

mit einer genau auf die Angreiferin gezielten Entladung, worauf diese schnell, und sichtlich in Mitleidenschaft gezogen, die Flucht ergriff. Sie hatte eine Reihe von Anfällen auszustehen, in deren Verlauf sie die Beine von sich streckte und damit sinnlos gegen den Boden trommelte, was ihrem eiligen Fluchtbestreben sehr entgegenwirkte. Im Kontrollversuch wurde ein Bombardierer wehrlos, nachdem durch wiederholtes Reizen sein Sekretvorrat erschöpft

war. Den Ameisen ausgeliefert, hatte er schon nach wenigen Minuten Teile zweier Beine und eine ganze Antenne eingebüßt.

Die Untersuchungen wurden von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle aufrichtig danken. E. Kistner (Nürnberg) danken wir für Unterstützung bei der Durchsicht alter Literatur.

Eingegangen am 30. März 1960 [A 95]

## Blitzlicht-Photolyse

Von Prof. Dr. G. PORTER\*)

Department of Chemistry, The University, Sheffield (England)

Kurzlebige Reaktionszwischenprodukte lassen sich beobachten, indem man die Reaktion durch einen Photolyseblitz startet und das Absorptionsspektrum der Photolyseprodukte aufnimmt. Die Leistungsfähigkeit dieser Blitzlicht-Photolyse wird am Beispiel der Jod-Rekombination im Gaszustand und der chinon-sensibilisierten Oxydation mit  $O_2$  in Lösung aufgezeigt.

### Einleitung

Die große Vielfalt chemischer Umwandlungen basiert auf einer relativ kleinen Anzahl von Methoden, eine Reaktion in Gang zu bringen. Praktisch alle Umsetzungen werden eingeleitet entweder

- durch Mischen der Reaktionspartner,
- durch Erwärmen, oder
- durch die Anwendung von Strahlung oder eines elektrischen Feldes.

Für viele Zwecke, besonders für das Studium schneller Reaktionen, ist es notwendig, die Reaktion innerhalb einer kurzen Zeitspanne zu starten. Dazu muß man einen der oben angeführten Prozesse sehr rasch ablaufen lassen, und das ist gewöhnlich recht schwierig. Schnelles Mischen ist vielfach zur Untersuchung schnell ablaufender Reaktionen angewendet worden; es benötigt aber Zeiten  $\geq 10^{-3}$  sec. Rasches Erhitzen ist sogar noch schwieriger und nur unter besonderen Bedingungen möglich, z. B. mit Stoßwellen in Gasen oder durch elektrisches Erhitzen einer leitenden Flüssigkeit, also bei stark ionisierten Lösungen.

Bei der Blitzlicht-Photolyse startet ein kurzer, intensiver Lichtblitz die Reaktion. Neuerdings sind kurzzeitige Stöße anderer Strahlungsarten, insbesondere Elektronen, in ähnlicher Weise verwendet worden, doch bieten sichtbares und UV-Licht eine bequemere Untersuchungsmethode und einen Startvorgang, den wir heute besser verstehen.

Da alle Substanzen sichtbares oder ultraviolettes Licht absorbieren, kann im Prinzip jedes chemische System durch einen Lichtblitz für einen Augenblick in seinem Gleichgewicht gestört werden. Die Methode ist daher allgemein anwendbar und — im Gegensatz zu den meisten Relaxationsmethoden — nicht auf Systeme beschränkt, die sich ganz oder beinahe im Gleichgewicht befinden. In geeigneten Fällen kann ein Blitz von einigen  $\mu\text{sec}$  Dauer eine fast vollständige Umwandlung der Reaktionspartner erzielen.

### Methodik

Die Apparatur (Abb. 1) besteht im wesentlichen aus einem durchsichtigen Reaktionsgefäß, einer Blitzlampe und einer Vorrichtung zur Untersuchung der schnellen Änderungen, die auf den Blitz folgen. Fast ausnahmslos verwendet man elektronische Blitzlampen von einfacher Konstruktion. Sie bestehen aus einer Quarzröhre mit zwei Me-

tal-Elektroden, die mit einem Edelgas unter einem Druck von einigen cm Hg gefüllt ist. Die Energie wird in einem Kondensator gespeichert, der parallel zur Lampe geschaltet ist, und der Blitz wird mit Hilfe einer Zündelektrode entweder durch Kurzschließen einer Funkenstrecke oder durch

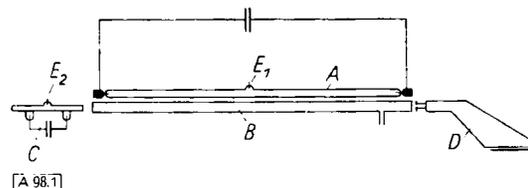


Abb. 1. Apparatur zur Blitzlicht-Photolyse: A = Photoblitzlampe; B = Reaktionsrohr; C = Spektralblitzlampe oder kontinuierliche Lichtquelle; D = Spektralapparat mit photographischer Platte oder Photometer;  $E_1, E_2$  = Hilfselektroden

einen elektronischen Schalter gezündet, wobei die beiden letzteren mit Kondensator und Lampe in Serie geschaltet sind. Die Dauer des Blitzes hängt von der Energie und von der Art des Stromkreises ab<sup>1-3</sup>).

Die Energie, die im Kondensator gespeichert und in einem Blitz entladen wird, beträgt im allgemeinen zwischen einigen Hundert und einigen Tausend Joule; die Halbwertsdauer des Blitzes liegt gewöhnlich zwischen 1  $\mu\text{sec}$  und 1 msec. Eine gebräuchliche und einfach herzustellende Versuchsanordnung ergibt einen 1000 J-Blitz von 20  $\mu\text{sec}$  Halbwertsdauer.

Obwohl prinzipiell jeder physikalische Parameter verwendet werden kann, um die Reaktion nach dem Blitz zu verfolgen, so ist doch in der Praxis die Absorptionsspektroskopie die weitaus am besten geeignete Methode. Das Absorptionsspektrum kann auf zweierlei Arten sehr rasch aufgenommen werden:

### 1. Blitzlicht-Spektroskopie

Hierbei wird ein zweiter Elektronenblitz verwendet, der so eingestellt ist, daß er das Absorptionsspektrum in jedem beliebigen Moment nach dem Photolyseblitz aufnehmen kann. Geeignete Blitzlampen ergeben ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit nur wenigen störenden Linien, das den ganzen sichtbaren und ultravioletten Bereich bis zu Wellenlängen unter 2000 Å umfaßt. Ein einziger Blitz von einigen  $\mu\text{sec}$  Dauer ist intensiv genug, um diesen ganzen Spektralbereich bei mäßig hoher Auflösung aufzunehmen. Zu kinetischen Untersuchungen wird eine Serie von Spek-

<sup>1</sup>) G. Porter, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 200, 284 [1950].

<sup>2</sup>) M. I. Christie u. G. Porter, ebenda 212, 390, 398 [1952].

<sup>3</sup>) G. Porter, Internat. Kolloqu. über schnelle Reaktionen in Lösungen; Z. Elektrochem. 64, 59 [1960].

tren mit verschiedenen Verzögerungszeiten aufgenommen. Die Verzögerung zwischen Photolyseblitz und spektroskopischem Blitz wird am einfachsten mit Hilfe einer elektronischen Verzögerungseinheit eingestellt.

## 2. Kinetische Spektralphotometrie

Mit Hilfe eines Monochromators wird ein kleines Wellenlängenintervall ausgewählt, und die Intensität wird mit einer Photozelle und einem Oszilloskop nach dem Photolyseblitz kontinuierlich aufgenommen. Im Prinzip könnte man eine rasche Registriermethode anwenden und einen ganzen Wellenlängenbereich laufend beobachten, aber in der Praxis wird diese Methode durch den Verlust an spektraler oder zeitlicher Auflösung weniger brauchbar. Es ist deshalb ratsam, Methode 1 anzuwenden, wenn das Hauptinteresse dem Spektrum gilt, und nach Methode 2 zu arbeiten, wenn das reaktionskinetische Verhalten im Vordergrund steht.

### Spektren kurzlebiger Zwischenprodukte

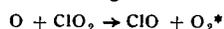
Die spektroskopische Methode wird hauptsächlich bei freien Radikalen benützt; die Blitzlicht-Photolyse ist zweifellos die wichtigste Methode zu deren Erzeugung. Sie kann auf gasförmige, flüssige und feste Systeme angewandt werden und ist das einzige brauchbare Verfahren zur Beobachtung instabiler freier Radikale in Lösung.

Die ersten Arbeiten befaßten sich mit zweiatomigen und einfachen mehratomigen Radikalen (z. B. CS, ClO, HS und HS<sub>2</sub>) in der Gasphase<sup>1, 4, 5</sup>). Die Absorptionsspektren verschiedener dreiatomiger Radikale wie NH<sub>2</sub>, CHO, NCO und HNO wurden eingehend untersucht<sup>6, 7</sup>), und neuerdings wurden die wichtigen Kohlenwasserstoff-Radikale CH<sub>3</sub> und CH<sub>2</sub> beobachtet<sup>8, 9</sup>). Eine weitere wichtige Klasse von Radikalen, deren Absorptionsspektren in der Gasphase mit der Blitzlicht-Photolyse untersucht wurden, sind die aromatischen Radikale wie Benzyl und seine Derivate sowie Radikale von Anilin, Phenol und ähnlichen Verbindungen<sup>10</sup>). Obwohl sie in gewissem Maße resonanzstabilisiert sind, haben diese Radikale ebenfalls eine kurze Lebensdauer.

Die Blitzlicht-Photolyse hat neuerdings zur Entdeckung einer anderen Klasse von kurzlebigen Absorptionsspektren geführt, die den angeregten Zuständen stabiler Moleküle entsprechen. Dabei gibt es hauptsächlich zwei Arten:

1. Moleküle in metastabilen höheren Schwingungszuständen, und
2. Moleküle in metastabilen Elektronenzuständen.

Die ersteren wurden zum ersten Mal bei der Blitzlicht-Photolyse von ClO<sub>2</sub> gefunden<sup>11, 12</sup>), wobei außer dem ClO-Radikal (dem eigentlichen Untersuchungsobjekt) eine Absorption durch O<sub>2</sub> in hohen Schwingungszuständen ( $\nu'' = 8$ ) beobachtet wurde, obwohl die Gleichgewichtstemperatur des Gases bei etwa 20 °C lag. Anschließende Untersuchungen<sup>13</sup>) ergaben, daß dies wahrscheinlich häufig vorkommt und davon herrührt, daß die Reaktionsenergie in Schwingungsfreiheitsgraden zurückgehalten wird, z. B.



<sup>4</sup>) G. Porter, Disc. Faraday Soc. 9, 60 [1950].

<sup>5</sup>) G. Porter u. F. J. Wright, Z. Elektrochem. 56, 782 [1952].

<sup>6</sup>) D. A. Ramsay, Ann. New York Acad. Sci. 67, 485 [1957].

<sup>7</sup>) K. Dressler u. D. A. Ramsay, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 251, 553 [1959].

<sup>8</sup>) G. Herzberg u. J. Shoosmith, Canad. J. Physics 34, 523 [1956].

<sup>9</sup>) G. Herzberg u. J. Shoosmith, Nature [London] 183, 1801 [1959].

<sup>10</sup>) G. Porter u. F. J. Wright, Trans. Faraday Soc. 51, 395 [1955].

<sup>11</sup>) F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish u. G. Porter, Nature [London] 174, 785 [1954].

<sup>12</sup>) F. J. Lipscomb, R. G. W. Norrish u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 253, 455 [1956].

<sup>13</sup>) W. D. McGrath u. R. G. W. Norrish, ebenda 242, 265 [1957].

Absorptionsspektren aus angeregten Elektronenzuständen sind mit den gegenwärtigen Methoden der Blitzlicht-Photolyse nur dann zu beobachten, wenn die Lebensdauer des angeregten Zustandes nicht unter etwa 10<sup>-6</sup> sec liegt. Dadurch wird es im allgemeinen unmöglich, eine Absorption von dem primär bei der Lichtabsorption erreichten Zustand zu beobachten, da bei längerer Lebensdauer das Absorptionsspektrum zu schwach wäre. Durch einen für die Blitzlichtmethode sehr günstigen Prozeß kann jedoch eine besonders interessante und wichtige Klasse von ziemlich langlebigen angeregten Elektronenzuständen besetzt und beobachtet werden. Es ist dies der niedrigste Zustand mit vom Grundzustand verschiedener Multiplizität, der für die meisten Moleküle der niedrigste Triplett-Zustand ist. Der Triplett-Zustand wird indirekt durch strahlungslosen Übergang vom angeregten Singulett-Zustand erreicht, der zuerst durch den Absorptionsprozeß entsteht. Eine direkte Anregung des Triplett-Zustands ist wegen der damit verbundenen Spinänderung verboten; aus demselben Grund ist auch der Triplett-Zustand verhältnismäßig langlebig. Die Lebensdauer liegt gewöhnlich zwischen 10<sup>-3</sup> und 10<sup>-6</sup> sec im Gaszustand; sie ist erheblich kürzer als die Strahlungsdauer, ist aber lang genug, um das Spektrum mit Hilfe des Photolyseblitzes aufzunehmen<sup>14</sup>).

In den vergangenen Jahren wurde die Blitzlicht-Photolyse in zunehmendem Maße bei Lösungen und vor allem auf kurzlebige Zwischenprodukte komplizierter organischer Reaktionen angewendet. Die meisten einfachen aromatischen Radikale, wie das Benzyl-, Anilin- und Phenoxy-Radikal, hat man inzwischen in Lösung und im Gaszustand beobachtet<sup>15, 16</sup>) viele weitere komplexe Radikale, z. B. die der Semichinone und der Ketylen, können nur in kondensierter Phase beobachtet werden. Zudem sind die Triplett-Zustände in Lösung viel eingehender bearbeitet worden als im Gaszustand<sup>17-19</sup>). In zunehmendem Maße richtet sich die Aufmerksamkeit auf immer kompliziertere Moleküle von biologischem Interesse; insbesondere wurden in einer Reihe von Laboratorien die kurzlebigen Spektren aus der Blitzlicht-Photolyse von Chlorophyll, wahrscheinlich im Triplettzustand, eingehend untersucht<sup>20-23</sup>).

### Reaktionskinetik

Es gibt im Grunde genommen mindestens so viele Zwischenprodukte von der im vorhergehenden Abschnitt diskutierten Art wie stabile Moleküle. Der besondere Vorteil der Blitzlicht-Photolyse und -Spektroskopie ist der, daß die Konzentration eines jeden Zwischenproduktes als Funktion der Zeit über die ganze Reaktion hinweg gemessen werden kann, selbst wenn diese Reaktion praktisch in weniger als 1/1000 sec abläuft. Das ermöglicht also die direkte Untersuchung des chemischen Verhaltens kurzlebiger Moleküle und des Reaktionsmechanismus.

Bisher sind nur wenige Systeme bis ins einzelne kinetisch untersucht worden. Zwei davon sollen als Beispiele dienen: eine sehr einfache Reaktion im Gaszustand und eine ziemlich komplizierte organische Reaktion in Lösung. Beide Reaktionen zusammen zeigen recht deutlich die experimentelle Technik und die Möglichkeiten der Blitzlicht-Photolyse als Mittel zur kinetischen Untersuchung schnell ablaufender Reaktionen.

### Rekombination von Atomen

Die Rekombination zweier Atome im Gaszustand zu einem zweiatomigen Molekül ist die einfachste aller chemischen Reaktionen. Die ersten zuverlässigen und einiger-

<sup>14</sup>) G. Porter u. F. J. Wright, Trans. Faraday Soc. 51, 393 [1955].

<sup>15</sup>) G. Porter u. M. W. Windsor, Nature [London] 180, 187 [1957].

<sup>16</sup>) G. Porter u. E. J. Land, unveröffentl.

<sup>17</sup>) G. Porter u. M. W. Windsor, Disc. Faraday Soc. 17, 178 [1954].

<sup>18</sup>) G. Porter u. M. W. Windsor, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 245, 238 [1958].

<sup>19</sup>) G. Porter, Proc. Chem. Soc. [London] 1959, 291.

<sup>20</sup>) R. Livingston u. V. A. Ryan, J. Amer. chem. Soc. 75, 2176 [1953].

<sup>21</sup>) R. Livingston, G. Porter u. M. W. Windsor, Nature [London] 173, 485 [1959]; R. Livingston u. G. W. Tanner, Trans. Faraday Soc. 54, 765 [1958].

<sup>22</sup>) H. Linschitz u. K. Sarkanian, J. Amer. chem. Soc. 80, 4826 [1958].

<sup>23</sup>) H. T. Witt, R. Moraw u. A. Müller, Z. physik. Chem. N. F. 20, 193, 253 [1959].

maßen genauen Messungen der Geschwindigkeitskonstanten dieses Prozesses, und zwar bei Halogen-Atomen, stammen von *Rabinowitsch* und *Wood*<sup>24)</sup>. Sie bestimmten die stationäre Abnahme der Halogenmolekül-Konzentration unter ständiger Belichtung und erhielten Resultate, die bemerkenswert gut mit neueren Messungen übereinstimmen, wenn man die Schwierigkeit der Untersuchungstechnik in Betracht zieht und berücksichtigt, daß die Geschwindigkeitskonstante die Kenntnis der nicht genau bekannten Quantenausbeute für die Dissoziation einschließt. Inzwischen ist insbesondere die Rekombination der Jod-Atome mit Hilfe der Blitzlicht-Photolyse eingehend untersucht worden<sup>25-28)</sup>.

Die Untersuchung geht folgendermaßen vor sich: In einem etwa 20 cm langen Reaktionsgefäß wird Jod unter einem Druck von ungefähr 0,1 Torr mit einem unter höherem Druck stehenden Gas gemischt und dann einem Lichtblitz von einigen  $\mu\text{sec}$  ausgesetzt. Durch einen Lichtblitz von mehreren hundert Joule können zwischen 10 und 50 % der Jod-Moleküle dissoziiert werden, was eine entsprechende Abnahme der Absorption im sichtbaren Bereich des Spektrums zur Folge hat. Wird ein kontinuierlicher Lichtstrahl geeigneter Wellenlänge durch das Gefäß geschickt und mittels einer Photozelle und eines Oszilloskops registriert, so ist unmittelbar nach dem Lichtblitz eine plötzliche Zunahme der Durchlässigkeit und danach eine verhältnismäßig langsame Rückkehr zur ursprünglichen optischen Dichte über eine Zeitspanne von mehreren msec festzustellen, während der die Jod-Atome rekombinieren (Abb. 2).

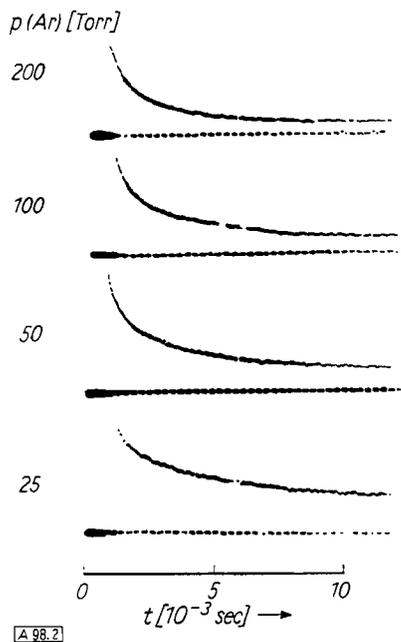


Abb. 2. Oszillographische Aufnahmen der Jod-Rekombination in Argon

Die ersten Versuche dieser Art zeigten, daß der Mechanismus, der seit langem für die Atom-Rekombination angenommen wurde, nämlich eine Reaktion 3. Ordnung zwischen zwei Jod-Atomen und einem dritten Stoßpartner, recht gut die Kinetik der Reaktion darstellt (Abb. 3). Messungen der Geschwindigkeitskonstanten bei der Atom-Rekombination in Edelgasen ergaben, daß Berechnungen nach der Stoßtheorie mit den gaskinetischen Wirkungsradien zu widersprüchlichen Ergebnissen führten<sup>25)</sup>. Die große spezifische Wirksamkeit verschiedener Gase, die erstmals von *Rabinowitsch* und *Wood* festgestellt worden war, wurde bestätigt,

<sup>24)</sup> E. Rabinowitch u. E. C. Wood, *Trans. Faraday Soc.* 32, 907 [1936].  
<sup>25)</sup> M. I. Christie, R. G. W. Norrish u. G. Porter, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A 216, 152 [1952].  
<sup>26)</sup> K. E. Russel u. J. Simons, ebenda 217, 271 [1953].  
<sup>27)</sup> D. L. Bunker u. N. Davidson, *J. Amer. chem. Soc.* 80, 5085, 5090 [1958].  
<sup>28)</sup> R. L. Strong, J. C. W. Chien, P. E. Graf u. J. W. Willard, *J. chem. Physics* 26, 1287 [1957].

und es stellte sich heraus, daß die Geschwindigkeitskonstanten einen negativen Temperaturkoeffizienten hatten<sup>26)</sup>. Mit zunehmender Untersuchungsgenauigkeit fand man, daß bezeichnende Unterschiede zwischen den Ergebnissen der

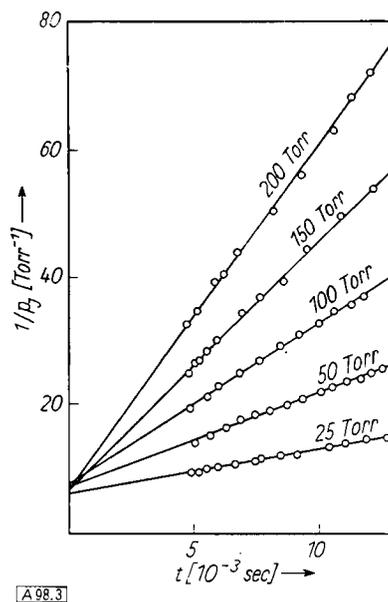
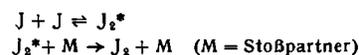


Abb. 3. Bimolekulare Auftragung der Jod-Rekombination in Argon; die Zahlen an den Geraden geben den Argon-Druck wieder

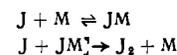
verschiedenen Schulen bestanden. Die Ursache dieser Differenzen wurden schließlich gefunden und durch zwei sich zum Teil kompensierende Effekte erklärt:

1. durch einen Temperatureffekt, der von der adiabatischen Natur der Reaktion herrührt, und
2. durch eine bisher außer acht gelassene Fähigkeit des  $\text{J}_2$ -Moleküls, selber in starkem Maße als Stoßpartner zu wirken<sup>29)</sup>. Man fand z. B., daß  $\text{J}_2$  annähernd tausendmal wirksamer war als Helium.

In dieser Phase der Untersuchung wurde es klar, daß der einfache Mechanismus



nicht verantwortlich sein konnte 1. für die sehr unterschiedliche Wirksamkeit der Moleküle des dritten Stoffes, 2. für die Reihenfolge der Wirksamkeit der Edelgase oder 3. für den negativen Temperaturkoeffizienten. Verschiedene Autoren hatten schon früher angenommen, der andere mögliche Mechanismus



spiele eine Rolle dabei, und das war eindeutig eine vielversprechende Theorie, die sämtliche Hauptmerkmale der Reaktion erklärt hätte. Leider sagte sie aber voraus, der negative Temperaturkoeffizient werde mit zunehmender Wirksamkeit des dritten Stoffes noch negativer, und das stimmte nicht überein mit den Ergebnissen von *Russel* und *Simons*, die für Gase mit stark differierender Wirksamkeit im wesentlichen den gleichen Temperaturkoeffizienten gefunden hatten.

In der letzten Zeit konnte diese Unstimmigkeit durch eine genauere Untersuchung des Temperaturkoeffizienten bei einer Anzahl von Edelgasen geklärt werden. *Porter* und *Smith*<sup>30)</sup> fanden, daß der Temperaturkoeffizient für verschiedene Gase verschieden ist, und daß sich nach der

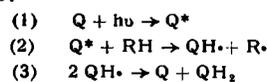
<sup>29)</sup> M. I. Christie, A. J. Harrison, R. G. W. Norrish u. G. Porter, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A 231, 446 [1955].

üblichen Arrheniusschen Gleichung eine lineare Temperaturabhängigkeit ergibt, aus der sich Energien für die JM-Komplexbildung ergeben, die von 1,4 kcal bei Helium ansteigen bis zu 4,8 kcal bei Mesitylen. Diese Energien sind beträchtlich höher als jene, die man auf Grund der herkömmlichen *van der Waals*schen Dispersionskräfte für Komplexe hätte voraussagen können. Es dürfte sich daher um eine Bindung vom Charge-Transfer-Typ handeln. Vor kurzem haben Blitzlicht-Untersuchungen durch *Strong*<sup>31)</sup> und *Gover*<sup>32)</sup> in Sheffield den direkten spektroskopischen Beweis für diesen Typ von Komplexen zwischen Jod-Atomen und einer Vielzahl anderer Moleküle erbracht.

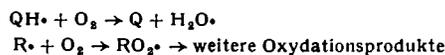
#### Photosensibilisierung durch Chinone

Das zweite Beispiel betrifft eines der kompliziertesten Systeme, das bisher mit Hilfe der Blitzlicht-Photolyse untersucht worden ist. Es handelt sich dabei nicht nur um viel kompliziertere Moleküle und um Vorgänge in flüssigem Zustand, sondern auch um das gleichzeitige Auftreten von mindestens drei kurzlebigen Zwischenprodukten. Trotzdem stellen die Ergebnisse — allerdings auf einer anderen Ebene theoretischer Verfeinerung — einen bedeutsamen Beitrag zu unserem Verständnis der Kinetik der betreffenden Reaktionen dar.

Viele Chinone und ähnlich gebaute Farbstoffe sensibilisieren die Oxydation organischer Substrate, ohne notwendigerweise selbst eine dauernde Veränderung zu erleiden. Für diesen Reaktionstyp wurde folgendes allgemeine Schema aufgestellt:



wobei Q ein Chinon ist, QH das Semichinon und QH<sub>2</sub> das Hydrochinon. Oder mit Sauerstoff:

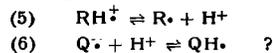


Dieses Schema erwies sich als übereinstimmend mit der Kinetik und den Endprodukten, die man z. B. bei der Photooxydation von Alkoholen fand<sup>33)</sup>. Zwei wichtige Fragen ließen sich jedoch mit den herkömmlichen kinetischen Untersuchungen nicht beantworten, und zwar:

1. Ist der angeregte Zustand Q\* der niedrigste Triplett- oder der angeregte Singulett-Zustand?
2. Ist der obige Mechanismus völlig richtig, oder ist die anfängliche Reduktion des Substrates durch die Reaktion (2) ein Vorgang, der über einen Elektronenübergang



abläuft, worauf folgt



Das Ergebnis wäre dasselbe, und das Endprodukt wird auf jeden Fall durch das Säure-Base-Gleichgewicht (6) und den p<sub>H</sub>-Wert der Lösung bestimmt. Da sich erwartungsgemäß dieses Gleichgewicht sehr rasch einstellt, kann man mit normalen kinetischen Methoden die beiden möglichen Primärprozesse nicht voneinander unterscheiden.

Wie man sieht, enthalten die obigen Gleichungen außer den bekannten stabilen, von Chinonen abgeleiteten Molekülen noch drei instabile Zwischenprodukte: das Semichinon-Radikal QH·, das ionisierte Semichinon-Radikal Q<sup>·-</sup> und das angeregte Chinon-Molekül Q\*. Die direkte Beobachtung dieser Stoffe während der Reaktion würde eine Antwort auf die oben gestellten Fragen ermöglichen.

<sup>30)</sup> G. Porter u. J. A. Smith, *Nature* [London] 184, 446 [1959].  
<sup>31)</sup> S. J. Rand u. R. L. Strong, 135th Meeting Amer. Chem. Soc. 1959.  
<sup>32)</sup> T. A. Gover, unveröffentl.  
<sup>33)</sup> J. L. Bolland u. H. R. Cooper, *Proc. Roy. Soc. [London]*, Ser. A 225, 405 [1954].

*Bridge* und *Porter*<sup>34)</sup> untersuchten die photochemischen Reaktionen von Chinonen mit organischen Substraten mittels der Blitzlicht-Photolyse und wiesen nach, daß tatsächlich kurzlebige Zwischenprodukte beteiligt sind, die durch ihre Absorptionsspektren ohne Schwierigkeit aufgefunden werden konnten. Das bis heute am gründlichsten untersuchte System ist Durochinon; bei Lösungen dieser Verbindung zeigte die Blitzlicht-Photolyse drei deutlich zu erkennende kurzlebige Spektren, die nach weiterer Untersuchung den beiden Semichinonen und dem Triplett-Zustand des Durochinons zugeordnet werden konnten (Abb. 4 und 5). Diese Zuordnung war der schwierigste Teil

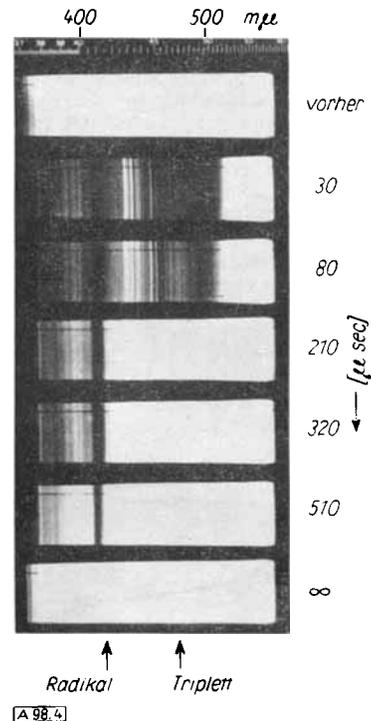


Abb. 4. Blitzlicht-Photolyse von Durochinon: Triplett-Zustand und Radikal

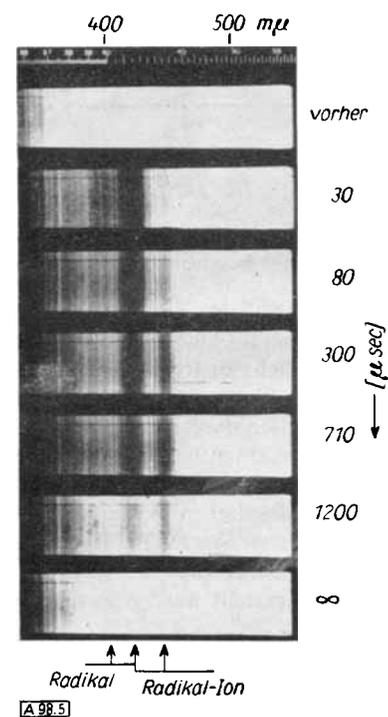


Abb. 5. Radikal und Radikal-Ion von Durosemichinon (in Äthanol)

<sup>34)</sup> N. K. Bridge u. G. Porter, ebenda 244, 259, 276 [1958].

der Untersuchung; die anschließenden kinetischen Studien führten direkt zur Lösung der beiden oben gestellten Hauptfragen.

Die Frage, ob der Triplett-Zustand des Chinons für die Reaktion mit dem Substrat verantwortlich sei, ließ sich durch die Untersuchung der Abklingdauer des Triplett-Zustandes und die Bildungsgeschwindigkeit des Radikals QH beantworten. Wenn sich das Radikal RH aus dem Triplett-Zustand  $Q_T$  bildet, dann ist

$$d[RH]/dt = k[Q_T]$$

Gleichzeitige photoelektrische Registrierung der Absorption der beiden Stoffe (Abb. 6) ergab, daß dies nicht der Fall war, und daß die Bildungsgeschwindigkeit des

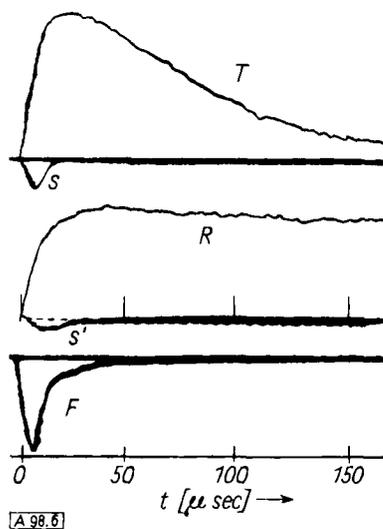


Abb. 6. Durochinon: photoelektrische Registrierung von Triplett (T, bei  $490\text{ m}\mu$ ), Radikal (R, bei  $405\text{ m}\mu$ ) und Blitzlicht (F bzw. S)

Radikals RH zwar proportional der Blitzintensität (und damit der Singulett-Konzentration) war, aber keine Korrelation mit der Triplett-Konzentration aufwies. Das reaktive Zwischenprodukt  $Q^*$  ist also der angeregte Singulett-Zustand des Chinons.

Die Möglichkeit, zwischen Wasserstoff- und Elektronen-Übergang als primärer Reaktion des angeregten Zustandes zu unterscheiden, schien zunächst nicht so vielversprechend zu sein, da die Einstellung des Säure-Base-Gleichgewichts sehr schnell sein muß. In diesem Fall ergab sich aber, daß eine ganz direkte und unzweideutige Unterscheidung dieser beiden Prozesse möglich war. Die Spektren von QH und  $Q^-$ , obwohl einander sehr ähnlich, erschienen bei  $410$  und  $430\text{ m}\mu$  deutlich getrennt. Diese Beobachtung wurde durch Untersuchungen über einen weiten  $p_H$ -Bereich belegt. In der Gegend von  $p_H = 7$  traten beide Produkte auf, und das Intensitätsverhältnis stellte bei konstantem  $p_H$  eine Funktion der Zeit dar. Dies konnte nur bedeuten, daß sich das Gleichgewicht (6) nicht sofort einstellt. Wir beobachteten dann direkt die Annäherung an das Gleichgewicht: die Absorption bei  $430\text{ m}\mu$ , die des Semichinon-Radikal-Ions  $Q^-$ , war unmittelbar nach dem Blitz sehr schwach und nahm in dem Maße zu, wie die Absorption des QH abnahm (vgl. Abb. 5). Bei letzterem beobachteten wir direkt die Abgabe des Protons und bestimmten die Geschwindigkeitskonstante dieses Prozesses. Die Tatsache, daß das einzige unmittelbar nach dem Blitz zu beobachtende Zwischenprodukt QH ist, obwohl das sich später einstellende Gleichgewicht auf der Seite von  $Q^-$  liegt, beweist, daß der photochemische Primärprozeß eher eine Wasserstoff-Abspaltung als ein Elektronenübergang ist.

Diese beiden Beispiele sollen zeigen, wie die Blitzlicht-Photolyse durch die direkte Beobachtung der Zwischenprodukte sehr viel genauere Aufschlüsse über Reaktionen geben kann, die nach den üblichen Maßstäben bereits erschöpfend erforscht worden sind. Die Zuordnung der kurzlebigen Spektren ist eine der Hauptschwierigkeiten bei einem Problem wie dem eben beschriebenen; da jedoch immer mehr derartige Spektren aufgenommen und bestimmt werden, wird in künftigen Untersuchungen das Problem der Zuordnung einfacher werden. Zur Zeit werden rasche Fortschritte in der Aufnahme derartiger Spektren gemacht, vor allem bei aromatischen Molekülen, und ein weites Gebiet der Chemie steht nun der quantitativen kinetischen Forschung offen.

Eingegangen am 17. Mai 1960 [A 98]

## Chemische Transportreaktionen und ihre Anwendungen

### VII. Mitteilung über chemische Transportreaktionen

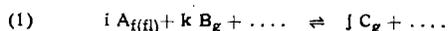
Von Prof. Dr. HARALD SCHÄFER\*)

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Münster/Westfalen

Zahlreiche anorganische Stoffe können bei erhöhter Temperatur über die Gasphase wandern, wenn durch heterogene, reversible Reaktionen flüchtige Produkte entstehen. Die Berechenbarkeit der Vorgänge erleichtert die Anwendung. Chemische Transportreaktionen können bei der Reinigung von Stoffen, bei der Kristallzüchtung, bei der Darstellung nichtstöchiometrisch zusammengesetzter, kristallisierter Stoffe und als Mineralisatorsysteme angewandt werden. Ferner liefern sie Auskunft über die Existenz gasförmiger Verbindungen und über thermodynamische Größen der am Transport beteiligten Stoffe. Schließlich können Transportreaktionen bei Synthesen im Temperaturgefälle und als Reaktionsvermittler bei Umsetzungen zwischen festen Stoffen von Nutzen sein.

#### Einleitung

Reagiert ein fester (f) oder flüssiger (fl) Stoff mit Gasen unter Bildung nur gasförmiger (g) Reaktionsprodukte (Gl. (1)), so kann der Bodenkörper A von einer Stelle des



\*) Eine Monographie von Harald Schäfer über „Chemische Transportreaktionen — Der Transport anorganischer Stoffe über die Gasphase und seine Anwendungen“ wird im Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr., demnächst erscheinen.

Reaktionsraumes zu einer anderen transportiert werden, wenn ein Wechselspiel von Hin- und Rückreaktion stattfindet.

Bunsen<sup>1)</sup> erkannte bereits, daß Eisenoxyd beim Erhitzen im Temperaturgefälle wandert, wenn Chlorwasserstoff zugegen ist. Seither sind zahlreiche weitere Transportvorgänge gefunden worden, so z. B. die Wanderung von Gold in Chlor-Atmosphäre nach Billz, Fischer und Juza<sup>2)</sup>. Erinnert sei ferner an die Jodidmethode

<sup>1)</sup> R. Bunsen, J. prakt. Chem. 56, 53 [1852].

<sup>2)</sup> W. Billz, W. Fischer u. R. Juza, Z. anorg. allg. Chem. 176, 121 [1928].