

easier to separate than mixed hexahalides. However, bromo and iodo complexes have much narrower absorption bands, mainly because of the higher mass of the ligands⁴³, and hence, it is possible to identify adjacent energy levels with much higher confidence.

The close similarity between the osmium(IV) and iridium(IV) complex of a given set of ligands yields the interesting information that not only is the groundstate of Os(IV) a nearly pure j, j -coupling sub-shell configuration^{7, 13} but also that the effects of interelectronic repulsion between the partly filled 5d-shell and the lower orbitals do not separate individual terms of a given M. O. configuration to any large extent. This is not trivial because the first ex-

cited levels of MnO_4^- are spread over some 5 kK, and apparently belonging to the same excited configuration²³.

The first-order effect of changing the ligands for either Os(IV) or Ir(IV) is to shift the complicated group of excited levels to an extent roughly proportional to the relative content of chloride and bromide. However, the geometrical isomers have structures of this group at least as different as two complexes of different composition. It has been shown that the concept of holohedrized symmetry^{17, 25} can be applied to electron transfer spectra with the same success as to internal transitions in the partly filled d-shell in octahedral orthoaxial complexes.

γ -Radiolyse von flüssigem Kohlenoxid bei -196°C

H. W. BUSCHMANN und W. GROTH

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 22 a, 954—960 [1967]; eingegangen am 12. Februar 1967)

The radiation chemistry of liquid carbon monoxide at -196°C and mixtures of CO with various gases has been investigated. In the γ -radiolysis of pure CO CO_2 is formed with $G(\text{CO}_2) = 0.18$. The addition of CH_4 , C_2H_4 , O_2 , and NO leads to the formation of C_3O_2 which is not observed in the γ -radiolysis of pure CO.

In the case of CO— CH_4 mixtures the following reacting products were identified: C_2H_6 , C_2H_2 , H_2CO , $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}$ (Ketene), CO_2 and C_3O_2 . Results of experiments with CO— CH_4 — $^{13}\text{CH}_4$ and CO— CH_4 — CD_4 mixtures and measurements of the dependence of $G(\text{CO}_2)$, $G(\text{C}_3\text{O}_2)$, $G(\text{C}_2\text{H}_2)$ and $G(\text{C}_2\text{H}_6)$ on the concentration of CH_4 have shown that ethane is formed by energy transfer from CO to CH_4 or by reaction of CH_4 with excited CO and that C_3O_2 and C_2H_2 are formed by reaction of free carbon atoms which are formed in the presence of methane.

Von photochemischen Untersuchungen her ist bekannt, daß sich Kohlenoxid bei Bestrahlung mit den Linien 1236 \AA und 1295 \AA^1 sowie mit der Linie 2062 \AA^2 unter Bildung von Kohlendioxid und Kohlensuboxid zersetzt. Dagegen beobachtet man bei der γ -Radiolyse des Kohlenoxids^{3, 4} zwar die Bildung von Kohlendioxid mit $G(\text{CO}_2) = 2,0$, anstelle von Kohlensuboxid findet man jedoch ein festes braunes Reaktionsprodukt. Dieses ist im Gegensatz zu thermisch oder strahlenchemisch polymerisiertem Kohlensuboxid in allen untersuchten Lösungsmitteln nicht löslich. Es ist anzunehmen, daß es sich bei diesem Reaktionsprodukt um eine innige Mischung von Kohlensuboxid und freiem Kohlenstoff handelt. Die

Bildung von monomerem Kohlensuboxid ist bei der γ -Radiolyse des Kohlenoxids auch nicht zu erwarten, da Messungen in unserem Laboratorium ergeben haben, daß Kohlensuboxid unter dem Einfluß ionisierender Strahlung mit $G(-\text{C}_3\text{O}_2) = 10^5$ polymerisiert. Bei der Bestrahlung von verflüssigtem reinem Kohlenoxid bei -196°C beobachtet man ebenfalls die Bildung von Kohlendioxid. Kohlensuboxid ist unter diesen Bedingungen nicht nachweisbar.

Setzt man jedoch dem verflüssigten Kohlenoxid Fremdgase zu, so wird je nach Art des zugesetzten Gases Kohlensuboxid gebildet. Die Radiolyseprodukte verschiedener Gasmischungen sind in Tab. 1 zusammengefaßt.

¹ W. GROTH, W. PESARRA u. H. J. ROMMEL, Z. Physik. Chem. Frankfurt **32**, 192 [1962].

² P. HARTECK, R. R. REEVES u. B. A. THOMPSON, Z. Naturforschg. **19 a**, 2 [1964].

³ S. DONDES, P. HARTECK u. H. v. WEYSENHOFF, Z. Naturforschg. **19 a**, 13 [1964].

⁴ A. R. ANDERSON, J. V. F. BEST u. M. J. WILLETT, Trans. Faraday Soc. **62**, 595 [1966].



Zusatzgas	Reaktionsprodukte	$c_{1/2}(\%)$
Ar, Kr, Xe	CO ₂	—
N ₂	CO ₂ , Spuren N ₂ O	—
H ₂	CO ₂	—
NH ₃	CO ₂	—
CH ₄	CO ₂ , C ₃ O ₂ CH ₂ O, CH ₃ COH, H ₂ C ₂ O C ₂ H ₂ , C ₂ H ₆	2,5
NO	CO ₂ , C ₃ O ₂	10 ⁻²
O ₂	CO ₂ , C ₃ O ₂ , O ₃	< 10 ⁻³
C ₂ H ₄	CO ₂ , C ₃ O ₂ , CH- und CHO-Verb.	< 10 ⁻³
C ₂ H ₂ , C ₂ H ₆	CO ₂ , C ₃ O ₂ , CH- und CHO-Verb.	5

Tab. 1.

Der G -Wert der Kohlensuboxidbildung erreicht mit zunehmender Fremdgaskonzentration einen konstanten Wert. Die Konzentration an Zusatzgas, bei dem die Hälfte dieses Endwertes erreicht wird, ist in Tab. 1 unter $c_{1/2}$ vermerkt.

Die vorliegende Arbeit behandelt die Radiolyse flüssiger Kohlenoxid-Methan-Mischungen. Die Radiolyse von Mischungen mit Sauerstoff, Stickoxid und Äthylen wird in einer weiteren Arbeit behandelt.

Experimenteller Teil

Kohlenoxid „N 45“ der Firma L'air liquide wurde durch zweimalige Destillation im Hochvakuum von Kohlendioxid und Ölsuren gereinigt. Das verwendete Methan war in einer Tieftemperatur-Destillationsanlage gereinigt worden. In beiden Substanzen konnten massenspektrometrisch keine Verunreinigungen mehr festgestellt werden.

Eine Probe Methan war in der Trennrohranlage des Institutes auf 15,6% ¹³CH₄ angereichert worden. Sie wurde auf Reinheit überprüft und konnte ebenso wie eine Probe CD₄ in den Experimenten ohne besondere Nachreinigung verwendet werden.

Zur Durchführung der Experimente wurden 2,3 ml Kohlenoxid in eine sorgfältig gereinigte und evakuierte Ampulle (Abb. 1), in die gegebenenfalls vorher das Zusatzgas einkondensiert worden war, eindestilliert. Die Ampulle wurde dann bei A abgeschmolzen und in einem DEWAR-Gefäß mit siedendem Stickstoff in der Kobaltquelle des Institutes für Physikalische Chemie bestrahlt.

Nach Abschluß der Bestrahlung wurde die Ampulle an eine Hochvakuumapparatur angesetzt. Das Zerschlagventil Z wurde geöffnet und das Kohlenoxid sowie das Methan bei der Temperatur des siedenden Stickstoffs abdestilliert. Die zurückbleibenden Reaktionsprodukte

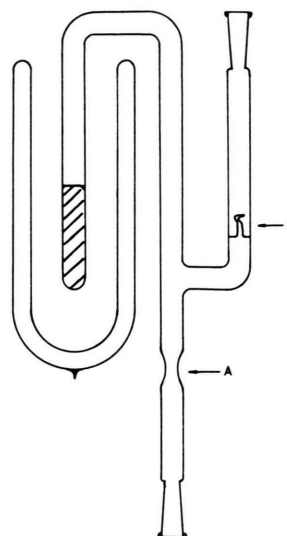


Abb. 1. Ampulle zur Bestrahlung von flüssigem Kohlenoxid.

wurden durch Erwärmen auf -150°C und -78°C in zwei Fraktionen geteilt. Jede dieser Fraktionen wurde quantitativ in das Gas-Einlaßsystem eines Massenspektrometers (Atlas CH4) eingelassen. Die Mengen der Reaktionsprodukte wurden aus den Partialdrücken und dem Volumen des Einlaß-Systems berechnet.

Die Massenspektren der deuterierten Reaktionsprodukte wurden mit Elektronenenergien von 12,5 eV aufgenommen, da sich die Spektren in diesem Energiebereich wesentlich vereinfachen. Trotzdem ließ sich die Zusammensetzung der deuterierten Äthane nur abschätzen, da eine Substanzen zur Eichung des Massenspektrometers nicht zur Verfügung standen.

Die mit einem Fricke-Dosimeter am Experimentort in der Quelle gemessene Dosisleistung betrug $0,45 \cdot 10^6$ (r/h). Daraus errechnet sich die Energieabsorption im Kohlenoxid zu $0,45_3 \cdot 10^{20}$ (eV/h). Die Bestrahlungsdauer betrug 3 h, so daß insgesamt $1,36 \cdot 10^{20}$ eV absorbiert wurden.

Ergebnisse

Reines flüssiges Kohlenoxid wird bei -196°C durch γ -Strahlung unter Bildung von Kohlenoxid und einem schwarz-braunen Festkörper zersetzt. Für die Kohlendioxidbildung wurde

$$G(\text{CO}_2) = 0,18$$

gefunden.

Das feste Reaktionsprodukt ist noch nicht näher untersucht worden. Da es beim Erhitzen nur geringe Mengen Kohlendioxid abspaltet, ist anzunehmen, daß es zum größten Teil aus feinverteiltem Kohlenstoff besteht.

Bei der Radiolyse der Kohlendioxid-Methan-Mischungen wurden die folgenden Substanzen als Hauptreaktionsprodukte identifiziert: Kohlendioxid, Kohlensuboxid, Formaldehyd, Acetaldehyd, Keten, Äthan und Acetylen. Die G -Werte für die Bildung von Kohlendioxid, Kohlensuboxid, Äthan und Acetylen wurden in Abhängigkeit von der Methankonzentration gemessen. Die Meßergebnisse sind in Tab. 2 zusammengefaßt.

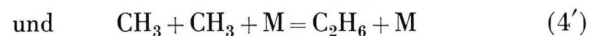
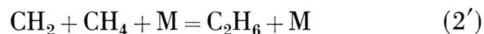
$\frac{(CH_4)}{(CO)} 10^2$	$G(CO_2)$	$G(C_3O_2)$	$G(C_2H_2)$	$G(C_3O_2 + C_2H_2)$	$G(C_2H_6)$
1,61	0,15 ₀	0,032	0,017	0,049	0,136
3,22	0,14 ₂	0,061	0,032	0,093	0,217
4,83	0,13 ₆	0,086	0,044	0,130	0,291
6,44	0,12 ₀	0,081	0,057	0,138	0,316
8,05	0,11 ₈	0,082	0,058	0,140	0,406
9,66	0,11 ₀	0,078	0,062	0,140	0,417
19,3	0,079	0,049	0,088	0,137	0,510
29,0	0,070	0,040	0,097	0,137	0,546

Tab. 2. Abhängigkeit der G -Werte für Kohlendioxid, Kohlen-suboxid, Acetylen und Äthan von der Methankonzentration. Die G -Werte sind auf die im Kohlenoxid absorbierte Energie bezogen.

Die Bildungsmechanismen der einzelnen Substanzen, deren Kenntnis für eine Diskussion der Reaktionskinetik des Systems vorausgesetzt wird, wurden durch Einführung des Kohlenstoffisotops C^{13} sowie von Deuterium in das Methan aufgeklärt. Die Ergebnisse der Experimente mit $CO-CH_4-C^{13}H_4$ -sowie mit $CO-CH_4-CD_4$ -Mischungen sind in den Tabellen 3 und 4 zusammengestellt. Hinsichtlich der Bildungsmechanismen lassen sich aus diesen Ergebnissen die folgenden Schlüsse ziehen:

Kohlendioxid und Kohlensuboxid weisen lediglich den natürlichen Gehalt am Kohlenstoffisotop C^{13} auf. Beide Substanzen sind Radiolyseprodukte des Kohlenoxids. Die Bildung von Kohlensuboxid wird nicht durch Kohlenstoffatome des Methans verursacht.

Für die Bildung des Äthans kommen die Reaktionen



in Frage⁵.

Beide Reaktionen führen bei der Radiolyse von $CO-CH_4-C^{13}H_4$ -Mischungen zu folgendem Konzentrationsverhältnis der indizierten Äthane:

$$\begin{aligned} (C_2H_6) : (C^{13}H_3CH_3) : (C_2^{13}H_6) \\ = (CH_4)^2 : 2(CH_4)(C^{13}H_4) : (C^{13}H_4)^2 \end{aligned}$$

⁵ P. AUSLOOS, R. GORDON u. S. LIAS, J. Chem. Phys. **40**, 1854 [1964].

Die danach berechneten und die experimentell bestimmten Konzentrationsverhältnisse sind in Tab. 3 gegenübergestellt. Die Abweichungen lassen sich durch eine Verunreinigung des Äthans mit dem gleichfalls gebildeten Formaldehyd erklären.

Methan	CH_4 $C^{13}H_4$	0,844 0,156	Ausgangsmaterial	
Acetylen			theoretische Werte für	
	C_2H_2	0,84	$C + CH_4$	$CH + CH$
	$C^{13}HCH$	0,16	0,156	0,263
	$C^{13}_2H_2$	n. b.	—	0,024
Äthan			theoretische Werte für	
			Reaktion (2') und (4')	
	C_2H_6	0,750	0,712	
	$C^{13}H_3CH_3$	0,240	0,263	
	$C^{13}_2H_6$	0,010	0,024	
Keten	H_2C_2O	0,85		
	$H_2C^{13}CO$	0,15		
Acet-aldehyd	CH_3COH	0,85		
	$C^{13}H_3COH$	0,15		
Form-aldehyd			theoretische Werte für	
			$H_2 + CO$	$CH_4 + O$
	H_2CO	0,90	0,99	0,844
	$H_2C^{13}O$	0,10	0,01	0,156

Tab. 3. C^{13} -Konzentrationen der indizierten Reaktionsprodukte (Angaben in Molenbrüchen).

Kennt man die Zusammensetzung der deuterierten Äthane, die bei der Radiolyse der $CO-CH_4-CD_4$ -Mischungen entstehen, so kann man zwischen den Reaktionen (2') und (4') unterscheiden. Erfolgt die Bildung von Äthan nach Reaktion (2'), so hat man folgendes Konzentrationsverhältnis der deuterierten Äthane zu erwarten:

$$\begin{aligned} (C_2H_6) : (CD_2HCH_3) : (CH_2DCD_3) : (C_2D_6) \\ = (CH_4)^2 : (CH_4)(CD_4) : (CH_4)(CD_4) : (CD_4)^2. \end{aligned}$$

Dagegen erwartet man für die Reaktion (4') das Konzentrationsverhältnis:

$$\begin{aligned} (C_2H_6) : (CH_3CD_3) : (C_2D_6) \\ = (CH_4)^2 : 2(CH_4)(CD_4) : (CD_4)^2. \end{aligned}$$

Wie Tab. 4 zeigt, stimmen die aus den Massenspektren abgeschätzten Konzentrationen befriedigend mit denen überein, die unter der Annahme der Gültigkeit von Reaktion (4') berechnet wurden.

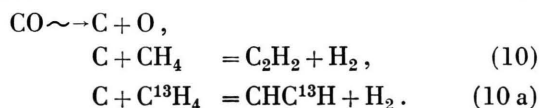
Bei der massenspektrometrischen Analyse der deuterierten Äthane mit 12,5 eV Elektronenstoßenergie

Methan	CH ₄ CD ₄	0,72 0,28	Ausgangsmaterial	
Äthan			theoretische Werte für	
			CH ₂ + CH ₄	CH ₃ + CH ₃
	C ₂ H ₆	0,61	0,52	0,52
	CH ₂ DCH ₃	(\ll CH ₃ CD ₃)	—	—
	CHD ₂ CH ₃	0,03	0,20	—
	CH ₃ CD ₃	0,31	—	0,40
	CH ₂ DCD ₃	0,01	0,20	—
Acetylen	CHD ₂ CD ₃	0,01	—	—
	C ₂ D ₆	0,07	0,08	0,08
	C ₂ H ₂	0,92		
	C ₂ HD	0,08		
	C ₂ D ₂	n. b.		
Acetaldehyd			Anteile für	
			Rkt. (16) u. (17)	Rkt. (15)
	CH ₃ COH	0,575	0,375	0,20
	CH ₃ COD	0,150	0,145	—
	CD ₃ COH	0,140	0,145	—
	CD ₃ COD	0,135	0,056	0,079
	n. b. = nicht bestimmbar			

Tab. 4. Zusammensetzung der deuterierten Reaktionsprodukte (Angaben in Molenbrüchen).

lassen sich den Verbindungen C₂D₆, CHD₂CD₃, CH₂DCD₃ und CH₃CD₃ eindeutig die Massenlinien 36, 35, 34 und 33 zuordnen. Damit ist sichergestellt, daß der Anteil an CH₂DCD₃ vernachlässigbar klein ist.

Der C¹³-Gehalt des Acetylen stimmt mit dem des angereicherten Methans überein. Das Acetylen wird demnach aus einem Kohlenstoffatom des Kohlenoxids und aus einem Kohlenstoffatom des Methans gebildet:

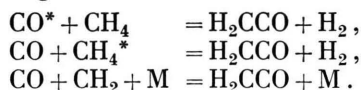


Eine Bildung von Acetylen über das Radikal C₂H kann ausgeschlossen werden, da diese Reaktion zu einem Konzentrationsverhältnis

$$(\text{C}_2\text{H}_2) : (\text{C}_2\text{HD}) = (\text{CH}_4)^2 : 2(\text{CH}_4)(\text{CD}_4) = 0,52 : 0,40$$

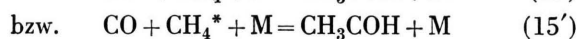
führen müßte. Der experimentell gefundene Wert liegt dagegen bei 0,92 : 0,08 (Tab. 4).

Das Keten weist den gleichen C¹³-Gehalt wie das Methan auf. Es wird demnach aus einem Molekül Kohlenoxid und einem Molekül Methan gebildet werden. Möglichkeiten für die Kettenbildung sind:

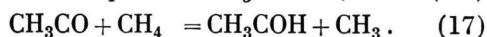
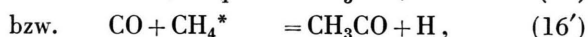


Die Bildung des Radikals C₂O im Kohlensuboxid und im Keten verläuft also über zwei vollkommen verschiedene Prozesse, da, wie oben gezeigt wurde, das Kohlensuboxid lediglich aus Kohlenstoffatomen des Kohlenoxids gebildet wird.

Erwartungsgemäß enthält der Acetaldehyd ein Kohlenstoffatom des Kohlenoxids und eines des Methans. Die Bildung des Acetaldehyds kann entweder in einer Dreierstoßreaktion erfolgen



oder über eine Reaktion freier Radikale verlaufen:



Im ersten Fall hat man bei der Radiolyse von CO — CH₄ — CD₄-Mischungen nur die Verbindungen CH₃COH und CD₃COD im Konzentrationsverhältnis der indizierten Methane zu erwarten:

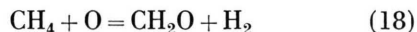
$$(\text{CH}_3\text{COH}) : (\text{CD}_3\text{COD}) = (\text{CH}_4) : (\text{CD}_4).$$

Bei einer Bildung des Acetaldehyds über die Reaktionen (16), (16') und (17) erwartet man dagegen die Verbindungen CH₃COH, CH₃COD, CD₃COH und CD₃COD im Konzentrationsverhältnis:

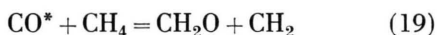
$$\begin{aligned} (\text{CH}_3\text{COH}) : (\text{CH}_3\text{COD}) : (\text{CD}_3\text{COH}) : (\text{CD}_3\text{COD}) \\ = (\text{CH}_4)^2 : (\text{CH}_4)(\text{CD}_4) : (\text{CH}_4)(\text{CD}_4) : (\text{CD}_4)^2. \end{aligned}$$

Die experimentell gefundene Isotopenverteilung läßt sich, wie in Tab. 4 angegeben ist, in zwei Anteile zerlegen. Der erste Anteil, der auf die Reaktionsfolge (16) und (17) zurückgeht, weist für die vier Verbindungen das Konzentrationsverhältnis 0,52 : 0,20 : 0,20 : 0,08 auf. Im zweiten Anteil, der in der Dreierstoßreaktion (15) gebildet wird, liegen die Verbindungen CH_3COH und CD_3COD im Konzentrationsverhältnis 0,72 : 0,28 vor.

Formaldehyd kann durch die Oxydation von Methan



oder durch die Reduktion des Kohlenoxids durch den Wasserstoff des Methans



gebildet werden.

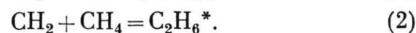
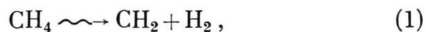
Im ersten Fall [Reaktion (18)] erwartet man bei der Radiolyse von $\text{CO} - \text{CH}_4 - \text{CD}_4$ -Mischungen, daß der Formaldehyd die Isotopenzusammensetzung des Methans aufweist. Der in Reaktion (4) gebildete Formaldehyd hat dagegen die natürliche Isotopenzusammensetzung des Kohlenoxids.

Eine eindeutige Zuordnung der in Tab. 3 angegebenen Werte zu einer dieser Reaktionen ist nicht möglich. Wahrscheinlich verlaufen beide Reaktionen simultan.

Diskussion

Wie die Analyse der deuterierten Äthane zeigt, erfolgt die Bildung des Äthans durch die Rekombination zweier Methylradikale (s. Tab. 4).

Untersuchungen von AUSLOOS, GORDON und LIAS⁵ über die Radiolyse von reinem Methan und von Methan-Edelgas-Mischungen bei tiefen Temperaturen haben gezeigt, daß die Bildung von Äthan nach zwei verschiedenen Mechanismen erfolgen kann. Beim reinen Methan und bei Methan-Argon-Mischungen werden primär Methylen-Radikale gebildet, die sich in die C-H-Bindung einer Methanmolekel einschieben können:

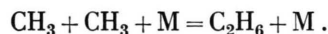
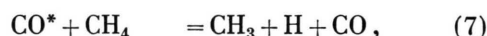


Dagegen entstehen bei der Radiolyse von Methan-Xenon-Mischungen primär Methylradikale, die unter Bildung von Äthan rekombinieren:



Die angeregten Äthanmoleküle werden durch Stöße desaktiviert.

Berechnet man unter Annahme der Reaktionsfolge (3) und (4) aus der Äthanmenge und der im Methan absorbierten Energie den G -Wert für die Bildung der Methylradikale, so kommt man auf $G(\text{CH}_3) = 20$. Da ein derartig hoher Wert energetisch unmöglich ist, können die Methylradikale nur durch einen Energieübertragungsprozeß oder durch die Reaktion von angeregten Kohlenoxidmolekülen mit dem Methan gebildet worden sein.



Mit der Annahme stationärer Konzentrationen läßt sich daraus folgender Ausdruck für die Konzentrationsabhängigkeit von $G(\text{C}_2\text{H}_6)$ herleiten:

$$G(\text{C}_2\text{H}_6) = \frac{1}{2} G(\text{CO}^*) \frac{k_7(\text{CH}_4)}{k_6(\text{CO}) + k_7(\text{CH}_4)}, \quad (I)$$

$$\frac{1}{G(\text{C}_2\text{H}_6)} = \frac{2}{G(\text{CO}^*)} \left(1 + \frac{k_6(\text{CO})}{k_7(\text{CH}_4)} \right). \quad (II)$$

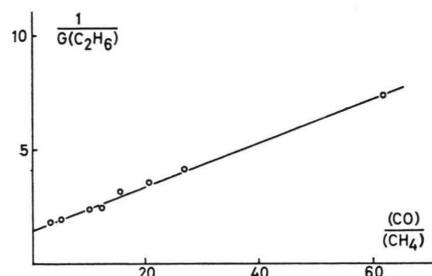


Abb. 2. Graphische Darstellung von Gl. (II).

Wie Abb. 2 zeigt, werden die experimentellen Werte für $1/G(\text{C}_2\text{H}_6)$ durch eine Gerade nach Gl. (II) gut wiedergegeben. Aus dem Koordinatenabschnitt ergibt sich

$$G(\text{CO}^*) = 1,33.$$

Die Neigung der Geraden liefert für das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten den Wert

$$k_6/k_7 = 15,7.$$

Der nach diesem Verfahren bestimmte Wert für $G(\text{CO}^*)$ ist als unterer Grenzwert anzusehen, da bei der Energieübertragung auf oder bei der Reaktion mit dem Methan auch noch andere Radikale oder auch angeregte Methanmoleküle gebildet werden können.

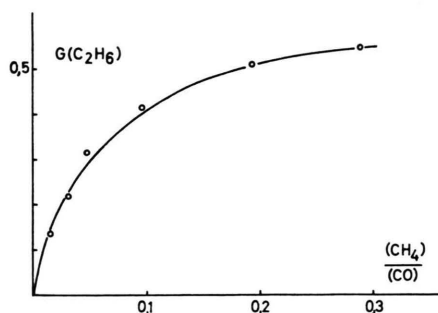


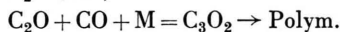
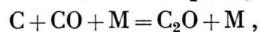
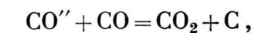
Abb. 3. Abhängigkeit von $G(\text{C}_2\text{H}_6)$ von der Methankonzentration [s. Gl. (I)].

Wie Abb. 3 zeigt, gibt Gl. (I) den G -Wert der Äthanbildung bis in das Gebiet hoher Methankonzentrationen exakt wieder. Die Energieabsorption im Methan selbst kann also nicht zur Äthanbildung beitragen. Diese Energieabsorption führt vielmehr, wie AUSLOOS et al.⁵ gezeigt haben, zur Bildung von Methylenradikalen. Diese scheinen unter den vorliegenden Bedingungen mit Kohlenoxid abzureagieren:



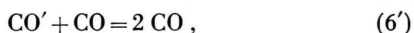
In Übereinstimmung mit dieser Annahme wird Reaktion (2) nicht beobachtet.

Die in Reaktion (6) formulierte Löschung angeregter Kohlenoxidmoleküle ist auch bei der Radiolyse des Kohlenoxids in der Gasphase beobachtet worden⁶. HARTECK und v. WEYSENHOFF³ haben gezeigt, daß die Zersetzung von Kohlenoxid durch γ -Strahlung auf die Reaktion elektronisch angeregter Kohlenoxidmoleküle zurückzuführen ist:



Bei 1 ata ist $G(\text{CO}_2) = 2.0$. Dieser Wert ist druckunabhängig. Bei 50 ata ist $G(\text{CO}_2) = 1.3$.

Zur Erklärung der Druckabhängigkeit muß man annehmen, daß bei der Bestrahlung nicht unmittelbar der Zustand CO'' angeregt wird. Vielmehr wird primär ein Zustand CO' angeregt, der in den Zustand CO'' übergehen oder gelöscht werden kann:



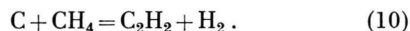
Dann gilt

$$G(\text{CO}_2) = G(\text{CO}') \frac{k_8'}{k_9 + k_6'(\text{CO})}.$$

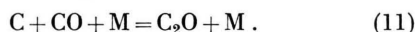
Da $G(\text{CO}')$ ein unterer Grenzwert ist, besteht die Möglichkeit, daß die Zustände CO^* und CO' identisch sind.

Die Bildung von Kohlensuboxid und von Acetylen lassen sich auf die Reaktionen freier Kohlenstoffatome zurückführen.

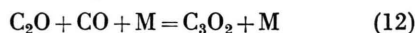
Untersuchungen von WOLFGANG und MACKEY⁷ haben gezeigt, daß ^3P - und ^1S -Kohlenstoffatome thermischer Geschwindigkeit auch bei der Temperatur von -196°C noch mit Methan unter der Bildung von Acetylen reagieren können:



Reaktionen freier Kohlenstoffatome mit Kohlenoxid bei $4,2^\circ\text{K}$ sind kürzlich von JACOX, MILLIGAN, MOLE und THOMPSON⁸ beobachtet worden. Die durch Photolyse von Cyanoazid erzeugten Kohlenstoffatome reagierten unter diesen Bedingungen mit Kohlenoxid unter Bildung des Radikals C_2O ab:



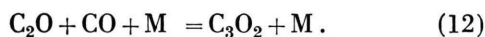
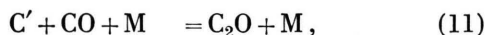
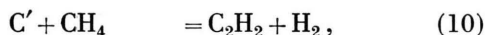
Ferner wurde beobachtet, daß die Reaktion



ohne oder mit sehr geringer Aktivierungsenergie abläuft.

Wie vom Massenspektrum des Kohlenoxids her bekannt ist, führt ein Anteil von etwa 10% der absorbierten Energie nicht zur Anregung, sondern zur Dissoziation des Kohlenoxids. In der flüssigen Phase ist ebenfalls ein ähnlicher Anteil von dissoziierten Produkten zu erwarten, da nicht anzunehmen ist, daß der Zerfall eines zweiatomigen Moleküls wesentlich gestört wird.

Zusammen mit den Reaktionen (10), (11) und (12) ergibt sich der folgende Reaktionsmechanismus:



Mit der Annahme stationärer Konzentrationen ergibt sich:

$$G(\text{C}_3\text{O}_2) = G(\text{C}') \frac{k_{11}(\text{CO})}{k_{11}(\text{CO}) + k_{10}(\text{CH}_4)}, \quad (\text{III})$$

$$G(\text{C}_2\text{H}_2) = G(\text{C}') \frac{k_{10}(\text{CH}_4)}{k_{11}(\text{CO}) + k_{10}(\text{CH}_4)}, \quad (\text{IV})$$

⁶ H. W. BUSCHMANN u. W. GROTH, Z. Naturforschg. **22a**, 141 [1967].

⁷ C. MACKEY u. R. WOLFGANG, J. Amer. Chem. Soc. **83**, 2399 [1961].

⁸ M. E. JACOX, D. E. MILLIGAN, N. G. MOLL u. W. E. THOMPSON, J. Chem. Phys. **43**, 3734 [1965].

$$\frac{G(C_2H_2)}{G(C_3O_2)} = \frac{k_{10}(CH_4)}{k_{11}(CO)}, \quad (V)$$

$$G(C_3O_2) + G(C_2H_2) = G(C'). \quad (VI)$$

Wie Abb. 4 zeigt, gibt Gl. (V) die Meßergebnisse für $G(C_2H_2)/G(C_3O_2)$ im Bereich höherer Methankonzentrationen $[(CH_4):(CO) \geq 0,05]$ gut wieder.

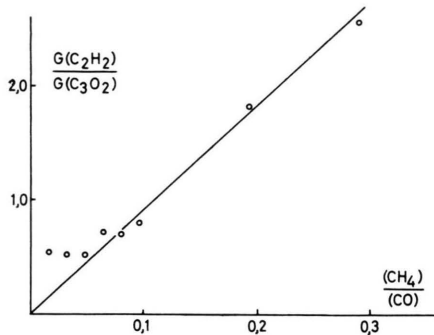


Abb. 4. Graphische Darstellung von Gl. (V).

Aus der Neigung der Geraden läßt sich das Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten k_{10} und k_{11} bestimmen:

$$k_{10}/k_{11} = 9,1.$$

$G(C') = 1,4$ kann Abb. 5 entnommen werden. Mit diesen Werten lassen sich die Gln. (III) und (IV) auswerten. Die so berechneten Werte sind in den

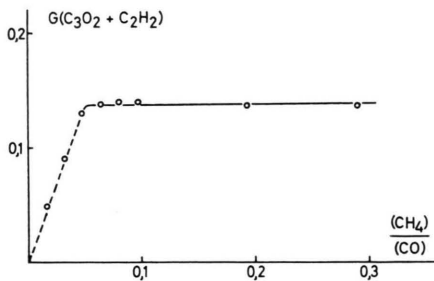


Abb. 5. Graphische Darstellung von Gl. (VI).

Abb. 6 und 7 als ausgezogene Kurven eingezeichnet. Sie geben die experimentell bestimmten Meßgrößen im Rahmen der Meßgenauigkeit wieder. Im Bereich kleiner Methankonzentrationen $[(CH_4):(CO) < 0,05]$ gilt dieser Mechanismus nicht mehr. Da in reinem Kohlenoxid und im Bereich kleiner Methan-

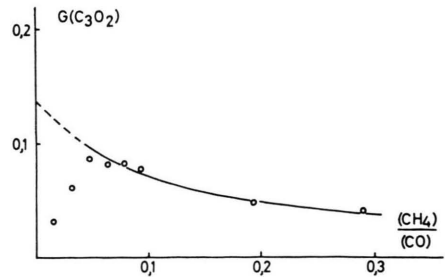


Abb. 6. $G(C_3O_2)$ in Abhängigkeit von der Methankonzentration. Kurve nach Gl. (III).

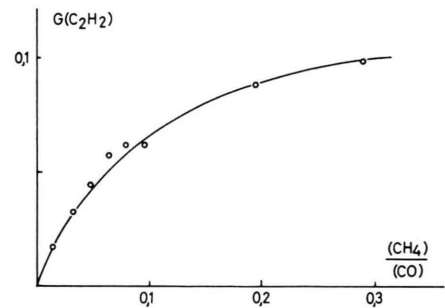
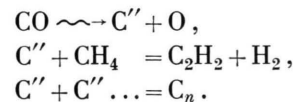


Abb. 7. $G(C_2H_2)$ in Abhängigkeit von der Methankonzentration. Kurve nach Gl. (IV).

konzentrationen zu wenig Kohlensuboxid gebildet wird [vgl. den Anstieg von $G(C_2H_2)/G(C_3O_2)$ mit abnehmender Methankonzentration in Abb. 4], muß es noch eine zweite Reaktion geben, die Acetylen liefert. Die einfachste Annahme ist, daß ohne oder bei geringem Methanzusatz eine andere Art von Kohlenstoffatomen gebildet wird, die zwar mit Methan unter Bildung von Acetylen, nicht aber mit Kohlenoxid unter Bildung von Kohlensuboxid zu reagieren vermag.



Der Bildungsmechanismus der Kohlenstoffatome C' kann mit den vorliegenden Messungen nicht erklärt werden. Da eine Einordnung der Wirksamkeit der in Tab. 1 angegebenen Zusatzgase nach ihrem Ionisationspotential oder nach ihrer Elektronegativität nicht möglich ist, scheint ein Energieübertragungsprozeß vorzuliegen.