

schiedene Metall-Ionen an. Wir erkennen einen Zusammenhang zwischen den Geschwindigkeitskonstanten und dem Auftreten unserer Schulter bei 3615 cm^{-1} : Bei Kationen, bei denen die Geschwindigkeitskonstante groß ist, findet man die Schulter bei 3615 cm^{-1} , die uns die Anwesenheit freier OH-Gruppen anzeigt. Hiermit sind unter diesem Gesichtspunkt die freien OH-Gruppen diejenigen OH-Gruppen der Hydratwassermoleküle, die bei den thermischen Umordnungsvorgängen *vorübergehend* frei sind.

Bei diesem Vergleich finden wir lediglich eine Ausnahme, nämlich bei Cu^{2+} . In diesem Fall beobachten wir bei kleinem Hydratationsgrad keine freien OH-Grup-

pen, obwohl die in ⁷ angegebene Geschwindigkeitskonstante ziemlich groß ist. Dies können wir auf Grund unserer Ergebnisse in ⁵ verstehen. Dort haben wir gesehen, daß das Cu^{2+} vier Wassermoleküle in quadratischer Anordnung kräftig bindet. Es ist bekannt, daß das Cu^{2+} bei großem Hydratationsgrad zwei weitere Wassermoleküle an die Flächen des Quadrats anlagert, jedoch ist die Bindung dieser Wassermoleküle weit schwächer. Offenbar handelt es sich bei der in ⁷ angegebenen Geschwindigkeitskonstante der Umordnung um diejenige der Umordnung dieser zwei schwächer gebundenen Wassermoleküle.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Mittel, welche für die Durchführung dieser Arbeit notwendig waren.

Das kinetische Verhalten von Benzylradikalen und die Oszillatorenstärke ihres Emissionsspektrums in einer Niederdruckentladung

M. KEMPFLER und M. STOCKBURGER

Max-Planck-Institut für Spektroskopie, Göttingen

(Z. Naturforsch. **21 a**, 1394—1399 [1966]; eingegangen am 1. Dezember 1965)

Benzyl radicals are formed from toluene in a low pressure discharge. The discharge is operated with rectangular pulses (pulse width 5—200 μsec , repetition rate 200 cps, amplitude 50—700 mA). The disappearance of the radicals is measured by means of their absorption band at 3053 Å . Under the conditions of the discharge the „lifetime“ of the radicals is about 10^{-3} sec . The results show, that they disappear due to recombination in the gasphase via two-body-collisions. The recombination coefficient decreases with increasing temperature. — The corrected lifetime of the emission of the benzyl radicals (elimination of concentration quenching) is 10^{-4} sec at 25°C . The oscillator strength, which is calculated from this value, is compared with theoretical calculations. The measured lifetime of the emission of several radicals, whose chemical constitution is not yet known, lies between 10^{-5} and 10^{-4} sec .

Die Niederdruckentladung als Lichtquelle für die Emissionsspektroskopie von vielatomigen Molekülen und Radikalen wurde von SCHÜLER¹ und Mitarbeitern eingeführt. Bei organischen Molekülen mit einem Benzylrest tritt zwischen 4400 und 5000 Å ein gemeinsames Emissionsspektrum („V-Spektrum“, s. Abb. 1) auf, das SCHÜLER und MICHEL² dem Benzylradikal zuordneten. Schon vorher hatten PORTER³ und NORMAN das kurzwellige Absorptionsspektrum dieses Radikals, dessen stärkste Bande in der Gasphase bei 3053 Å ⁴ liegt, mit Hilfe der Blitzlichtphotolyse nachgewiesen. Erst in einer neueren Arbeit gelang PORTER und WARD⁵ auch der Nachweis der sehr schwachen langwelligen Absorp-

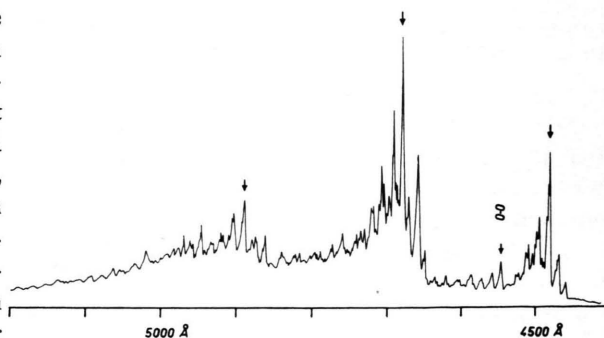


Abb. 1. Emissionsspektrum des Benzylradikals (SCHÜLERSches „V-Spektrum“). Die Maxima der drei Bandengruppen liegen bei 4477, 4674 und 4887 Å. Die 0—0-Bande ist entsprechend der Zuordnung von GRAJCAR und LEACH¹⁷ eingezeichnet.

¹ H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954].

² H. SCHÜLER u. A. MICHEL, Z. Naturforsch. **10 a**, 459 [1955].

³ G. PORTER u. J. NORMAN, Nature, London **174**, 508 [1954].

⁴ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1469 [1955].

⁵ G. PORTER u. B. WARD, J. Chim. Phys. **61**, 1517 [1964].



tion in der Gasphase. Diese hat identische Banden mit dem „V-Spektrum“. Damit ist eindeutig gezeigt worden, daß mit beiden Methoden das gleiche Teilchen, das Benzylradikal, spektroskopisch nachgewiesen wird.

Das Ziel dieser Arbeit war es, das kinetische Verhalten der Benzylradikale und die Abklingdauer ihres Emissionsspektrums zu untersuchen. Um dies zu erreichen, wurde eine Niederdruckentladung mit periodischen elektrischen Impulsen kurzer Dauer angeregt und die Konzentrationsabnahme der Radikale nach den Impulsen untersucht. Zum spektroskopischen Nachweis diente die starke Absorptionsbande bei 3053 Å. Um die Abklingdauer der Emission zu messen, wurde diese oszillographisch aufgezeichnet.

Über die Spektren des Benzylradikals liegen einige theoretische Arbeiten⁶⁻⁹ vor, die in Übereinstimmung mit dem Experiment einen starken kurzwelligen und einen schwachen langwelligen Elektronenübergang voraussagen. Zum besseren theoretischen Verständnis ist eine genaue experimentelle Kenntnis der Oszillatorenstärke dieser Übergänge notwendig. Für den langwelligen Übergang konnten wir diese aus der Abklingdauer des Emissionsspektrums ermitteln.

Bei Entladungen mit Tetrahydronaphthalin (Tetralin), Inden oder Hydrinden¹⁰ und Diphenyl¹¹ treten verschiedene Emissionsspektren von Radikalen zwischen 4600 und 5500 Å auf, deren Träger noch nicht bekannt sind. Diese Spektren besitzen nicht nur eine ähnliche spektrale Lage wie das Benzylradikal, sondern auch eine ähnlich lange Abklingdauer.

Experimentelles

Die Apparatur ist in Abb. 2 dargestellt¹². Das Entladungsrohr entspricht dem von SCHÜLER entwickelten Typ¹³. Der Gesamtdruck im Entladungsrohr beträgt 1–2 Torr; der Partialdruck der Muttersubstanz kann zwischen 0,05 und 0,4 Torr variiert werden. Wie üblich wird der Entladung Helium als Trägergas beigegeben. Die Strömungsgeschwindigkeit der Substanz in Richtung auf die Kühlfallen liegt je nach Trägergasdruck im Bereich zwischen 5 und 50 cm/sec. Ein rechteckförmiger Steuerimpuls variabler Breite (5–200 µsec) wird zunächst auf 800 Volt verstärkt, öffnet und schließt mit seinen beiden Flanken den elektronischen Schalter S_1 , so daß die Kondensatorbatterie einen rechteckförmigen Stromimpuls über die Gasstrecke und einen variablen Vorwiderstand von 5–10 kΩ abgeben kann. Die Kondensatorbatterie entlädt sich bei einem Stromimpuls nur wenig und wird ständig von einem Gleichrichter nachgeladen. Die Folgefrequenz der Steuerimpulse beträgt bei allen Messungen 200 Hz. Die Höhe der Strom-

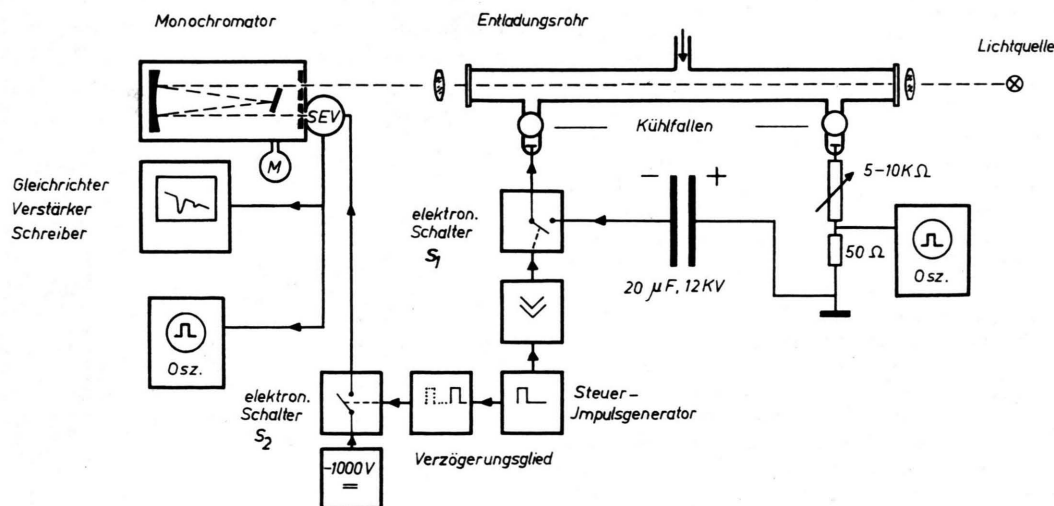


Abb. 2. Meßapparatur.

⁶ J. S. DEWAR u. H. C. LONGUET-HIGGINS, Proc. Phys. Soc. London **A 67**, 795 [1954].

⁷ H. C. LONGUET-HIGGINS u. J. A. POPE, Proc. Phys. Soc. London **A 68**, 591 [1955].

⁸ W. BINGEL, Z. Naturforsch. **10 a**, 462 [1955].

⁹ J. BAUDET u. G. BERTHIER, J. Chim. Phys. **60**, 1161 [1963].

¹⁰ H. SCHÜLER, L. REINEBECK u. R. KÖBERLE, Z. Naturforsch. **7 a**, 428 [1952].

¹¹ H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforsch. **6 a**, 160 [1951].

¹² M. KEMPFFLE, Dissertation, Universität Tübingen 1964.

¹³ H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforsch. **14 a**, 229 [1959].

impulse lag zwischen 50 und 700 mA. Die Stromimpulse sind wegen der Trägheit der Elektronen im Plasma nicht mehr streng rechteckförmig. Die Halbwertszeit der Anstiegsflanke beträgt etwa $1 \mu\text{sec}$, der exponentielle Abfall hat eine Zeitkonstante von $3 \mu\text{sec}$. Dadurch ist eine natürliche Grenze für die Zeitauflösung der Apparatur gegeben. Es können daher nur Vorgänge mit genügender Genauigkeit nachgewiesen werden, deren Zeitkonstanten größer als 10^{-5} sec sind.

Zur Messung der Absorptionsspektren wird Gleichlicht einer H_2 - oder Wolframlampe als annähernd paralleles Bündel durch das Rohr geschickt und auf den Eintrittspalt eines 50 cm-Monochromators der Firma Jarrell-Ash kondensiert. Das Entladungsröhr ist 2 m lang, die Entladungsstrecke 1,6 m. Der Entladungsquerschnitt wurde durch Einlegen von Glasröhren mit den Radien 7, 8,5, 11 und 13 mm variiert. Der Meßimpuls kann gegenüber dem Steuerimpuls um 5–5000 μsec verzögert werden. In den gleichen Grenzen läßt sich auch seine Breite einstellen. Um eine gute Zeitauflösung zu erreichen, wurde eine Impulsbreite von 40 μsec nicht überschritten. Der Meßimpuls schließt den elektronischen Schalter S_2 und macht den SEV für die Dauer des Meßimpulses empfangsbereit. Die periodischen Signale des SEV werden verstärkt gleichgerichtet und der resultierende Gleichstrom von einem Schreiber registriert. Da gleichzeitig das Gitter des Monochromators gedreht wird, zeichnet der Schreiber das Absorptionsspektrum bei fester zeitlicher Lage des Meßimpulses auf. Bei dem verwendeten Vorschub des Monochromators von 50 $\text{\AA}/\text{min}$ und der Impulsfolgefrequenz von 200 Hz entfallen 240 Impulse auf einen Vorschub von 1 \AA . Um die Konzentrationsabnahme der Radikale zu bestimmen, werden die Absorptionsspektren dann bei verschiedenen Verzögerungszeiten des Meßimpulses aufgenommen. Die einzelnen Stromimpulse zeigen statistische Schwankungen zwischen 10 und 20 %. Diese werden jedoch bei der verwendeten Impulsfolgefrequenz von 200 Hz gut ausgemittelt. Die kleinste mit dieser Apparatur noch nachweisbare Extinktion ($E = \log I_0/I$) einer Absorptionsbande liegt bei 0,01. Dieser Wert sollte sich jedoch durch Verwendung eines schmalbandigen Verstärkers noch herunterdrücken lassen. Bei den Messungen der Absorptionsbande des Benzylradikals bei 3053 \AA wurde eine Extinktion von 0,09 erreicht. Für eine Meßreihe konnten die Entladungsbedingungen etwa 30 min konstant gehalten werden, dann mußte die Entladungsröhre wegen des sich bildenden Wasserstoffes abgepumpt und neu gefüllt werden. Eine Messung dauerte etwa 5 Minuten. Zur Bestimmung eines Meßwertes wurden 2 Messungen durchgeführt. Die Standardabweichungen pro Meßwert waren dann kleiner als 10 %. Um Abklingdauern zu messen, wurde der Monochromator fest auf eine Emissionsbande eingestellt, die Verzögerungsleitung unterbrochen und der SEV direkt an das Netzgerät gelegt. Ein Oszilloskop, von den Steuerimpulsen getriggert, zeigt dann den zeitlichen Emissionsverlauf an.

Rekombination der Radikale nach dem Entladungsimpuls

Die in diesem Abschnitt mitgeteilten Meßergebnisse wurden bei einer Entladung mit Toluol als Muttersubstanz gewonnen. Zur Bestimmung der Radikalkonzentration aus der Extinktion der Absorptionsbande bei 3053 \AA wurde für den molaren Extinktionskoeffizienten der von McCARTHY und MACLACHLAN¹⁴ abgeschätzte Wert von $1100 \text{ l Mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ verwendet. Die Messungen ergaben, daß sich die zeitliche Konzentrationsabnahme an Benzylradikalen nach dem Entladungsimpuls durch die Beziehung

$$R_1 = R_0 / (1 + t/\alpha) \quad (1)$$

darstellen läßt. Hierbei sind t die Zeit vom Ende des Entladungsimpulses an gerechnet, R_0 die Radikalkonzentration bei $t=0$ und α die Zeit, in der R_0 auf die Hälfte abgesunken ist. Die Größe α ist ein Maß für die Lebensdauer der Radikale im Entladungsröhr. Eine Beziehung der Form (1) ergibt sich, wenn die Radikale der Sorte R_1 in einem Prozeß 2. Ordnung durch „Volumenrekombination“ verschwinden. Wenn eine Diffusion zur Gefäßwand zur Vernichtung der Radikale führen würde, müßte sich eine exponentielle Konzentrationsabnahme ergeben¹². Im Entladungsgefäß rekombinieren die Radikale der Sorte R_1 jedoch nicht nur mit ihresgleichen, sondern auch mit anderen Radikalsorten R_2, R_3, \dots . Dies zeigen die vielfältigen Reaktionsprodukte¹⁵. Es gilt daher

$$dR_1/dt = -R_1^2 (k_{11} + k_{12} R_2/R_1 + k_{13} R_3/R_1 + \dots) \quad (2)$$

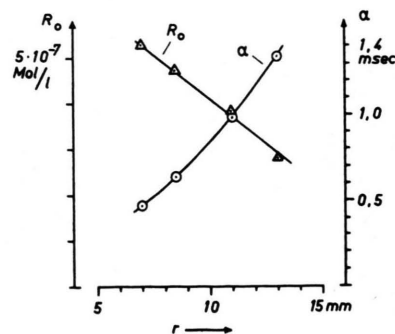


Abb. 3. Radikalkonzentration R_0 und „Lebensdauer“ α von Benzylradikalen in Abhängigkeit vom Radius des Entladungsröhres. $i=700 \text{ mA}$, $p=0,3 \text{ Torr}$, $\tau=40 \mu\text{sec}$.

¹⁴ McCARTHY u. MACLACHLAN, Trans. Faraday Soc. **56**, 1187 [1960].

¹⁵ H. SCHÜLER, K. PRCHAL u. E. KLOPPENBURG, Z. Naturforschg. **15a**, 308 [1960].

Nur wenn der Klammerausdruck zeitunabhängig ist, hat diese Gleichung eine Lösung der experimentell gemessenen Form (1). Dies ist beispielsweise der Fall, wenn die Radikale gleichmäßig verschwinden und die Quotienten R_i/R_1 konstant sind. Es ist dann

$$R_1 = R_0 / (1 + t k_1 R_0)$$

mit einem effektiven Rekombinationskoeffizienten

$$k_1 = (k_{11} + k_{12} R_2/R_1 + k_{13} R_3/R_1 + \dots) = 1/\alpha R_0. \quad (3)$$

Die Größen R_0 und α wurden in Abhängigkeit von der Impulsstromstärke i , der Impulsbreite τ des Entladungsimpulses, dem Druck p und dem Rohrradius r gemessen und daraus k_1 bestimmt. Die Abhängigkeit vom Rohrradius ist in Abb. 3 dar-

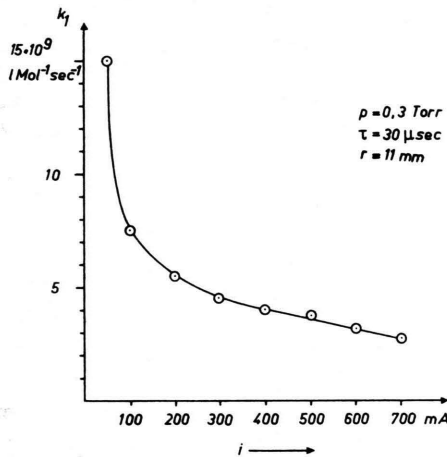


Abb. 4. Effektiver Rekombinationskoeffizient von Benzylradikalen in Abhängigkeit von der Impulsstromstärke i .

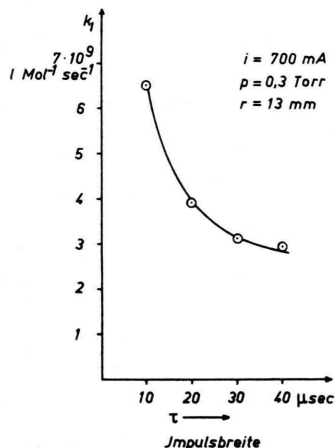


Abb. 5. Effektiver Rekombinationskoeffizient k_1 von Benzylradikalen in Abhängigkeit von der Impulsbreite.

gestellt, daraus sind typische Werte für R_0 und α ersichtlich. Weiterhin fanden wir, daß R_0 mit i und τ zunimmt und α unabhängig von diesen Parametern ist. R_0 nimmt mit dem Druck nur wenig zu und α etwas ab. Für k_1 zeigen Abb. 4 und 5 die Abhängigkeit von i und τ . In beiden Fällen nimmt k_1 bei Zunahme dieser Parameter ab. Die Gas-temperatur im Entladungsraum ist den Größen i und τ proportional. Da bei der Volumrekombination von Radikalen das gebildete Molekül die frei werdende Energie aufnehmen muß, wirkt eine Zunahme der Temperatur der Rekombination entgegen. Wegen des kleinen Gasdruckes kommen für die Rekombination nur Zweierstöße in Frage. Vom Druck ist k_1 , wie Abb. 6 zeigt, oberhalb 0,15 Torr unabhängig.

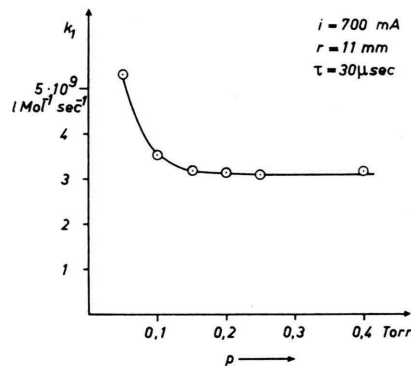


Abb. 6. Effektiver Rekombinationskoeffizient von Benzylradikalen in Abhängigkeit vom Dampfdruck.

In Abb. 7 ist k_1 in Abhängigkeit vom Rohrradius dargestellt. Bei Rohrradien über 11 mm ist k_1 konstant, nimmt aber bei kleineren Radien zu. Dies deutet darauf hin, daß die Rekombination an den Wänden bei Rohrradien kleiner als 11 mm nicht mehr vernachlässigt werden kann.

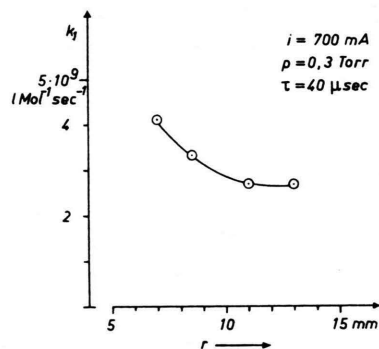


Abb. 7. Effektiver Rekombinationskoeffizient von Benzylradikalen in Abhängigkeit vom Radius des Entladungsrohres.

Emissionsspektrum des Benzylradikals und Oszillatorenstärke des langwelligen Elektronenübergangs

Es bestanden lange Zeit Zweifel daran, ob der Träger des „V-Spektrums“ (s. Abb. 1) mit dem Benzylradikal zu identifizieren sei, da PORTER und Mitarbeiter⁴ bei der Blitzlichtphotolyse zunächst keine langwelligen Absorptionsbanden des Benzylradikals fanden, die mit den Emissionsbanden des „V-Spektrums“ identisch waren, sondern nur die kurzwelligen und offenbar stärkeren Banden zwischen 2900 und 3100 Å. Diese Lücke konnten PORTER und WARD⁵ schließen. Mit Hilfe einer empfindlichen Apparatur gelang es ihnen bei der Photolyse von Toluol und Benzylchlorid, auch das schwache langwellige Absorptionsspektrum des Benzylradikals (4292–4544 Å) nachzuweisen und die Identität mit Emissionsbanden des „V-Spektrums“ zu zeigen.

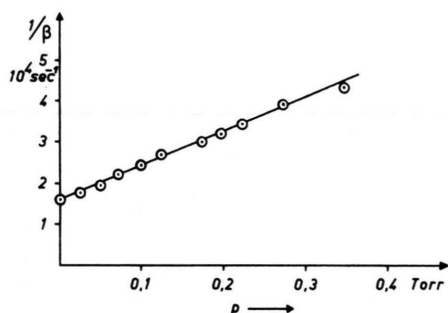


Abb. 8. Reziproke Abklingdauer der Emission des Benzylradikals in Abhängigkeit vom Dampfdruck.

Unsere Messungen zeigten, daß die Emission des Benzylradikals nach dem Entladungsimpuls exponentiell abklingt. Die Abklingdauer β und die Quantenausbeute der Emission nehmen mit steigendem Druck und steigender Temperatur im Entladungsraum ab. In Abb. 8 ist $1/\beta$ als Funktion des Druckes aufgetragen. Die Meßpunkte lassen sich gut durch eine Gerade der Form

$$1/\beta = 1/\beta_0 + k_L p$$

darstellen. Für die Löschung der Emission durch Stöße ergibt sich aus der Neigung der Geraden in Abb. 6 eine Löschkonstante

$$k_L = 9,1 \cdot 10^4 \text{ Torr}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad \text{oder bei } 25^\circ \text{C}$$

$$k_L = 1,7 \cdot 10^9 (\text{Mol/l})^{-1} \text{ sec}^{-1}.$$

Durch Extrapolation auf den Druck Null erhält man

$$\beta_0 = 0,63 \cdot 10^{-4} \text{ sec.}$$

Diese Messung wurde bei einem Strom von 700 mA durchgeführt. Der Entladungsraum befindet sich dabei auf einer Temperatur von 150°C . Bei Extrapolation auf Zimmertemperatur ergibt sich für die natürliche Lebensdauer des angeregten Zustandes

$$\beta_0(25^\circ \text{C}) \approx 10^{-4} \text{ sec.}$$

Nach der Beziehung zwischen der Oszillatorenstärke f eines Elektronenüberganges und der natürlichen Lebensdauer des angeregten Zustandes¹⁶ ergibt sich für den langwelligen Übergang des Benzylradikals der sehr kleine Wert

$$f \approx 3 \cdot 10^{-5}.$$

Die einfache MO-Theorie sagt für das Benzylradikal als niedrigsten angeregten Zustand einen zweifach entarteten Dublett-Term voraus. Nach DEWAR und LONGUET-HIGGINS⁶ spaltet dieser infolge der Wechselwirkung der Elektronen auf. Das Übergangsmoment vom Grundzustand zum niedrigeren dieser beiden Terme verschwindet auf Kosten desjenigen zum höheren Term. Dieses Ergebnis gibt mindestens eine qualitative Deutung für den sehr schwachen langwelligen Übergang des Benzylradikals. LONGUET-HIGGINS und POPE⁷ berechneten die Lage der beiden Absorptionsbanden zu 3,46 und 4,18 eV. Die experimentellen Werte liegen bei 2,72 und 4,05 eV. Mit der MO-Methode erhielt BINGEL⁸ für den Grundzustand des Benzylradikals einen 2B_2 -Term (das Radikal gehört zur Symmetriegruppe C_{2v}) und für die beiden niedrigsten angeregten Zustände 2A_2 -Terme. Für ihre Lage berechnet er unter Berücksichtigung der Elektronenwechselwirkung 2,64 und 3,38 eV in guter Übereinstimmung mit den experimentellen Werten. Mit einer verfeinerten Methode finden BAUDET und BERTHIER⁹ für die beiden Zustände 2,76 und 3,81 eV. Als Oszillatorenstärken erhalten sie 0,172 für den starken kurzwelligen und 0,011 für den schwachen langwelligen Übergang. Während der erste Wert noch einigermaßen mit dem Experiment übereinstimmt, ist derjenige für den langwelligen Übergang gegenüber unserem experimentellen Wert von $3 \cdot 10^{-5}$ wesentlich zu hoch. Als Ergebnis einer Schwingungsanalyse des Emissionsspektrums des Benzylradikals kommen GRAJCAR und LEACH¹⁷ in Übereinstimmung mit der MO-Theorie zu dem Schluß, daß es sich bei dem langwelligen Übergang wahrscheinlich um einen ${}^2A_2 - {}^2B_2$ (Grundzustand 2B_2) Übergang handelt.

¹⁶ TH. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951, S. 158.

¹⁷ L. GRAJCAR u. S. LEACH, J. Chim. Phys. **61**, 1523 [1964].

Emissionsspektren von benzylähnlichen Radikalen

Bei Entladungen mit o, m, p-Xylol ergeben sich drei verschiedene Radikalspektren, in ähnlicher spektraler Lage wie das Emissionsspektrum des Benzylradikals, jedoch mit anderer Schwingungsstruktur. Es handelt sich dabei um die Spektren der entsprechend substituierten Benzylradikale. Tetralin liefert ein Radikalspektrum¹⁰, das bei 4678 Å einsetzt und in seiner spektralen Lage dem Radikalspektrum von o-Xylol am nächsten kommt. Die Abklingdauer wurde von uns zu 10^{-4} sec bestimmt. Diese beiden Befunde weisen darauf hin, daß es sich auch hier um ein benzylähnliches Radikal handeln sollte, das durch Abspaltung eines H-Atoms am α -C-Atom des gesättigten Ringes entsteht.

Ähnlich liegen wohl die Verhältnisse auch bei Inden und Hydrinden, die ein identisches Spektrum liefern, das in seiner Struktur und Lage große Ähnlichkeit mit dem Radikalspektrum von Tetralin¹⁰ hat. Auch hier sollte das Radikal durch Abspaltung eines H-Atoms am α -C-Atom zustande kommen. Die Frage, ob das Radikal im Fünfring eine Doppelbindung hat und primär aus Inden gebildet wird oder ob der Fünfring gesättigt ist und das Radikal primär aus Hydrinden entsteht, muß experimentell noch geklärt werden.

Zu erwähnen ist noch ein Radikalspektrum zwischen 4750 und 5400 Å, das bei Entladungen mit Diphenyl und Benzol beobachtet wird und von SCHÜLER¹¹ als „U-Spektrum“ bezeichnet wurde. Die Abklingdauer beträgt etwa 30 μ sec. Es gibt Gründe für die Annahme, daß dieses Radikal Diphenylstruktur hat und in Benzolentladungen über das sekundär gebildete Diphenyl entsteht.

Phenylradikal

Bei der Photolyse von Benzol und seinen Halogenderivaten in der Gasphase fanden PORTER und WARD¹⁸ ein gemeinsames Absorptionsspektrum, das sie dem bisher spektroskopisch nicht erfaßbaren Phenylradikal zuordneten. Die 0-0-Bande dieses Spektrums liegt bei 5287 Å. Ein entsprechendes Emissionsspektrum wird in der Glimmentladung weder mit Benzol noch mit Diphenyl als Muttersubstanz beobachtet, obwohl zweifellos Phenylradikale¹⁵ gebildet werden. Hierbei ist zu beachten, daß starke Emissionsspektren von Radikalen in der Glimmentladung nur dann beobachtet werden, wenn die Bildung des Radikals und seine Anregung gleichzeitig als Folge eines einzigen Elektronenstoßes mit dem Muttermolekül erfolgen¹³. Eine Anregung der Radikale in einem zweiten Elektronenstoß ist wegen ihrer kleinen Konzentration nicht sehr wahrscheinlich. So entsteht das angeregte Benzylradikal aus einem angeregten Elektronenzustand des Toluols. Da zur Bildung und Anregung des Radikals mindestens $3,36^{19} + 2,72 = 6,08$ eV notwendig sind, geht dieser Prozeß wahrscheinlich über die Anregung der stärksten Absorptionsbande des Toluols, deren Maximum in der Gasphase bei 6,75 eV liegt (1B_u -Zustand nach PLATT²⁰), vor sich. Da der 1B_u -Zustand nur wenig von der Substitution abhängt, verläuft der Prozeß auch bei der Bildung benzylähnlicher Radikale ganz analog. Da kein Emissionsspektrum des Phenylradikals beobachtet wird, muß angenommen werden, daß die Bildung und Anregung des Radikals etwa aus Benzol nicht in einem einzigen Prozeß vor sich geht. Bei Benzol liegt der 1B -Term 6,93 eV über dem Grundzustand. Zur Bildung und Anregung des Phenylradikals wären $4,42^{19} + 2,33 = 6,75$ eV erforderlich. Offenbar reicht die kleine Überschußenergie nicht aus, um den Prozeß einzuleiten.

¹⁸ G. PORTER u. B. WARD, Proc. Roy. Soc. London A **287**, 457 [1965].

¹⁹ M. SZWARE, Chem. Rev. **47**, 75 [1950].

²⁰ J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **17**, 484 [1949]; **18**, 1168 [1950].