozonphotolyse mit „orange“ Licht hat, das nur  $^3\text{P}$ -Sauerstoffatome bilden kann. Die Quantenausbeute bleibt unverändert bei 2 in Übereinstimmung mit dem einfachen Schema<sup>[31]</sup>



wie bei der Photolyse von  $\text{NO}_2$  und  $\text{ClO}_2$ .

[30] G. S. Forbes u. L. J. Heidt, *J. Amer. chem. Soc.* 56, 1671 (1934).

[31] G. Kistiakowski, *Z. physik. Chem.* 117, 337 (1925).



McGrath und Norrish<sup>[32]</sup> wiesen nach, daß die Zerfallsgeschwindigkeit von Ozon durch Sekundärreaktionen nach dem Blitz stark von der Zugabe von Inertgas abhängt. In einer Mischung von Ozon (2,94 Torr) mit einem Zusatzgas M ( $O_3:M = 1:163$ ) wurde das Verschwinden von  $O_3$  durch Photometrieren der  $O_3$ -Absorption bei einer Spektrenfolge, wie sie in Abbildung 13 gezeigt ist, bestimmt. In Abbildung 14 sind

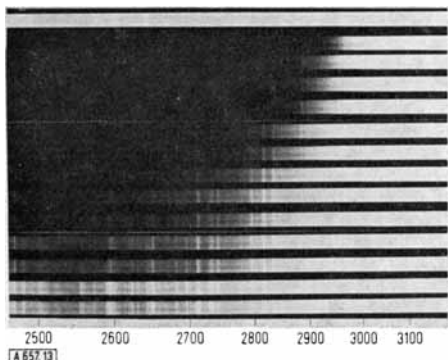


Abb. 13. Zeitabhängiges Verschwinden des Ozonspektrums nach dem Blitz. Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, Verzögerung 30, 50, 100, 240, 370, 750, 930, 1250, 1580, 4000, 13200 und  $\infty$   $\mu$ sec.  $O_2:N_2 = 1:163$ ; Ozondruck 2,93 Torr, Blitzenergie 1280 J.

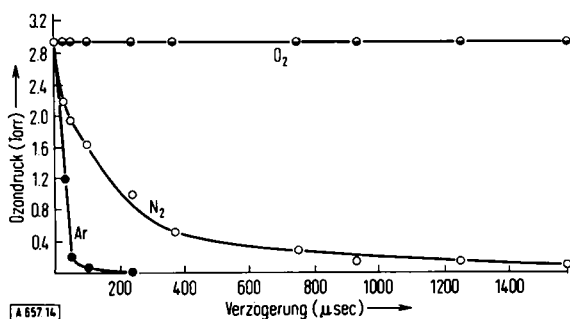
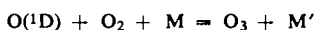
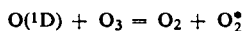


Abb. 14. Typische Ozonerfallskurven für die Mischungen  $O_3/N_2$ ,  $O_3/Ar$  und  $O_3/O_2$ . Das Mischungsverhältnis betrug in allen Fällen 1:163.

drei typische Zerfallskurven von Ozon zusammengestellt, aus denen die Wirksamkeit dritter Körper M bei der Rückreaktion bestimmt werden konnte.



Wenn der dritte Körper  $O_2$  ist, beträgt das Verhältnis  $O_2:O_3 = 163:1$ , so daß es kaum überrascht, daß die obige Reaktion über die Reaktion



in solchem Ausmaß dominiert, daß die  $O_3$ -Zersetzung völlig rückgängig gemacht wird. Mit anderen Zusatzgasen ergab sich folgende relative Ausbeute bei der Drei-Körper-Rekombination: He = 1, Ar = 1,  $SF_6 = 1,5$ ,  $CO_2 = 14$ ,  $N_2 = 16$ ,  $N_2O = 17$ .

Die genannten Gase gehören zu zwei Gruppen: 1. Edelgase und  $SF_6$  sowie 2.  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $N_2O$ . Die erste Gruppe ist wenig wirksam; es handelt sich um kugel-

symmetrische und chemisch recht inerte Teilchen. Die Moleküle der zweiten Gruppe sind wesentlich wirksamer. Sie könnten eine Art chemischer Affinität entwickeln, die zu kurzlebigen Zwischenkomplexen führt und die eine bessere Energieübertragung dank leicht anregbarer Schwingungszustände ermöglicht. Weitere Arbeiten in dieser Richtung könnten sich durchaus lohnen.

## 5. Anwendung der adiabatischen Methode

### 5.1. Das Studium explosiver Vorgänge am Beispiel der Oxidation von Wasserstoffverbindungen

Die Gasphasen-Oxidation von Wasserstoffverbindungen einschließlich der Kohlenwasserstoffe geht exotherm in Kettenreaktionen vor sich, das heißt, die Reaktionen schreiten fort in der Reihenfolge Initiation, Fortpflanzung, Verzweigung (Multiplikation) und Kettenabbruch (Auslöschung).

Die Reaktionen sollen autokatalytisch ablaufen. Wenn mehr reaktionsfähige Zentren entstehen als ausgelöscht werden, kann sich der Prozeß zu einer Explosion entwickeln. Diese Bedingungen hängen von den Parametern Temperatur, Gesamtdruck, relative Konzentration der Reaktanden, katalytischer Einfluß der Oberfläche auf den Beginn oder das Ende von Reaktionsketten, Geometrie des Reaktionsgefäßes und Aktivität von zugesetzten Katalysatoren und Inhibitoren ab. Durch Variation dieser Parameter lassen sich scharfe Explosionsgrenzen beobachten, und durch wohlüberlegte kinetische Experimente kann die Wirkung eines jeden Parameters unabhängig von der der anderen festgestellt werden, indem alle bis auf den zu untersuchenden konstant gehalten werden.

Die Entwicklung der langsamen Reaktion bis zum Augenblick der Zündung läuft über eine Induktions- oder Inkubationszeit, während der eine Autokatalyse (anfangs exponentiell) bis zu einem stationären Zustand oder bis zur Explosion stattfindet. Diese Autokatalyse hängt von der Größe des „Nettoverzweigungsfaktors“ ab, der das Ergebnis des Wechselspiels der physikalischen Parameter ist, die über Multiplikation und Auslöschung von Reaktionszentren entscheiden. Wenn in der Formel von Semenov  $f$  die Summe der Reaktionen ist, die zur Multiplikation und  $g$  die Summe derer, die zur Auslöschung führen,

$$(f - g) = \Phi$$

dann zeigt sich, daß der Nettoverzweigungsfaktor  $\Phi$  positiv oder negativ sein kann und die Änderung der Reaktionsgeschwindigkeit  $v$  mit der Zeit  $t$  durch

$$v = Ae^{\Phi t}$$

gegeben ist.

Der präexponentielle Term  $A$  hängt nur wenig und längst nicht so stark wie  $\Phi$  von den kinetischen Bedingungen ab. Wenn  $\Phi$  von Anfang an negativ ist, wird dem System eine endliche und kleine stationäre Reaktionsgeschwindigkeit erteilt. Wenn  $\Phi$  positiv ist,

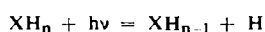
[32] W. D. McGrath u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 242, 265 (1957).

kann sich die Reaktionsgeschwindigkeit schnell und exponentiell bis zur Explosion steigern. Dies ist der Fall bei der Reaktion von Wasserstoff mit Sauerstoff, die eine scharfe Explosionsgrenze aufweist. Es gibt jedoch Fälle, in denen  $\Phi$  bei positivem Beginn zu einer exponentiellen Entwicklung der Reaktion Anlaß gibt, aber dank des Verbrauchs an Reaktanden oder veränderlicher katalytischer Faktoren während der Reaktion negativ werden kann. Eine solche Reaktion strebt sozusagen hoffnungsvoll einer Explosion zu, geht aber schließlich in einen stationären Zustand über und hört dann ganz auf, weil der Nettoverzweigungsfaktor nicht positiv bleibt. Solche Reaktionen wurden von *Semenov* entartete Explosionen genannt. Sie haben einen kleinen positiven Anfangswert von  $\Phi$  und hängen hinsichtlich der Verzweigung von der Reaktion eines „bis auf Widerruf stabilen“ Zwischenprodukts ab, das sich mit fortschreitender Reaktion aufbaut und durch kinetische und analytische Beobachtungen nachgewiesen werden kann. Die Erkenntnis der entartet verzweigten Kettenreaktionen ist der größte Erfolg der *Semenovschen* Interpretation verzweigter Kettenreaktionen und bietet insbesondere ein Denkschema zum Verständnis der Oxidation von Kohlenwasserstoffen [33].

Experimentelle Methoden und mathematische Konzeption liefern uns zwar die Bilanz der Gesamtreaktion, doch sind sie nicht in der Lage, die Eigenart einzelner Reaktionen zu enthüllen. Diese wurde in einigen Fällen durch Indizienbeweise aufgedeckt. Allmählich kam man zur Einsicht, daß Atome und freie Radikale in der überwiegenden Anzahl der Fälle an Kettenreaktionen beteiligt sind.

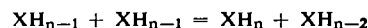
Es blieb der Blitzlichtphotolyse und kinetischen Spektroskopie nicht nur die Aufgabe, die Schlußfolgerungen der klassischen Untersuchungen von Kettenreaktionen zu bestätigen und zu erweitern, sondern auch objektive Beweise für Art und Reaktionen der Zwischenprodukte zu liefern; zu diesem Zweck benutzten wir die adiabatische Methode, indem wir mit Vorteil die durch Pyrolyse und Photolyse gebildeten freien Radikale zum Start der Reaktion verwenden. Der Blitz erzeugt Temperaturen, die zur Aufrechterhaltung der Fortpflanzungs- und Verzweigungsreaktionen genügen, von denen die autokatalytische Kettenreaktion abhängt. Dies sei am Beispiel der Reaktionen von Wasserstoffverbindungen erläutert.

Da Sauerstoff wegen der begrenzten Durchlässigkeit des Quarzes keine Energie aus dem Photoblitz aufnehmen kann, ist es günstig, daß viele Wasserstoffverbindungen genügend absorbieren, um die notwendigen Pyrolyseprodukte für den Start der Reaktion zu schaffen. Dies gilt für Schwefel- und Tellurwasserstoff, Ammoniak, Hydrazin und Phosphin, die alle isotherm photolysieren und adiabatisch durch Pyrolyse ein Wasserstoffatom abspalten:



[33] *N. N. Semenov*: Chemical Kinetics and Chain Reactions. Oxford University Press, Oxford 1935.

Zunahme und Verschwinden des so gebildeten freien Radikals  $\text{XH}_{n-1}$  können durch die kinetische Spektroskopie verfolgt werden. Unter pyrolytischen Bedingungen jedoch, unter denen sich freie Radikale in hohen Konzentrationen bilden können, ist es möglich, daß nochmals Wasserstoff abgespalten wird, d. h.



Dies gilt zum Beispiel für Ammoniak [34], der unter isothermen Bedingungen  $\text{NH}_2$  ergibt, jedoch unter adiabatischen Bedingungen außerdem  $\text{NH}$ -Radikale liefert. Wir beobachteten das gleiche Resultat bei  $\text{PH}_3$  [35],  $\text{H}_2\text{S}$  [36] und  $\text{TeH}_2$  [37], wobei die beiden letzten selbst unter isothermen Bedingungen  $\text{HS}$  und  $\text{S}$  bzw.  $\text{HTe}$  und  $\text{Te}$  liefern, wie es als Beispiel in Abbildung 15 gezeigt ist.

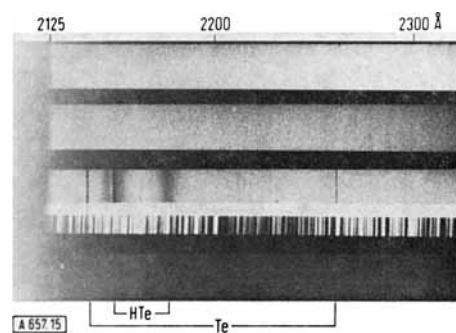


Abb. 15. Blitzlichtphotolyse von Tellurwasserstoff. Spektralfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Spektroblitz, Verzögerung 5,4 µsec nach dem Photoblitz, Eisenspektrum zum Vergleich, danach (d. h. unendliche Verzögerung), Ablagerung von Te. Druck von  $\text{TeH}_2$  und  $\text{N}_2$ : 0,25 bzw. 250 Torr, Blitzenergie 2500 J (nach *Norrish* und *Osborne*).

Die pyrolytischen Reaktionen unter unseren Bedingungen bleiben im allgemeinen in ihrem Ausmaß begrenzt, bei Zugabe von genügend Sauerstoff entwickelt sich die Oxidation aber zur Explosion, wenn das System nicht durch Verdünnung mit einem Inertgas etwas abgekühlt wird. Genügender Überschuß an aliphatischen Kohlenwasserstoffen und Sauerstoff hat dieselbe Wirkung. Unter solchen Bedingungen geht die Oxidation in einer verlangsamten Kettenreaktion vor sich und ist in ihrem Ausmaß wesentlich stärker begrenzt.

Die Inkubationszeit zwischen Initiation und Explosion ist kürzer als eine Millisekunde. In sauerstoffreichen Mischungen ist der Beginn der Zündung durch einen großen Ausstoß an Hydroxylradikalen gekennzeichnet, die als Kettenglieder fungieren.

Kohlenwasserstoffe absorbieren im allgemeinen nicht das von Quarz durchgelassene Licht (mit Ausnahme von stark ungesättigten Verbindungen), so daß eine Mischung von aliphatischen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff nicht auf den Blitz anspricht. Um eine explosive Reaktion zu starten, muß eine kleine Menge

[34] *D. Husain* u. *R. G. W. Norrish*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 273, 145 (1963).

[35] *R. G. W. Norrish* u. *G. A. Oldershaw*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 262, 1 (1961).

[36] *R. G. W. Norrish* u. *A. P. Zeelenburg*, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 240, 293 (1957).

[37] *R. G. W. Norrish* u. *M. Osborne*, unveröffentlicht.

eines Sensibilisators wie Chlor, Stickstoffdioxid oder Alkylnitrit zugefügt werden. Diese Verbindungen heben durch starke Absorption die Temperatur des Systems und liefern gleichzeitig durch photolytische und pyrolytische Zersetzung Atome oder freie Radikale, die als Initiatoren wirken. Beispielsweise absorbiert Stickstoffdioxid im ganzen Spektralgebiet stark und liefert Sauerstoffatome, die leicht zur Initiation führen [38].

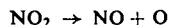


Abbildung 16 zeigt eine Folge von Absorptionsspektren, die bei der Explosion der Mischung  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ , sensibilisiert durch Stickstoffdioxid, aufgenommen

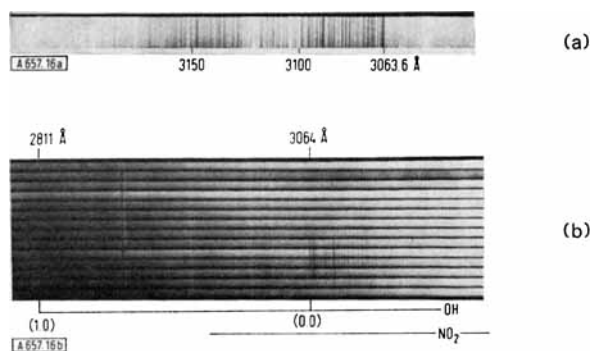
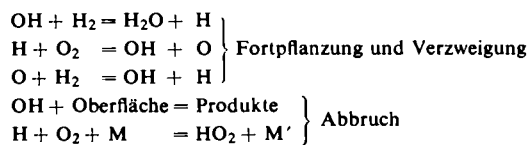


Abb. 16. a) Photoreaktion  $\text{NO}_2 + \text{H}_2$ , die OH-Radikale ergibt. Druck von  $\text{H}_2$  und  $\text{NO}_2$ : jeweils 2 Torr. Das Spektrum entspricht einer Aufnahme ohne Verzögerung (nach Norrish und Porter, 1952). b) Durch  $\text{NO}_2$  sensibilisierte Explosion von  $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ; das Spektrum zeigt Bildung und Verschwinden von OH-Radikalen. Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, keine Verzögerung, Verzögerung 250, 379, 460, 572, 680, 852, 1060, 2360, 3530 und 6600  $\mu\text{sec}$ , Verzögerung  $\infty$ . Druck von  $\text{NO}_2$ , ( $2\text{H}_2 + \text{O}_2$ ) und  $\text{N}_2$ : 2, 15 bzw. 30 Torr, Blitzenergie 3300 J (nach Nicholas und Norrish, 1967).

wurden [39]. Bildung und Zerfall der OH-Radikale sind an den (0,0)- und (0,1)-Banden des Übergangs  $2\Sigma^+ - 2\Pi$  zu erkennen. Dies und die frühere Untersuchung der Reaktion von Sauerstoffatomen mit Wasserstoff von Norrish und Porter [38] bestätigen weitgehend das von Lewis und von Elbe [40] vorgeschlagene Schema der Oxidation von Wasserstoff, von dem die folgenden Reaktionen wesentlich sind:



Die durch Amylnitrit sensibilisierte Explosion von Kohlenwasserstoffen untersuchten Erhardt und Norrish [41]. In den Abbildungen 17 und 18 ist die Wirkung von Tetraäthylblei auf eine Mischung von Hexan und Sauerstoff dargestellt. Abbildung 17 zeigt die Zündung

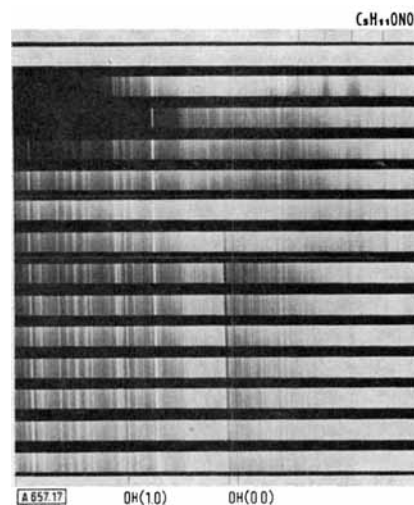


Abb. 17. Durch Amylnitrit sensibilisierte Explosion von Hexan und Sauerstoff. Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, Verzögerung 20, 244, 356, 775, 875, 930, 1125, 13040, 1587, 2185, 3180 und 4880  $\mu\text{sec}$ . Druck von  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$  und  $\text{O}_2$ : 2, 2 bzw. 32,5 Torr, Blitzenergie 2000 J (nach Erhardt und Norrish, 1956).

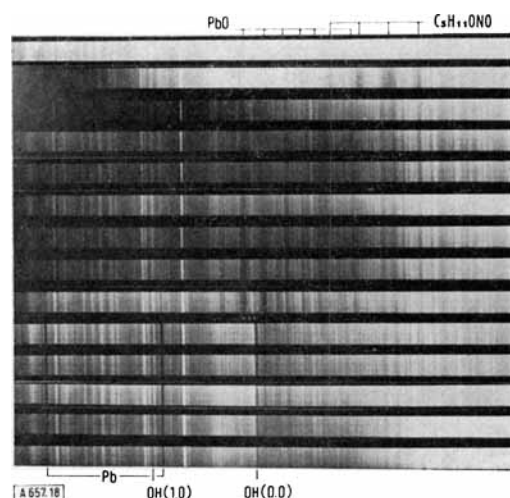


Abb. 18. Einfluß von Tetraäthylblei auf die Explosion von Hexan. Spektrenfolge von oben nach unten: Leeraufnahme, Aufnahme vor dem Blitz, Verzögerung 20, 230, 790, 1125, 1311, 1622, 2250, 2622, 3060, 3750, 4870 und 6740  $\mu\text{sec}$ . Druck von  $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ,  $\text{C}_5\text{H}_{11}\text{ONO}$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ : 2, 2, 32,5 bzw. 0,2 Torr, Blitzenergie 2000 J (nach Erhardt und Norrish, 1956).

einer Mischung ohne Tetraäthylblei mit dem schnellen Verschwinden des Spektrums des Sensibilisators nach dem Blitz, gefolgt von einer Inkubationszeit von 875  $\mu\text{sec}$  bis zum Beginn der Explosion, die durch die plötzliche Zunahme der OH-Radikale gekennzeichnet ist. In Abbildung 18 sieht man die Zündung bei gleichen Bedingungen in Gegenwart von Tetraäthylblei. Die Inkubationszeit hat sich um etwa das Dreifache auf 2600  $\mu\text{sec}$  verlängert. Während dieser Zeit entwickelt sich das Spektrum des gasförmigen Bleioxids. Zum Zeitpunkt der Zündung verschwindet das Spektrum vollständig und wird durch das Resonanzspektrum von Blei ersetzt. Sowohl das OH- als auch das Pb-Spektrum sind vor der Zündung nur sehr schwach zu sehen. Diese und andere Experimente, bei denen die Zündung lichtelektrisch durch das plötzliche Anwachsen der OH-Emission beobachtet wurde, erhellen die Wirkungsweise von Antiklopfmitteln in

[38] R. G. W. Norrish u. G. Porter, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 210, 439 (1952).

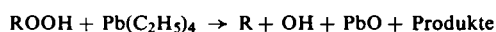
[39] J. F. Nicholas u. R. G. W. Norrish, unveröffentlicht.

[40] B. Lewis u. G. von Elbe: Combustion, Flames, and Explosion of Gases. Academic Press, New York 1951.

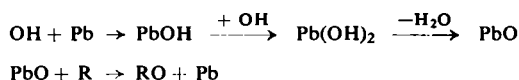
[41] K. Erhardt u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 234, 178 (1956).

Verbrennungsmaschinen, von der wir annehmen, daß sie auf der hemmenden Wirkung von Pb und PbO auf die Entwicklung des autokatalytischen Anstiegs der Explosion beruht.

Miller<sup>[42]</sup> und Male<sup>[43]</sup> wiesen nach, daß das Klopfen auf eine homogene Detonation des Restgases im Zylinder am Ende des Zündvorganges zurückzuführen ist. Man glaubt, daß es von Selbstentzündungszentren herrührt (Peroxiden, Aldehyden etc.), die durch einen adiabatischen Temperaturanstieg zustande kommen, welcher die von der Funkenzündung erzeugte schwächere Explosionswelle ersetzt. Wir haben gefunden, daß Tetraäthylblei eindeutig in der Gasphase wirksam sein muß und nehmen an, daß es 1. die Selbstentzündungszentren durch Reduktion beseitigen kann – d. h. Peroxide können durch die Reaktion



zerstört werden; 2. kann Tetraäthylblei die Freisetzung von Energie während des Übergangs der Reaktionen in eine Explosion verzögern:



So können atomares Blei und Bleioxid durch abwechselnde Oxidation und Reduktion durch Entfernung von OH in die Kettenfortpflanzung eingreifen und durch Verkürzung der Ketten ihre Entwicklung verzögern. Mit dem Beginn der Explosion wird PbO augenblicklich in atomares Blei zersetzt, das sich bei Abkühlung des Systems schließlich auf der Oberfläche des Reaktionsgefäßes niederschlägt.

Die Frage, ob die Moderation des Explosionsprozesses in der Gasphase oder durch Kettenabbruch an heterogenen Blei- oder Bleioxidteilchen („Rauch“) vor sich geht, würde durch diese Resultate beantwortet erscheinen, da während der vollständig homogenen Reaktion kein „Rauch“ beobachtet wird. Im Gegensatz dazu ist die Beimischung von Tetraäthylzinn, das keine Antiklopfwirkung aufweist, von einer ausgiebigen Rauchentwicklung begleitet. Es gibt kein Anzeichen der Bildung von gasförmigem SnO während der Inkubationszeit und keinen Effekt irgendwelcher Art auf die besagte Inkubationszeit und die Reaktionen, welche zur Zündung führen<sup>[44]</sup>. Dies beruht auf der niedrigeren Flüchtigkeit von SnO.

Viele andere Untersuchungen über die Wirkung von Beimischungen auf explosive Reaktionen von Kohlenwasserstoffen wurden von Callear und Norrish<sup>[44]</sup> durchgeführt. Es ergaben sich interessante Resultate, welche hier nicht diskutiert werden können. Reaktionen dieser Art liefern eine ergiebige Quelle für freie Radikale und Atome, die aus den Beimischungen bei Hochtemperaturreaktionen entstehen.

[42] S. A. E. Miller, Quart. Trans. Amer. Soc. Metals 1, 98 (1947).

[43] T. Male: 3. Symposium on Flame and Combustion Phenomena. Williams and Wilkins, Baltimore 1949, S. 271.

[44] A. P. Callear u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 259, 304 (1960).

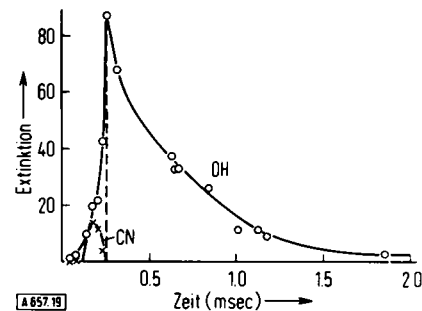


Abb. 19. Bildung und Verschwinden von Radikalen in kohlenwasserstoffreichen Mischungen von Acetylen und Sauerstoff. Die Ordinaten (willkürliche Einheiten) sind nicht vergleichbar, da die Extinktionskoeffizienten der Radikale unbekannt sind. Druck von  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$ : 13, 10 bzw. 1,5 Torr (nach Norrish, Porter und Thrush, 1953). Die senkrechte gestrichelte Linie bedeutet Ende des Nachbrennens von  $\text{H}_2$ .

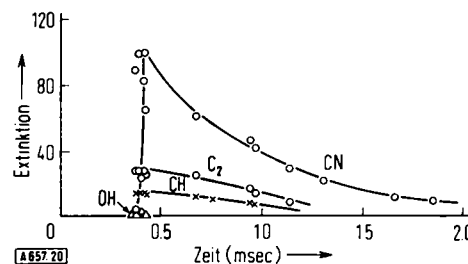
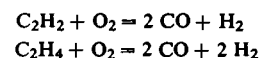


Abb. 20. Bildung und Verschwinden von OH- und CN-Radikalen in einer sauerstoffreichen Mischung von Acetylen und Sauerstoff ( $\text{NO}_2$  zählt als  $\text{O}_2$ ). Die Ordinaten (willkürliche Einheiten) sind nicht vergleichbar, da die Extinktionskoeffizienten der Radikale unbekannt sind. Druck von  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{NO}_2$ : 10, 10 bzw. 1,5 Torr (nach Norrish, Porter und Thrush, 1953).

Bildung und Verschwinden von freien Radikalen während der Zündphase bei der  $\text{NO}_2$ -sensibilisierten Verbrennung von Acetylen sind in den Abbildungen 19 und 20 dargestellt<sup>[45]</sup>. Die Kurven ergaben sich durch Photometrieren der Radikalspektren, die mit zunehmendem zeitlichem Abstand nach der Zündung aufgenommen wurden. Sie sind auch typisch für Kurven, die an Äthylen und Methan<sup>[46]</sup> erhalten wurden, und zeigen die Bildung und das Verschwinden der beobachteten Radikale mit der Zeit. Die Kurven können allerdings nicht in einem absoluten Konzentrationsmaßstab verglichen werden, da die Extinktionskoeffizienten der Radikale noch unbekannt sind. Bone<sup>[47]</sup> zeigte, daß die Verbrennung von Acetylen und Äthylen von den stöchiometrischen Gleichungen



abhängt, nach denen die Verbrennung des Kohlenstoffs scheinbar bevorzugt wird. Mit überschüssigem Sauerstoff wird Wasser gebildet, während in kohlenwasserstoffreichen Mischungen Kohlenstoff in Form von Rauch entsteht. Dieses klassische Resultat wird sehr deutlich von den Kurven in den Abbildungen 19 und 20 bestätigt. In Abbildung 19 haben wir ein sauerstoff-

[45] R. G. W. Norrish, G. Porter u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 216, 165 (1953).

[46] R. G. W. Norrish, G. Porter u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 227, 423 (1955).

[47] W. A. Bone, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 137, 243 (1932).

reiches System; die Bildung von Wasser wird durch den hohen Anfall an OH angezeigt. In Abbildung 20 – dem kohlenwasserstoffreichen System – erscheint kaum OH; als Vorläufer des freien Kohlenstoffs werden CH-, C<sub>2</sub>- und C<sub>3</sub>-Radikale beobachtet. Der Übergang von einem Typ zum anderen findet äußerst scharf beim Verhältnis 1:1 von Kohlenwasserstoffen zu Sauerstoff statt, wobei Stickstoffdioxid dem Sauerstoff zugerechnet wurde.

Das CN-Radikal, welches in kohlenwasserstoffreichen Systemen stark auffällt, rührt vom Sensibilisator her. Während der Induktionszeit von etwa 1/2 msec steigt die Temperatur exponentiell an – zuerst langsam und am Ende sehr schnell<sup>[48]</sup>. Mit dem plötzlichen Erscheinen von freien Radikalen ist die explosive Reaktion vollständig: Wir beobachteten in der Tat das Nachbrennen von Wasserstoff in sauerstoffreichen Mischungen und das nachträgliche Cracken der Kohlenwasserstoffe in daran reichen Mischungen. Als einziges Radikal erscheint während der Induktionsperiode vor der Zündung das OH-Radikal, dessen Konzentration mit der Entwicklung der Reaktion zunimmt.

Weitere Experimente mit kohlenwasserstoffreichen Mischungen<sup>[46]</sup> zeigten Bildung und Verschwinden eines Vorläufers des freien Kohlenstoffs. Dieser Vorläufer verhielt sich ähnlich wie die Radikale C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub> und CH. Sein Extinktionskoeffizient konnte bei 3700 Å bestimmt werden; der hohe Wert ist charakteristisch für polycyclische aromatische Kohlenwasserstoffe. Es kann angenommen werden<sup>[49]</sup>, daß bei der hohen Temperatur der Flamme (>3000 °C) die überschüssigen Kohlenwasserstoffe teilweise gecrackt werden, wobei freie Kohlenstoffatome entstehen, die sich nach und nach über C<sub>2</sub> und C<sub>3</sub> zur „aromatischen“ Struktur von Graphit „kristallisieren“. Zur Bestätigung oder Ablehnung dieser Hypothese müssen weitere Untersuchungen der Explosionsprodukte durch Vakuum-spektroskopie abgewartet werden, bei der wir hoffen können, die Resonanzlinie von Kohlenstoff in Absorption zu sehen.

## 6. Ein allgemeiner Mechanismus für die Verbrennung von Wasserstoffverbindungen

Wie ich oben ausführte, haben wir festgestellt, daß das Hydroxylradikal bei der Verbrennung aller bis jetzt untersuchten Kohlenwasserstoffe auftritt. Wenn die Initiation durch direkte Photolyse des Kohlenwasserstoffs unter Bildung eines H-Atoms zustandekommt, kann das Radikal durch die Reaktion

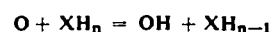


gebildet werden. Wenn die Initiation auf der Photolyse eines Sensibilisators wie NO<sub>2</sub> beruht, bei der

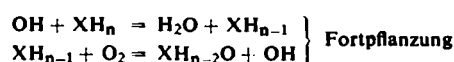
[48] R. G. W. Norrish: Conférence Plénière dans la Section des Mélanges Gazeux au XVI. Congrès de Chimie Pure et Appliquée. Experientia Supplementum VII, 87.

[49] R. G. W. Norrish, siehe [48], dort S. 97.

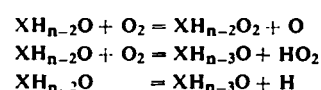
Sauerstoffatome entstehen, kann sich OH bei der Reaktion



bilden. Während der Inkubationszeit wird eine allmähliche Zunahme von OH beobachtet; der Augenblick der Zündung wird in sauerstoffreichen Mischungen durch eine sehr schnelle Zunahme seiner Konzentration zu hohen Werten angezeigt. Durch einen ins einzelne gehenden Vergleich der Oxidation von H<sub>2</sub>S, NH<sub>3</sub>, PH<sub>3</sub> und Kohlenwasserstoffen kann geschlossen werden, daß das Schema der Kettenfortpflanzung in allen Fällen gleich ist:



Die Verzweigung hängt vom Zwischenprodukt ab und kann in einer der folgenden Reaktionen vor sich gehen:



Die erste Reaktion findet bei der autokatalytischen H<sub>2</sub>S-Oxidation statt, bei der SO (bei der kinetischen Spektroskopie zu erkennen) als Zwischenprodukt fungiert. Die zweite tritt bei der Oxidation von Methan auf, die Formaldehyd ergibt (leicht während der Reaktion mit konventionellen Analysemethoden nachweisbar). Für die dritte ist die Oxidation von Ammoniak beispielhaft, bei der HNO als der Ursprung der Kettenverzweigung angenommen wird.

Tabelle 2 zeigt für mehrere Wasserstoffverbindungen die Monoradikale und die zugehörigen Zwischenprodukte, die an der Kettenfortpflanzung und der Verzweigung beteiligt sind. Radikale und Zwischenprodukte leiteten wir aus Vergleichen von Ergebnissen der klassischen kinetischen Methode und der Blitzlichtphotolyse ab. Wenn das Zwischenprodukt einigermaßen stabil ist, wie etwa SO aus H<sub>2</sub>S und H<sub>2</sub>CO aus CH<sub>4</sub>, ist die Gesamtoxidation eine langsame Autokatalyse, die mit einer entarteten Verzweigung gekoppelt ist. Bei extrem instabilen Zwischenprodukten

Tabelle 2. Monoradikale und Zwischenprodukte bei der Verbrennung von Wasserstoffverbindungen.

H-Verb.	Mono-radikal	Zwischenstufe	Lit.
H <sub>2</sub> S	SH	SO	[36]
TeH <sub>2</sub>	TeH	TeO	[37]
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub>	HNO	[34]
PH <sub>3</sub>	PH <sub>2</sub>	HPO	[35]
N <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	N <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> NO	[34]
CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO	[50]
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> CO	[51]
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	BH <sub>2</sub>	HBO	[52]

[50] R. G. W. Norrish, Rev. Inst. franç. Pétrole Ann. Combustibles liquides 7, 288 (1949).

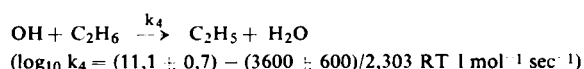
[51] A. Harding u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 212, 291 (1952).

[52] M. D. Carabine u. R. G. W. Norrish, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 296, 1 (1967).

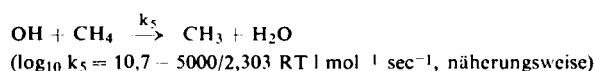
kann der Verzweigungsfaktor groß sein; derartige Reaktionen werden durch eine Kinetik wiedergegeben, die der sehr kurzen Inkubationszeit und dem scharfen Übergang von einer sehr langsamen Reaktion zur Explosion Rechnung trägt.

Alle Monoradikale und zugehörigen Zwischenprodukte sind entweder isoelektronisch oder haben eine ähnliche elektronische Struktur. Diese Tatsache und die einheitliche Beteiligung von OH-Radikalen an allen Kettenfortpflanzungsreaktionen scheinen eine allgemeine Hypothese von einigem Wert zu liefern, welche zu weiterer experimenteller Prüfung anregt.

In Verbindung mit den Untersuchungen der Reaktionen des OH-Radikals konnten *Horne* und *Norrish* [53] kürzlich quantitativ die Kinetik der Reaktionen



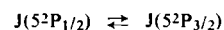
und



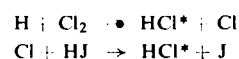
durch kinetische Spektroskopie bestimmen. Die OH-Radikale wurden durch Blitzlichtphotolyse von Wasserdampf in einem hochdurchlässigen Quarzgefäß erzeugt; die Geschwindigkeit ihres Abbaus konnte in Gegenwart von Inertgasen und Kohlenwasserstoffen bestimmt werden. Weitere Messungen dieser Art mit anderen Wasserstoffverbindungen werden für das Studium der Verbrennung von Kohlenwasserstoffen in der oben angegebenen Richtung von Nutzen sein. Die Messungen sind natürlich auch wichtig für die Erforschung von Reaktionen, die bei der Entwicklung der Atmosphären von Planeten eine Rolle spielen, so wie auch andere durch kinetische Spektroskopie studierte Reaktionen dafür von Bedeutung sind, etwa die photochemischen Reaktionen von NO und von Ozon oder die oben beschriebenen Reaktionen der Sauerstoffatome.

[53] *D. Horne* u. *R. G. W. Norrish*, *Nature* (London) 215, 1373 (1967).

Die Beispiele, welche ich zitiert habe, geben, so hoffe ich, einige Anhaltspunkte über die Größe des Anwendungsbereiches der Methoden, die auf der Blitzlichtphotolyse zum Studium von Gasreaktionen beruhen. Andere bedeutende Resultate sind die Entdeckung von neuen Absorptionsspektren von Chlor und Brom durch *Briggs* und *Norrish* [54] und der Nachweis einer Besetzungsinversion, wie sie *Donovan* und *Husain* [55] bei der Untersuchung der Spin-Bahn-Relaxation des metastabilen Jodatoms J ( $5^2\text{P}_{1/2}$ ) beobachteten, das durch Photolyse von  $\text{CF}_3\text{J}$  erzeugt wurde.



Eine Besetzungsinversion zugunsten hochangeregter Schwingungszustände wird, wie wir gesehen haben, auch bei NO und CN beobachtet und ist auch ausgiebig von *Polanyi* und Mitarbeitern bei Reaktionen von Atomen wie



untersucht worden. Alle diese Reaktionen bilden die Grundlage für einen möglichen Gas-Laser und werden in diesem Zusammenhang eingehend untersucht.

Die günstigen Anwendungsmöglichkeiten der Blitzlichtphotolyse bei der Untersuchung der chemischen Kinetik, nicht nur in der Gasphase, sondern auch beim Studium photochemischer Reaktionen in Lösung, sind sehr groß und nehmen ständig in dem Maße zu, in welchem der Fortschritt der Technik eine größere Zeitauflösung bietet und Reaktionen im „Vakuum-Ultravioletten“ zugänglicher macht.

*Zum Schluß danke ich allen denen, die an den hier beschriebenen Arbeiten mitgewirkt und zu ihrem Erfolg beigetragen haben. Viele ausgezeichnete Mitarbeiter sind auch weiterhin an der Entwicklung dieses Arbeitsgebietes beteiligt.*

Eingegangen am 14. Juni 1968 [A 657]  
Übersetzt von Dr. M. Stockburger, Göttingen

[54] *A. G. Briggs* u. *R. G. W. Norrish*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 276, 57 (1963).

[55] *R. J. Donovan* u. *D. Husain*, *Trans. Faraday Soc.* 62, 11, 1050 (1962).