

WILHELM GROTH und HEINZ SCHIERHOLZ

ZUR PHOTOCHEMISCHEN DISTICKSTOFFMONOXYDBILDUNG IN STICKSTOFF - SAUERSTOFF - GEMISCHEN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Eingegangen am 31. Januar 1957)

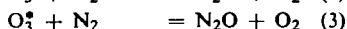
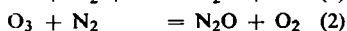
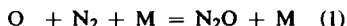
Herrn Professor Dr. B. Helferich zum 70. Geburtstag

Durch Einstrahlen der Resonanzwellenlängen des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å werden in Sauerstoff-Stickstoffgemischen O-Atome mit hoher kinetischer Energie erzeugt. Es konnte gezeigt werden, daß diese Sauerstoffatome (u. U. auch angeregte Ozonmoleküle) mit Stickstoffmolekülen unter Bildung von N₂O reagieren.

Wie seit den Arbeiten von A. ADEL¹⁾ bekannt ist, enthält die Atmosphäre der Erde geringe Mengen Distickstoffmonoxyd. In einer Säule von 1 cm² Grundfläche sind etwa 2 · 10¹⁹ Moleküle N₂O vorhanden²⁾.

Einerseits wurde vermutet, daß N₂O ein Stoffwechselprodukt gewisser Bodenbakterien sein könnte, andererseits war es nicht unwahrscheinlich, daß N₂O am photochemischen Gleichgewicht der höheren Erdatmosphäre teilnähme.

In neuerer Zeit haben D. R. BATES und A. E. WITHERSPOON²⁾ dieses Problem in dem zuletzt angedeuteten Sinne diskutiert. Sie kamen zu dem Resultat, daß die folgenden drei Reaktionen wahrscheinlich sind und zur Bildung von N₂O führen:



Sauerstoffatome bilden sich bei der Photolyse von Sauerstoffmolekülen, und als Folgereaktion bildet sich Ozon.

Die Annahme, daß durch Reaktion (1) N₂O gebildet wird, konnten P. HARTECK und S. DONDES³⁾ experimentell bestätigen: sie konnten zeigen, daß Sauerstoffatome, die durch thermische Zersetzung von Ozon gebildet wurden, mit Stickstoffmolekülen reagieren und N₂O bilden. Die Aktivierungsenergie dieser Reaktion wird auf 12–13 kcal/Mol geschätzt.

Durch Einstrahlen der Resonanzwellenlängen des Xenons bei 1470 Å und 1295 Å in Mischungen von Stickstoff und Sauerstoff sollte es möglich sein, auf photochemischem Wege Sauerstoffatome mit einer für Reaktion (1) ausreichend hohen kinetischen Energie zu erzeugen; eine Dissoziation des Stickstoffmoleküls tritt bei diesen Wellenlängen nicht ein. Der Energiewert eines Lichtäquivalentes beträgt bei der 1470 Å-Linie 194 kcal, bei der 1295 Å-Linie 221 kcal. Die Dissoziationsenergie von

¹⁾ *Astrophysic. J.* **88**, 186 [1938]; **90**, 627 [1939]; **93**, 509 [1941]; ref. nach l. c.²⁾

²⁾ *Monthly Notices Roy. astronom. Soc.* **112**, 101 [1952].

³⁾ *J. chem. Physics* **22**, 758 [1954].

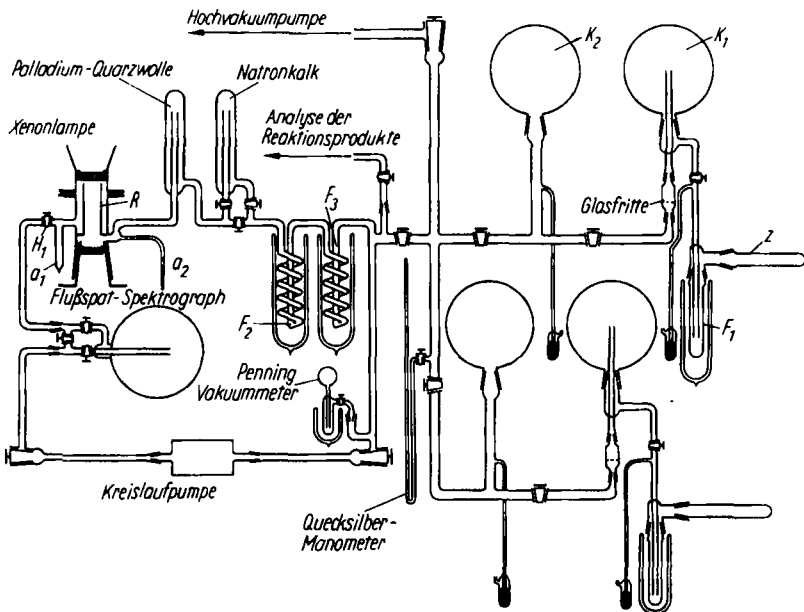
Sauerstoff beträgt 117.3 kcal/Mol; da aber bei der photochemischen Dissoziation von O_2 -Molekülen eines der entstandenen O-Atome sich im Grundzustand (3P) befindet und das andere angeregt (1D) ist, werden zu dieser Dissoziation 162 kcal/Mol benötigt. Durch photochemische Dissoziation von Sauerstoffmolekülen bei 1470 Å und 1295 Å entstehen also Sauerstoffatome, die 16 kcal/Mol bzw. 29 kcal/Mol in Form von kinetischer Energie enthalten, in jedem Falle also mehr als die Aktivierungswärme der Reaktion (1).

Im folgenden wird experimentell gezeigt, daß Sauerstoffatome, die auf diese Weise erzeugt werden, zur Reaktion (1) führen.

BESCHREIBUNG DER VERSUCHE

Sauerstoff und Stickstoff wurden durch thermische Zersetzung von Kaliumpermanganat bzw. Natriumazid hergestellt. Die zur Darstellung dieser Gase verwendete Apparatur zeigt Abbild. 1.

Rohr z enthält das zu zersetzende Salz. Um absolut trockene Gase zu erhalten, wurden die Ausgangsmaterialien mehrere Stunden i. Vak. bei einer Temperatur ausgeheizt, bei welcher die Zersetzung mit Sicherheit noch nicht beginnt.



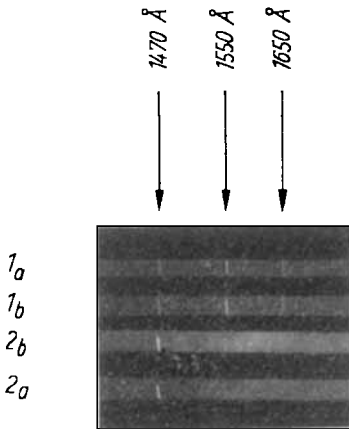
Abbild. 1. Versuchsapparatur und Apparatur zur Darstellung von Stickstoff und Sauerstoff

Das durch den thermischen Zerfall der Ausgangssubstanz gebildete Gas strömte durch die mit flüssiger Luft gekühlte Falle F_1 und wurde im Kolben K_1 aufgefangen. Nachdem sich bei der Zersetzung gebildete Staubteilchen an der Gefäßwand von K_1 niedergeschlagen hatten, wurde das reine Gas durch eine Glasfritte in den Kolben K_2 expandiert. Da zwei verschiedene Gase nach dem gleichen Verfahren hergestellt wurden, war dieser Apparaturteil zweimal vorhanden.

Das zur Herstellung von Sauerstoff verwendete Kaliumpermanganat wurde dreimal aus Wasser umkristallisiert. Die Feintrocknung des zunächst über P_2O_5 entwässerten Salzes erfolgte durch mehrstündiges Erhitzen i. Vak., die Zersetzung wurde bei 240° vorgenommen⁴⁾. Zur Herstellung des Stickstoffs wurde Natriumazid 3 Stdn. bei 200° i. Vak. getrocknet und danach bei 300° zersetzt⁵⁾.

Die nachzuweisende Umsetzung ging im Reaktionsgefäß R vor sich. Dieses Reaktionsgefäß ist auf das Lithiumchloridfenster einer Niederspannungs-Xenonlampe⁶⁾, die die Resonanzwellenlängen des Xenons bei 1470 \AA und 1295 \AA aussendet, aufgekittet.

Durch Einwirken eines Magnetfeldes von einigen 1000 Gauß auf den für die ausgesendete Intensität maßgebenden Teil der Lampe konnte die Quantenausbeute um den Faktor drei bis vier gesteigert werden. Darüber hinaus wurde, wie Abbild. 2 zeigt, die Intensität der von Verunreinigungen herrührenden Linien bei 1550 \AA und 1650 \AA soweit geschwächt, daß ihr Anteil an der Photonenemission der Lampe vernachlässigbar klein war.



Abbild. 2. Spektrum des im Schumann-Ultraviolett ausgesendeten Lichtes der Xenonlampe.

1_a , 1_b ohne Magnetfeld, 2_a , 2_b mit Magnetfeld. (Die a- und b-Spektren sind jeweils bei gleichen Belichtungszeiten aufgenommen worden)

Die Quantenausbeute wurde bestimmt, indem Sauerstoff im schnellen Strome an dem Lampenfenster vorbeigeführt und die dabei gebildete Ozonmenge ermittelt wurde.

R war durch ein zweites Lithiumfluoridfenster verschlossen; hinter diesem befand sich ein kleiner Flußspat-Spektrograph.

Die Versuche wurden in einem Kreislaufsystem durchgeführt. Zum Umpumpen der Gase diente eine mechanische Umlaufpumpe⁷⁾. Das Reaktionsgemisch strömte, nachdem es in R belichtet worden war, zur Zerstörung des in der Hauptsache gebildeten Ozons durch ein mit Palladium-Quarzwolle gefülltes Rohr. Ein weiteres, ebenfalls in den Gasstrom einschaltbares Rohr enthielt Natronkalk, damit durch Reaktion von nicht zersetztem Ozon mit Hahnfett gebildetes CO_2 absorbiert wurde. Darüber hinaus ist auch Natronkalk ein für die Zerstörung des Ozons sehr gut geeigneter Katalysator. Schließlich wurde das Gasgemisch durch zwei mit flüssiger Luft gekühlte Intensivkühlfallen F_2 und F_3 , in denen nichtpermanente Gase auskondensieren konnten, hindurchgeleitet.

4) E. MOLES und M. CRESPI, Z. physik. Chem. **100**, 337 [1922].

5) F. C. TOMPKINS und D. M. YOUNG, Trans. Faraday Soc. **47**, 77 [1951].

6) W. GROTH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **45**, 262 [1939].

7) W. GROTH, H. IHLE und A. MURRENHOF, Angew. Chem. **68**, 605 [1956].

Die Analyse der Gase erfolgte massenspektrometrisch. Wie eine zunächst an einem in F_2 und F_3 auskondensierten Gas durchgeführte Dampfdruckmessung ergeben hatte, bestand dieses Gas trotz der beschriebenen Vorsichtsmaßnahmen im wesentlichen aus CO_2 und Wasser. Wasser ließ sich abtrennen, indem eine Destillation i. Hochvak. zwischen -78° und der Temperatur der flüssigen Luft vorgenommen wurde. In einem Gemisch von CO_2 und N_2O ist dieses, wie Tab. 1⁸⁾ zeigt, massenspektrometrisch eindeutig nachzuweisen, indem der von der Masse 30 herrührende Ionenstrom gemessen wird.

Tab. 1. Massenspektren von N_2O und CO_2

Substanz	Intensitäten der einzelnen Linien relativ zur Basislinie							Ionisier.- Spannung	Intensitäten d. Basislinien rel. zu n-Butan	
	12	13	14	16	28	29	30			44
N_2O			9.3	2.6			27.8	100	50 V	50%
CO_2	6.67	0.09		9.40	8.17	0.10		100	70 V	80%

Die Intensitätsverhältnisse sind zwar für jedes Massenspektrometer etwas verschieden; da unsere Untersuchungen aber einen qualitativen Nachweis bezweckten und nur eine Abschätzung der gebildeten N_2O -Menge vorgenommen werden sollte, genügen die Angaben der Tab. 1.

Die Belichtungszeiten betragen etwa 30 Stunden.

VERSUCHSERGEBNISSE

Ein aus 7 mm Hg Sauerstoff und 419 mm Hg Stickstoff bestehendes Gasgemisch wurde 30 Stdn. belichtet. In einem Volumen von etwa 6 ccm wurden 2.5 Torr nicht permanentes Gas gefunden. Tab. 2 gibt das Ergebnis der massenspektrometrischen Analyse dieses Gases wieder.

Tab. 2. Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse der Reaktionsprodukte

Masse	Intensitäten der Linien, gemessen in Spektrometerskalenteilen								
	14	16	18	28	29	30	31	32	44
Probe	70	37.5	29.5	953	10	6	—	54	232
Untergr.	68	22.5	29	914	8.5	—	—	53.5	8

Intensität der Lampe: Vor dem Versuch $4.0 \cdot 10^{15}$ Quanten/Sek.

Nach dem Versuch $2.8 \cdot 10^{15}$ Quanten/Sek.

Das gleiche Ergebnis wurde bei einem zweiten Versuch, bei dem 11 mm Hg Sauerstoff mit 200 mm Hg Stickstoff gemischt worden waren, erhalten.

Da, wie zwei Blindversuche ergaben, eine Substanz, deren Spektrum die Masse 30 aufweist, weder in den ursprünglich eingefüllten Gasen als Verunreinigung vorhanden war, noch durch Reaktion von Hahnfett mit Ozon gebildet wurde, kann sie nur durch Reaktion von N_2 mit O_2 unter der Einwirkung von Licht der Wellenlängen 1470 Å und 1295 Å entstanden sein. Das gebildete Gas konnte weder NO noch NO_2 (N_2O_4) sein. Der Dampfdruck des NO bei der Temperatur der flüssigen Luft ist größer als 1 Torr, so daß NO abgepumpt worden wäre. N_2O_4 wäre beim Wasser verblieben. Es ist danach anzunehmen, daß die gebildete Substanz Distickstoffmonoxyd war.

⁸⁾ The Catalog of Mass Spectral Data, serial nr's 96 and 157, Carnegie Institute of Technology, 1953, Pittsburgh, Pa.

Die Blindversuche wurden folgendermaßen durchgeführt:

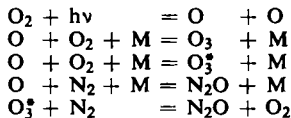
1. Eine Mischung von 214 mm Hg N₂ und 12 mm Hg O₂ wurde 34 Stdn. ohne Belichtung umgepumpt.
2. Eine Mischung von 186 mm Hg Helium und 12 mm Hg Sauerstoff wurde 23 Stdn. unter Umpumpen belichtet.

Die bei den Blindversuchen gebildeten Kondensate enthielten keine Substanzen, die einen Ionenstrom auf der Masse 30 verursachten.

Bei dem Versuch, dessen Analysendaten in Tab. 2 wiedergegeben sind, wurden 2.5 Torr Gas in einem Volumen von 6 ccm (gemessen bei Zimmertemperatur) gefunden. Auf der Masse 30 wurde eine Intensität von 6 Spektrometerskalenteilen gefunden, auf der Masse 44 eine solche von 224 Skalenteilen. Mit Hilfe der Tab. 1 läßt sich abschätzen, daß das Reaktionsprodukt zu etwa 15% aus N₂O bestand, d. h. es haben etwa $8 \cdot 10^{16}$ N₂O Moleküle vorgelegen. Die Xenonlampe hatte während der Belichtungszeit von 30 Stdn. etwa $3.8 \cdot 10^{20}$ Quanten ausgesandt, die quantitativ vom Sauerstoff absorbiert wurden. Daraus ergibt sich, daß etwa 0.1‰ aller gebildeten O-Atome zur Bildung von N₂O führten.

Daß auch primär entstandene energiereiche Ozonmoleküle von entscheidendem Einfluß auf den Verlauf einer photochemischen Oxydationsreaktion sein können, wurde früher⁹⁾ am Beispiel der Wasserstoff-Sauerstoffreaktion gezeigt. Es ist deshalb nicht ausgeschlossen, daß die Oxydation des Stickstoffs zu Distickstoffmonoxyd nicht nur durch Sauerstoffatome gemäß Gleichung (1), sondern auch durch angeregte Ozonmoleküle gemäß Gleichung (3) erfolgt.

Folgende Umsetzungen finden im Reaktionsgemisch statt und führen zur Bildung von N₂O:



Diese Arbeit wurde mit Mitteln durchgeführt, die vom EUROPEAN OFFICE AIR RESEARCH AND DEVELOPMENT COMMAND zur Verfügung gestellt wurden.

⁹⁾ W. GROTH und P. HARTECK, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44**, 621 [1938].