

CaF_2^4 , BaF_2^4 , MgF_2^5 , MnF_2^5 . Dasselbe gilt für den thermischen Volumausdehnungskoeffizienten. Die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung können qualitativ mit Hilfe der Grüneisenschen Beziehung aus der höheren Kompressibilität gedeutet werden. Da die thermoelastischen Konstanten mit der thermischen Ausdehnung über die Abhängigkeit der elastischen Kon-

stanten von den Gitterdimensionen verknüpft sind, ist auch das thermoelastische Verhalten von SnF_2 qualitativ verständlich.

Ein tieferer Einblick in die Bindungsverhältnisse des SnF_2 kann erst durch eine detaillierte Strukturbestimmung, verbunden mit einer Analyse der spektroskopischen Eigenschaften, gewonnen werden.

Reaktionen von pulsradiolytisch erzeugtem $\text{CH}({}^2\Pi)$ mit Methan und anderen Substanzen

M. W. BOSNALI und D. PERNER

Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich, GmbH

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1768–1769 [1971]; eingeg. am 18. August 1971)

In der Photolyse¹ und Radiolyse² von Methan wird neben anderen kurzlebigen Produkten das CH-Radikal als wichtiges Zwischenprodukt gebildet. Ausführliche Arbeiten über Reaktionsgeschwindigkeiten und Reaktionen des CH machten BRAUN und Mitarbeiter^{1,3}. Bei den in unserem Laboratorium am Methan unternommenen pulsradiolytischen Untersuchungen wurde die Kinetik des $\text{CH}({}^2\Pi)$ -Radikals mit Hilfe kinetischer Absorptionsspektroskopie erneut untersucht. Dabei ergaben sich starke Abweichungen von den in der Literatur zitierten Geschwindigkeitskonstanten.

Experimentelles und Resultate

Eine Beschreibung der Apparatur findet sich in einer früheren Arbeit⁴. Die Zeitauflösung der hier verwendeten Meßanordnung betrug maximal etwa 2 ns. Die Kinetik der nach pseudo 1. Ordnung ablaufenden Reaktionen wird trotz der Lichtlaufzeit von 6,6 ns für 2 m Lichtweg bei Beachtung gewisser Voraussetzungen nicht verändert⁴. Die Anregung erfolgte mit 600 kV-Elektronenpulsen von 3 ns Halbwertsdauer. Nach einer primären Identifikation der $\text{CH}(\text{C}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi)$ -Bande bei 314,44 nm durch photographische Aufnahmen wurden alle weiteren Messungen im intensivsten Bereich der Bande mit einer Bandbreite von 0,04 nm durchgeführt. Die Anwendbarkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes war gegeben, wie eine Überprüfung durch Variation der Lichtweglänge zeigte.

Tabelle 1 gibt die Ausbeute an CH und die Geschwindigkeitskonstante k_2 für verschiedene Methandrücke. Deutlich sieht man, daß bei 202 Torr CH_4 die Reaktion bereits zu rasch verlief, um mit unserer Anordnung noch einwandfrei gemessen werden zu können. Das CH bildete sich sofort während des Elektronen-

Tab. 1. Geschwindigkeitskonstante k_2 und optische Dichte des $\text{CH}({}^2\Sigma^+ \leftarrow {}^2\Pi)$ -Übergangs für verschiedene Methandrücke und absorbierte Energien.

Methan- druck Torr	Licht- weg m	Optische Dichte $\log(I_0/I)$	$k \times 10^{-10}$ $\text{l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$	Dosis $b \times 10^{-18}$ eV/Puls
11,15	6	0,180	1,99	1,9
19,1	6	0,176	2,10	2,5
52	2	0,108	2,09	4,9
103	2	0,106	1,89	5,8
202	2	0,073	(1,60) ^a	6,7

^a Wert wurde bei der Mittelwertsbildung nicht berücksichtigt.

^b N_2O -Dosimetrie, $G(\text{N}_2) = 12,4$ (der Unterschied der „Stopping Power“ von N_2O und CH_4 wurde berücksichtigt¹¹).

pulses, eine sekundäre Entstehung wurde nicht beobachtet.

Um Reaktionen des CH mit anderen Stoffen zu messen, wurden Gemische von etwa 15 Torr Methan mit Zusätzen unterschiedlicher Menge bestrahlt. Die aus Stern-Volmer-Auftragungen erhaltenen Geschwindigkeitskonstanten sind in Tab. 2 aufgeführt.

Tab. 2. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion von CH mit verschiedenen Substanzen.

Substanz	$k / \text{mol} \cdot \text{s}$	Literatur
CH_4	$(2,01 \pm 0,05) \times 10^{10}$	$1,5 \times 10^9$ a
C_3H_8	$(8,2 \pm 1) \times 10^{10}$	
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	$(7,8 \pm 0,7) \times 10^{10}$	
C_2H_4	$(6,9 \pm 0,6) \times 10^{10}$	
C_2H_2	$(4,5 \pm 0,4) \times 10^{10}$	
H_2O	$(2,7 \pm 0,5) \times 10^{10}$	
NH_3	$(5,9 \pm 0,5) \times 10^{10}$	6×10^7 b
N_2	$(6,1 \pm 1) \times 10^8$	$4,3 \times 10^7$ a
H_2	$(1,05 \pm 0,12) \times 10^{10}$	$6,2 \times 10^8$ a
O_2	$\leq 2,4 \times 10^{10}$	
CO	$2,9 \times 10^9$	

^a Zitat¹.

^b D. R. SAFRANY, R. R. REEVES u. P. HARTECK, J. Amer. Chem. Soc. **86**, 3160 [1964].

³ W. BRAUN, J. R. McNESBY u. A. M. BASS, J. Chem. Phys. **46**, 2071 [1967].

⁴ D. PERNER u. J. W. DREYER, Ber. Bunsenges. **75**, 420 [1971].

¹¹ D. W. HUYTON u. T. W. WOODWARD, Rad. Res. Rev. **2**, 205 [1970].

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. PERNER, Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich GmbH, D-5170 Jülich 1, Postfach 365.

¹ W. BRAUN, K. H. WELGE u. J. R. McNESBY, J. Chem. Phys. **45**, 2650 [1966].

² S. GORDON, W. A. MULAC u. P. NAGIA, Proc. IV. Intern. Congr. Rad. Res., Evian 1970, in press.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

In Tab. 3 werden die 100 eV-Ausbeuten für einige Produkte angegeben. Mit diesen Ausbeuten soll der Extinktionskoeffizient für den Übergang $C^2 \Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ abgeschätzt werden.

Tab. 3. 100 eV-Ausbeuten bei der Pulsradiolyse von Methan. Methandruck 100 Torr, absorbierte Energie $5,8 \cdot 10^{18}$ eV/Puls.

Arbeit	Reines Methan		Methan mit Zusätzen in Mol-%				
	a	b	2,7% O ₂	1,0% NO	2,5% NO	1,1% H ₂ S	2,5% H ₂ S
C ₂ H ₂	0,6	0,85	0,6	0,5	0,4	0,6	c
C ₂ H ₄	1,2	1,05	0,8	2,1	2,2	2,2	2,1
C ₂ H ₆	2,1	1,93	1,05	1,6	1,0	0,6	0,9
C ₃ H ₈	0,07	—	—	0,07	—	—	c

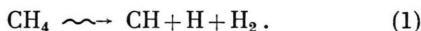
^a R. W. HUMMEL u. J. A. HEARNE, J. Phys. Chem. **75**, 1164 [1971].

^b R. W. CAHILL, A. K. SEEGER u. R. A. GLASS, J. Phys. Chem. **71**, 4564 [1967].

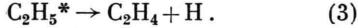
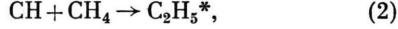
c Messung war nicht möglich.

Diskussion

Die Entstehung des CH(² Π) während des Elektronenpulses läßt vermuten, daß seine Bildung unter radiolytischen Bedingungen über den Zerfall angeregter Zustände wie bei der Photolyse verläuft (1).



Aus dem Auftreten des C₂H₄ als Hauptprodukt bei der Photolyse wurden die Reaktionen (2) und (3) postuliert¹.



Ähnlich diesen Reaktionen wurde die Bildung von C₂H₄ in anderen Untersuchungen durch die Reaktion des CH mit Alkanen erklärt⁵.

Neben CH treten bei der Radiolyse des Methans noch die neutralen Produkte H, C, CH₂ und CH₃ auf⁶, wobei H und CH₃ am häufigsten sind. Die hauptsäch-

lichen Ionen sind bei höheren Methandrücken die sekundär gebildeten Ionen CH₅⁺ und C₂H₅⁺. Das C₂H₅⁺ entsteht mit einem G-Wert⁷ von ca. 1 und ergibt im Verlauf seiner Reaktion zumindest teilweise C₂H₄⁸. Die Reaktion von CH₃-Radikalen miteinander führt ausschließlich zu Äthan⁹. Sind im Reaktionsraum CH₂ und CH₃ vorhanden, so wird C₂H₂ und C₂H₆ beobachtet¹⁰. Bei zusätzlichem Vorhandensein von H und CH wird Äthylen gebildet¹.

Wie aus Tab. 3 ersichtlich, wird die Ausbeute an Äthylen durch Radikalfänger wie O₂, NO und H₂S vermehrt. Das unter diesen Bedingungen erhaltene Äthylen kann daher nicht durch langsam ablaufende Radikalreaktionen entstanden sein, sondern muß durch rasche Reaktionen, wie die des CH mit CH₄ oder Ionenreaktionen gebildet worden sein. Nimmt man an, daß die Reaktion des CH mit CH₄ im wesentlichen zu C₂H₂ und C₂H₄ führt, deren Gesamtausbeute $G(C_2H_2) + G(C_2H_4)$ etwa 2,5 beträgt, und nimmt man die durch Ion-Molekülreaktionen entstandene Ausbeute dieser Produkte mit $G \sim 1$ an, so bleibt für $G(CH) \sim 1,5$. Aus dieser groben Abschätzung wird ein dekadischer Extinktionskoeffizient K von $20\,000 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ für den Übergang CH $C^2 \Sigma^+ \leftarrow X^2\Pi$ erhalten. Zum Vergleich beträgt der mit dem k_2 dieser Arbeit korrigierte Extinktionskoeffizient von BRAUN und Mitarbeiter³ $10\,700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

Wie die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2 zeigen, ist das CH sehr reaktiv gegenüber vielen Substanzen. Wenn man vom Methan absieht ist die Stoßausbeute bei der Reaktion mit Kohlenwasserstoffen ca. 1/4.

Über den genauen Reaktionsmechanismus und die Reaktionsprodukte können wir im Augenblick nichts aussagen, jedoch macht das CH bei den Kohlenwasserstoffen höchstwahrscheinlich Einschubreaktionen in die C—H- oder C—C-Bindung.

Es soll in zukünftigen Untersuchungen versucht werden, mit Hilfe der Produktanalyse Aufschluß über den genauen Verlauf solcher Reaktionen zu gewinnen.

⁵ A. P. WOLF u. G. STÖCKLIN, Abstracts 146th Natl. Meeting of Amer. Chem. Soc., Denver Colo., J. 1964, p. 32 C.

⁶ Im Verlauf der Untersuchungen wurde noch CH₃(X²A₂'') durch seine Absorption bei 215,76 bzw. 216,36 nm nachgewiesen. Es wurde keine Absorption des CH₂(¹A₁) im Bereich 550–900 nm gefunden. Dagegen wurde CH₂ bei der Radiolyse bereits indirekt nachgewiesen: P. J. AUSLOOS u. S. G. LIAS, J. Chem. Phys. **38**, 2207 [1963]; R. W. HUMMEL, Int. J. Rad. Phys. Chem. **2**, 31 [1970].

⁷ P. J. AUSLOOS u. S. G. LIAS, J. Chem. Phys. **38**, 2207 [1963].

⁸ F. CACACE, G. CIRANNO u. A. GUARINO, J. Amer. Chem. Soc. **88**, 2903 [1966].

⁹ N. BASCO, D. G. L. JAMES u. R. D. SUART, Int. J. Chem. Kin. **2**, 215 [1970].

¹⁰ W. BRAUN, A. M. BASS u. M. PILLING, J. Chem. Phys. **52**, 5131 [1970].