

# Über die Entstehung von Biradikalen in der Glimmentladung

Spektroskopischer Nachweis durch die gebildeten Dimerisate

Von H. SCHÜLER und E. LUTZ

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforsch. 16 a, 57–61 [1961]; eingegangen am 11. Oktober 1960)

Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet

In der positiven Säule einer Glimmentladung wurden durch Absorption bei Benzol, Diphenyl, Chlorbenzol, Brombenzol und Jodbenzol *Diphenylen*, bei Toluol, Benzylchlorid, Benzylbromid, Benzalchlorid und Inden *Anthracen* nachgewiesen. Das starke Auftreten von Dimerisationsprodukten von Radikalen in dem Plasma der positiven Säule legt die Deutung der beobachteten Substanzen, Diphenylen und Anthracen, als Dimerisate zweier Biradikale, Dehydrobenzol ( $\dot{C}_6H_4$ ) und ( $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{C}H_2$ ) nahe.

Die Vermutung, daß das zwischen 3400 und 4400 Å liegende Kontinuum („W-Spektrum“) <sup>4</sup> auf die Existenz von Biradikalen im Plasma hinweist, findet durch die Versuche eine neue Stütze.

Um Reaktionsvorgänge am Einzelmolekül untersuchen zu können, muß diesem auf irgend eine Weise Energie zugeführt werden. Dies kann durch Licht (Photolyse), durch Wärme (Pyrolyse), aber auch durch Elektronenstoß in einer Entladung erfolgen. Wir haben wie bisher <sup>1</sup> die letztere Methode angewandt und das Plasma der positiven Säule einer Glimmentladung benutzt, weil diese Methode es gestattet, in der Gasphase die auftretenden Phänomene mit genügender Intensität zu erzeugen.

In Abb. 1 ist gezeigt, welche Vorgänge bei aromatischen Molekülen bisher in dem Plasma der positiven Säule festgestellt worden sind. Im folgenden sollen nicht die Strahlungsprozesse, sondern nur die Dissoziationserscheinungen behandelt werden.

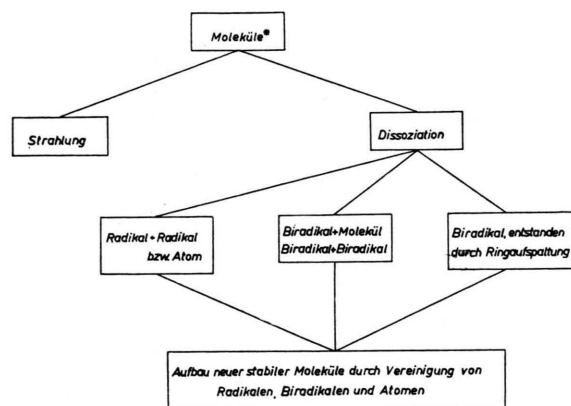


Abb. 1.

Auch diese lassen sich, wie bereits früher darauf hingewiesen, durch die Wahl der Entladungsbedingungen beeinflussen. Die Ausbeute an neugebildeten Molekülen hängt von der Konzentration der Radikale, Biradikale und Atome im Plasma ab. Wir bezeichnen die Konzentration der am stärksten auftretenden Radikale, Biradikale und Atome mit *A* und die bei anderen Dissoziationsprozessen auftretenden geringeren Konzentrationen von Radikalen, Biradikalen und Atomen mit *B*, *C*, *D*, so daß  $A > B > C > D$  ist.

Wenn sich nun zwei gleiche Radikale vereinigen, bezeichnet man den Aufbauprozeß als Dimerisation. Dieser Prozeß wird am stärksten auftreten, wenn es sich um Radikale bzw. Biradikale der Gruppe *A* handelt; mit geringerer Konzentration werden die Dimerisationsprodukte der Gruppe *B* auftreten, während Moleküle, die sich aus Radikalen bzw. Biradikalen der Gruppe *A* und *B* zusammensetzen, bezüglich ihrer Konzentration zwischen diesen beiden Dimerisationsprodukten liegen werden. Daß die Dimerisationsprodukte aus der Gruppe *A* als neugebildete Moleküle am häufigsten auftreten, konnte am Beispiel des Benzols gezeigt werden, bei dem das Diphenyl (Bildung aus zwei Phenylen) als stärkstes Molekül mit etwa 7 Gew.-% unter den Aufbaumolekülen gaschromatographisch <sup>2</sup> nachgewiesen wurde. Ähnliches gilt auch für eine Entladung mit Toluol, in der als stärkste Komponente Dibenzyl (aus zwei Benzylradikalen) erscheint.

<sup>1</sup> H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Z. Naturforsch. 12 a, 334 [1957]. — H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforsch. 14 a, 229 [1959].

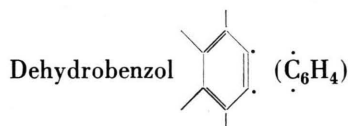
<sup>2</sup> H. SCHÜLER, K. PRCHAL u. E. KLOPPENBURG, Z. Naturforsch. 15 a, 308 [1960].



### Dissoziation: Biradikal + Molekül

Die Dissoziation in Biradikal und Molekül ist bereits früher<sup>3</sup> diskutiert worden. Es handelt sich hier um Biradikale, die eine solche Lebensdauer haben, daß sie dimerisieren können, und nicht um Biradikale, die bei Ringschlußreaktionen intermediär anzunehmen sind<sup>3</sup>.

Die hier zu diskutierenden Biradikale verlangen für ihre Bildung die Wechselwirkung *benachbarter* Atome bzw. Atomgruppen. So wurde zuerst gezeigt, daß beim Fluorbenzol und Chlorbenzol über das Biradikal



das Diphenylen nachgewiesen werden konnte. Inzwischen wurde auch beim Brombenzol (s. Abb. 2) und Jodbenzol das Diphenylen durch Absorptionsmessungen gefunden. Die Ausbeute an Diphenylen nimmt vom Fluorbenzol über Chlorbenzol, Brom-

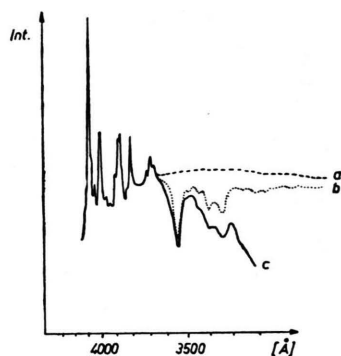


Abb. 2. Nachweis der Entstehung von Diphenylen beim Brombenzol. Bedingungen: In der positiven Säule einer Glimmentladung (Stromstärke 3 mA, Spannung an der positiven Säule  $\sim 5000$  V, keine Röhrenheizung, Bad der Untersuchungssubstanz:  $+2,5^\circ\text{C}$ , Trägergas: He) wurde 1 Stunde lang das Diphenylen an den Wänden des Entladungsrohres angereichert. Dann wurden etwa 300 mm Hg He eingefüllt und die Röhre auf  $100\text{--}200^\circ\text{C}$  erhitzt und mit Hilfe einer  $\text{H}_2$ -Lampe die Absorptionskurve c bei einer bestimmten, in diesem Bereich liegenden Temperatur aufgenommen. Die Emissionsbanden des  $\text{H}_2$  (Maxima nach oben  $\sim$  ab  $3700\text{ Å}$  nach Rot) sind als Eichmarken für alle drei Spektren aufgezeichnet worden. Der gestrichelte Teil der Kurve a gibt den Intensitätsverlauf des  $\text{H}_2$ -Kontinuums wieder. In Kurve b ist als Vergleich zu Kurve c die Absorption des reinen Diphenylens (Absorptionsmaxima nach unten) wiedergegeben.

<sup>3</sup> H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Spectrochim. Acta 15, 981 [1959].

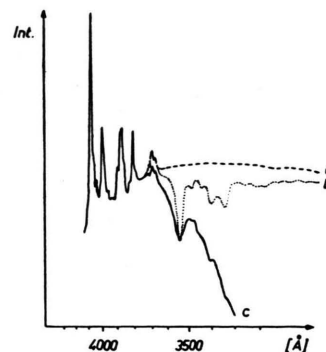


Abb. 3. In Analogie zu Abb. 2 ist die Diphenylenbildung in einer Benzolentladung (Stromstärke: 50 mA, Spannung in der positiven Säule  $\sim 3500$  Volt, Bad der Untersuchungssubstanz:  $-5^\circ\text{C}$ , keine Röhrenheizung, wassergekühlte Röhre) wiedergegeben.

benzol nach Jodbenzol ab. Dies weist auf einen Zusammenhang mit der Elektronegativität der Halogene hin. Offensichtlich beeinflusst diese die Wechselwirkung mit den orthoständigen Wasserstoffatomen, denn es kann sich auf Grund unserer Beobachtungen nur um einen Einzelprozeß und nicht um zwei nacheinander verlaufende Abtrennungsprozesse handeln. Es ist sogar anzunehmen, daß die Bildungsenergie des neu entstehenden Moleküls mit zur Energie des Bildungsprozesses des Biradikals beiträgt, so daß zur Bildung des Biradikals kaum mehr Energie dem angeregten Muttermolekül entnommen wird als bei der Entstehung eines einfachen Radikals<sup>4</sup>.

Interessant schien nun die Frage, ob in einer Benzolentladung die Wechselwirkung zweier *benachbarter* Wasserstoffatome groß genug ist, um über Dehydrobenzol das Diphenylen zu bilden. Neue, geeignetere Versuchsbedingungen (siehe weiter unten) haben den eindeutig gesicherten Nachweis der Diphenylenbildung in der Benzolentladung (s. Abb. 3) erbracht. Voraussetzung dafür war eine Temperaturerhöhung im Entladungsraum. Man kann sie durch höhere Stromdichten (statt der üblichen Stromstärken von 1–10 mA werden 50 mA benutzt) erzeugen.

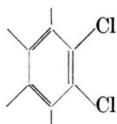
Der gleiche Effekt läßt sich auch erreichen, wenn man den Entladungsraum von außen erhitzt. Offensichtlich werden durch die erhöhten Temperaturen in der Entladung Molekülschwingungen angeregt und dadurch die Wechselwirkungen benachbarter Atome vergrößert. Auf diese Weise sind ganz all-

<sup>4</sup> H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Spectrochim. Acta 10, 61 [1957].

gemein die Biradikalbildungen wesentlich verstärkt bzw. erst ermöglicht worden. Die Verstärkung durch die erhöhte Temperatur im Entladungsraum kann man gut bei den monosubstituierten Halogenderivaten des Benzols beobachten, die bereits bei Zimmertemperatur die Diphenylenbildung zeigen. Bei Temperaturerhöhung nimmt die Diphenylenbildung stark zu.

Die Vermutung, daß vielleicht das in der Benzolentladung gebildete Diphenylen nicht über das Dehydrobenzol, sondern über Diphenyl durch Ringschluß entsteht, hat sich nicht bestätigt, denn die in reinem Diphenyl unter den gleichen Entladungsbedingungen angestellten Untersuchungen haben wohl auch Diphenylen ergeben, aber nicht in größeren Mengen als beim Benzol. Beim Diphenyl hätte nämlich, wenn die Vermutung richtig gewesen wäre, das Diphenylen viel stärker auftreten müssen als beim Benzol, bei dem doch das Diphenyl erst sekundär gebildet wird.

Beim *o*-Dichlorbenzol

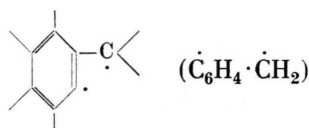


tritt wie beim

Chlorbenzol ein Chloratom mit einem H-Atom in Wechselwirkung, und es entsteht unter Abspaltung von HCl ein chloriertes Dehydrobenzol, aus dem sich durch Dimerisation ein chloriertes Diphenylen bildet. Man erkennt das daran, daß die Absorption dieser Substanz sich gegenüber der des reinen Diphenyls etwas unterscheidet (s. Abb. 4). Wenn man nun noch die bereits früher erwähnte Diphenylenbildung beim Phenylacetylen<sup>3</sup> hinzunimmt, so ist die Entstehung des Dehydrobenzols und seine Dimerisation zu Diphenylen bei folgenden Substanzen gesichert:

- |                |                            |
|----------------|----------------------------|
| 1. Fluorbenzol | 6. Diphenyl                |
| 2. Chlorbenzol | 7. Phenylacetylen          |
| 3. Brombenzol  | 8. <i>o</i> -Dichlorbenzol |
| 4. Jodbenzol   | (hier chloriertes          |
| 5. Benzol      | Diphenylen)                |

Im Verlauf der Untersuchungen konnte noch die Entstehung eines zweiten Biradikals



bei verschiedenen Substanzen nachgewiesen werden.

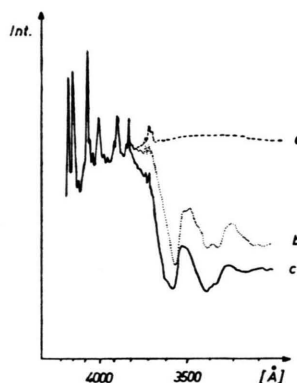
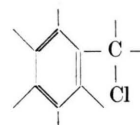
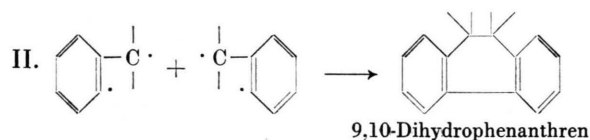
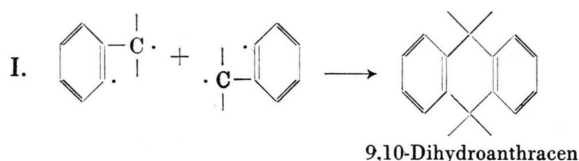


Abb. 4. In der gleichen Weise wie bei Abb. 2 ist hier unter b die Absorptionskurve des Diphenyls aus einer Chlorbenzolentladung wiedergegeben, und zwar zum Vergleich mit der Kurve c, die eine Absorptionskurve einer *o*-Dichlorbenzolentladung darstellt. Man sieht, daß die Absorptionskurven b und c nicht identisch sind. Entladungsbedingungen für Chlorbenzol: Stromstärke 3 mA, Spannung an der positiven Säule:  $\sim 5900$  V, Bad der Untersuchungssubstanz:  $-10^\circ\text{C}$ , Trägergas: He, keine Röhrenheizung. Entladungsbedingungen für *o*-Dichlorbenzol: Stromstärke: 3 mA, Spannung an der positiven Säule:  $\sim 5700$  V, Bad der Untersuchungssubstanz:  $+18,5^\circ\text{C}$ , Trägergas: He, keine Röhrenheizung.

Die Versuche gingen aus vom Benzylchlorid



Wenn man die sterischen Verhältnisse bei diesem Molekül betrachtet, so erkennt man, daß bei einer Schwingung oder Drehung des  $\text{CH}_2\text{Cl}$ -Substituenten zwischen dem Cl-Atom und einem ortho-ständigen H-Atom eine Wechselwirkung auftreten kann. In Analogie zum Chlorbenzol sollte dann unter Abspaltung von HCl das Biradikal  $\text{C}_6\text{H}_4\cdot\text{CH}_2$  entstehen. Wenn wir nun, wie beim Dehydrobenzol nach Dimerisationsprodukten dieses Biradikals suchen, dann ergeben sich zwei Möglichkeiten:



Wie früher<sup>3</sup> bereits gezeigt, bildet sich in der Entladung das 9,10-Dihydroanthracen zu Anthracen

und das 9,10-Dihydrophenanthren zu Phenanthren um. Absorptionsmessungen ergaben einen sicheren Nachweis von Anthracen, so daß eine Dimerisation nach I stattfindet (s. Abb. 5). Ob diese Dimerisation nun in zwei Stufen vor sich geht oder ob sie unter Ausschließung einer Dihydroanthracenbildung gleich zum Anthracen führt, muß erst durch weitere Versuche geklärt werden. Energetisch wäre die Dimerisation vom Biradikal  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CH}_2$  zum Anthracen in einem Schritt durchaus möglich. Ob eine Dimerisation über Dihydrophenanthren zum Phenanthren, wie sie nach II möglich ist, erfolgt, konnte bisher noch nicht entschieden werden. Ihr Nachweis ist sehr schwierig, weil in dem Gebiet, in dem die Absorptionsbanden von Dihydrophenanthren und Phenanthren liegen, bereits eine andere sehr starke Absorption vorhanden ist.

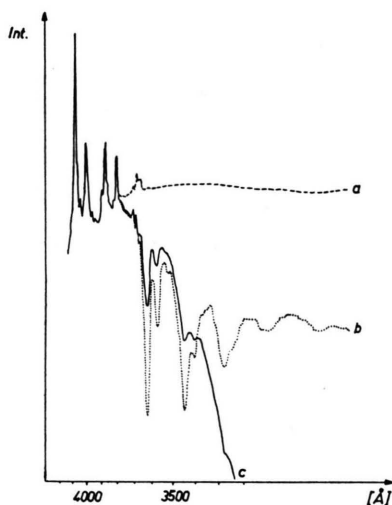


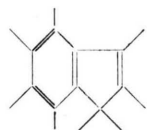
Abb. 5. Hier ist die Anthracenbildung in einer Benzylchloridentladung (Stromstärke: 3 mA, Spannung in der positiven Säule:  $\sim 5600$  V, Bad der Untersuchungssubstanz:  $+24^\circ\text{C}$ , keine Röhrenheizung) in Kurve c wiedergegeben. Kurve b stellt die Absorption des reinen Anthracens dar, vergleiche auch Abb. 2.

Die Existenz des  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CH}_2$ -Biradikals wird also durch den Nachweis von Anthracen erbracht. Es gelang nun weiter, auch beim Benzylbromid  $C_6H_5 \cdot CH_2Br$  und Benzalchlorid  $C_6H_5 \cdot CHCl_2$  unter den gleichen Versuchsbedingungen wie beim Benzylchlorid (3–4 mA Stromstärke, keine zusätzliche Röhrenheizung), das Anthracen in Absorption zu beobachten. Aus dem Vorhandensein von Anthracen beim Benzalchlorid folgt, daß das entstandene Biradikal  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CHCl}$  sich unter Abspaltung von  $Cl_2$  anstatt  $H_2$ , wie es bei der Dimerisation des Biradi-

kals  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CH}_2$  der Fall war, zu reinem Anthracen umsetzt.

Ein entscheidender Versuch mußte nun der sein, auch beim Toluol dieses Biradikal durch Anthracenbildung nachzuweisen. Es war zu erwarten, daß ebenso wie bei der Diphenylenbildung aus Benzol, auch in diesem Fall durch zusätzliche Erwärmung die Wechselwirkung zwischen den beiden abzutrennenden H-Atomen verstärkt werden mußte. Tatsächlich ist es nun gelungen, bei einer inneren Erwärmung durch eine Stromstärke von 50 mA, das Anthracen in einer Toluolentladung zu finden.

Damit ist also die Existenz des  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CH}_2$ -Biradikals durch einen Dimerisationsprozeß zu Anthracen bereits an vier Molekülen nachgewiesen. Es gelang nun auch bei einem fünften Molekül, dem Inden



, Anthracen zu beobachten. Hier liegt

im Gegensatz zu den vier genannten Molekülen, bei denen es sich um einen Abbau Biradikal + Molekül handelt, ein Fall vor, bei dem zwei Biradikale entstehen, nämlich  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CH}_2$  und  $H - \dot{C} = \dot{C} - H$ . Aus dem erstgenannten erfolgt in Analogie zu den bereits erwähnten Molekülen der Aufbau zu Anthracen. Es wurde also bei folgenden Molekülen Anthracen beobachtet:

- |                  |                  |
|------------------|------------------|
| 1. Toluol        | 4. Benzalchlorid |
| 2. Benzylchlorid | 5. Inden.        |
| 3. Benzylbromid  |                  |

Der hier geführte Nachweis der Existenz von Biradikalen durch ihre Dimerisationsprodukte legt nun die Frage nahe, ob es nicht auch möglich wäre, spektroskopisch solche Biradikale zu beobachten. In früheren Arbeiten<sup>4, 5</sup> ist bereits darauf hingewiesen worden, daß in der Gegend von  $\sim 3400 - 4400$  Å bei Benzolentladungen mit hohen Stromstärken (50 bis 60 mA) ein sehr starkes Kontinuum auftritt, das als „W-Spektrum“ bezeichnet wurde.

Dieses Spektrum tritt nun ausnahmslos in allen Fällen auf, bei denen wir die Dimerisationsprodukte der beiden genannten Biradikale festgestellt haben. Es konnte weiterhin gezeigt werden, daß bei einer Substanz das Dimerisationsprodukt um so stärker auftrat, je intensiver das „W-Spektrum“ war. Umgekehrt konnten beim Fehlen des „W-Spektrums“,

<sup>5</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforsch. 6a, 160 [1951].



d. h. beim Brennen der Substanz unter anderen Entladungsbedingungen, auch nicht das Diphenylen bzw. Anthracen beobachtet werden.

Jedenfalls haben die bisherigen Experimente ein Parallelgehen zwischen dem Auftreten des „W-Spektrums“ und dem erhaltenen Diphenylen und Anthracen ergeben, d. h., wir hätten in dem spektroskopischen Befund des „W-Spektrums“ ein Kriterium für die Bildung der beiden hier diskutierten Biradikale.

Da bisher das „W-Spektrum“ nur mit der geringen Dispersion des mittleren HILGER-Quarzspektrographen aufgenommen wurde, soll noch versucht werden, ob bei großer Dispersion eine Struktur zu erkennen ist. Es ist zu erwarten, daß die Spektren von  $\dot{C}_6H_4$  und  $\dot{C}_6H_4 \cdot \dot{CH}_2$  sehr ähnlich liegen, wie auch ein Vergleich der Emissionsspektren von Benzol und Toluol selbst zeigt.

Früher<sup>4</sup> wurde bereits darauf hingewiesen, daß das als „W-Spektrum“ bezeichnete Kontinuum nicht bei allen dort aufgeführten Substanzen genau die gleiche Lage hat.

### Experimentelles

Die Untersuchungen wurden in der Entladungsröhre, wie sie bereits früher beschrieben wurde<sup>1, 6</sup>, durchge-

führt. Dabei hat sich herausgestellt, daß der Nachweis der neu gebildeten Moleküle, der durch Absorption während der Entladung erfolgte, erheblich verbessert werden konnte. Dies geschah dadurch, daß man die Substanzen, die sich an den Wänden niederschlugen, anreicherte, indem man die Entladung unter den gewünschten Bedingungen  $\frac{1}{2}$ –1 Stunde brannte. Nach der Entladung wurden  $\sim 300$  mm Hg He eingefüllt und dann die Röhre langsam aufgeheizt. Der He-Zusatz bewirkte, daß die aus den Wänden abdampfende Substanz nicht sofort in die Kühlfallen diffundierte. Auf diese Weise konnten auch geringe Mengen neuer Substanzen sicher durch Absorption nachgewiesen werden.

Bei höheren Stromstärken wurden die Wände der Entladungsröhre so heiß, daß Substanzen wie Diphenylen bereits während der Entladung von den Wänden abdampften. Um dies zu verhindern, wurde der Mittelteil der Röhre während der Entladung durch einen speziellen Kühlmantel, der von Wasser durchflossen wurde, auf Zimmertemperatur gehalten. Auf diese Weise war es z. B. möglich, bei Benzol und Diphenyl Diphenylen und bei Toluol Anthracen zu beobachten, indem man nach Beendigung der Entladung die Wasserkühlung entfernte und, wie bereits beschrieben, die Röhre erhitze.

Bei der Durchführung eines Teils der Experimente hat uns Herr Dipl.-Phys. G. ARNOLD in dankenswerter Weise unterstützt. Der Deutschen Forschungsgemeinschaft sei für die Bereitstellung von Apparaten für diese Untersuchungen gedankt.

<sup>6</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta 4, 85 [1950]. — H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg. 14 a, 229 [1959].

## Ein neues Phasenfluorometer

Von H. G. KLOSS und G. WENDEL

Aus der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Physikalisch-Technisches Institut

(Z. Naturforschg. 16 a, 61–66 [1961]; eingegangen am 6. Oktober 1960)

*Herrn Prof. Dr. W. Hanle zum 60. Geburtstag gewidmet*

Es wird ein Phasenfluorometer für Elektronenstrahlanregung beschrieben. Die Einführung eines neuen Verfahrens zur Messung der Phasendifferenz zwischen Anregung und Emission gestattet in Verbindung mit einer hohen Modulationsfrequenz Abklingzeiten im Bereich  $5 \cdot 10^{-10}$  bis  $2 \cdot 10^{-8}$  s mit einer Genauigkeit von besser als 10% auch an sehr schwach leuchtenden Substanzen zu messen. Weiterhin werden die Abklingzeit der Luft zu  $(6,0 \pm 0,4) \cdot 10^{-10}$  s bestimmt und Messungen über die Veränderung der Abklingzeit einiger organischer Leuchtstoffe bei Elektronenbeschuß mitgeteilt.

Zur direkten Messung von Abklingzeiten  $\tau$  unter  $10^{-8}$  s, wie sie bei organischen Leuchtstoffen und bei Gasen auftreten, werden Fluorometer verwendet. Ihr Meßprinzip besteht darin, den zu untersuchenden Leuchtstoff mit rasch wechselnder Intensität anzuregen und den zeitlichen Verlauf des von ihm emittierten Lumineszenzlichtes  $A(t)$  mit dem zeit-

lichen Verlauf der Anregung  $E(t)$  zu vergleichen.

Nach theoretischen Überlegungen von TUMERMAN<sup>1</sup> besteht unter der Voraussetzung eines einfach-exponentiellen Abklingverlaufs ein bestimmter Zusammenhang zwischen dem Amplitudenspektrum und

<sup>1</sup> L. A. TUMERMAN, J. exp. theor. Phys. 11, 515 [1941].