

## Neuere Untersuchungen über chemische Reaktionen in der Atmosphäre

VON PROF. DR. P. HARTECK UND DR. R. R. REEVES

CHEMISTRY DEPARTMENT, RENSSELAER POLYTECHNIC INSTITUTE, TROY, N.Y., USA

*Chemische Reaktionen in der oberen Atmosphäre lassen sich mit Hilfe von Raketen direkt untersuchen oder im Laboratorium simulieren. Die in der Chemosphäre vorhandenen Partikel werden durch die starke UV-Strahlung dissoziiert und ionisiert. Als Folgereaktionen treten Radikalrekombinationen, Ladungsübertragungen und Ionen-Neutralteilchenreaktionen ein. Ferner spielen Reaktionen über Atome bzw. Radikale und Reaktionen angeregter Moleküle eine Rolle.*

### Einleitung

Vor elf Jahren erschien in dieser Zeitschrift von einem der Autoren ein Aufsatz über die Chemie und Photochemie der Erdatmosphäre [1a]. Damals war es noch möglich, das Gebiet in einer relativ kurzen Darstellung übersichtlich zusammenzufassen. Inzwischen hat diese Forschungsrichtung wie kaum eine andere an Bedeutung und Ausdehnung gewonnen; einzelne Spezialgebiete, zum Beispiel die anomale Verteilung des Tritiums in der Atmosphäre [1b], haben sich zu eigenen Arbeitsrichtungen entwickelt. Wir beschränken uns daher in dieser Übersicht auf die wichtigsten Reaktionen in der „Chemosphäre“.

Es gibt zwei Möglichkeiten zur Erforschung der Chemosphäre. Die direkte Methode besteht darin, Raketen mit Instrumenten in die betreffende Luftschicht zu schicken und die Messungen an Ort und Stelle auszuführen. Bei der anderen Methode versucht man, die in den höheren Schichten der Atmosphäre herrschenden Bedingungen im Laboratorium nachzuahmen. Die Verwendung von Raumraketen ist offensichtlich um Größenordnungen kostspieliger, aber sie ist nicht zu umgehen, wenn man die genauen Bedingungen in der oberen Atmosphäre kennenlernen will, etwa welche Sorten positiver oder negativer Ionen vorhanden sind oder welche Strahlung von der Sonne emittiert und in den oberen Luftschichten absorbiert wird.

Kennt man auf Grund von Raketenversuchen die in die obere Atmosphäre einfallende Strahlung im nahen und

fernen UV und ihre ursprüngliche Intensität, so ist man in der Lage, die dort verlaufenden Reaktionen im Laboratorium zu simulieren und zu erforschen. Dabei ist jedoch ein wesentlicher Gesichtspunkt zu beachten: Die Chemosphäre beginnt in etwa 90 bis 100 km Höhe, und die wichtigsten Ionenreaktionen verlaufen in einem noch höher liegenden Bereich. In 100 km Höhe herrscht ein Druck von nur  $10^{-3}$  Torr; in der Höhe, wo die meisten Ionenreaktionen ablaufen, ist der Druck noch um einige Zehnerpotenzen kleiner. Da die mittlere freie Weglänge der Teilchen bei einem Druck von  $10^{-3}$  Torr ungefähr 6 cm beträgt, ist es offenbar nicht möglich, einfache Laboratoriumsversuche unter den gleichen Bedingungen wie in der oberen Atmosphäre auszuführen. Die Chemosphäre ist sozusagen ein riesiges, wandloses Reaktionsgefäß; arbeitet man jedoch bei Laboratoriumsversuchen in normal dimensionierten Apparaturen, so dominieren bei einem Druck von  $10^{-3}$  Torr oder weniger die Wandreaktionen. Infolgedessen arbeitet man bei Experimenten, in welchen man Reaktionen der Chemosphäre zu simulieren wünscht, gewöhnlich unter weit höherem Druck, nämlich bei größenordnungsmäßig 1 Torr. Unter diesen Bedingungen sind Zweierstöße ungefähr 1000 mal so häufig wie in der Chemosphäre, aber glücklicherweise lassen sich viele dieser schnellen Reaktionen gerade dann leicht messen. Die mittlere Lebensdauer von Atomen, die durch Dreierstöße rekombinieren, liegt in der Chemosphäre in der Größenordnung von Tagen und Wochen; bei 1 Torr wird sie auf Sekunden und weniger reduziert, so daß sich auch diese Reaktionen leicht verfolgen lassen. Man kann also viele in der Chemosphäre ablaufende Reaktionen im Laboratorium unter höherem Druck simulieren und die Ergeb-

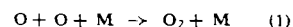
[1] a) P. Harteck, Angew. Chem. 63, 1 (1951). b) V. Faltings u. P. Harteck, Z. Naturforsch. 5a, 438 (1950).

nisse auf die in der Chemosphäre herrschenden niedrigeren Drucke extrapolieren.

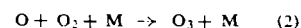
Es gibt jedoch in der oberen Atmosphäre auch Reaktionstypen, die man im Laboratorium nicht in einfacher Weise nachahmen kann. So weiß man, daß durch Dreierstoß gebildete Moleküle zunächst eine hohe Schwingungsenergie besitzen oder in angeregten Elektronenzuständen existieren [2]. Bei sehr kleinen Drucken verlieren diese Moleküle ihre Anregungsenergie überwiegend durch Strahlungsemission; unter Laboratoriumsbedingungen kann die Strahlungsemission leicht übersehen werden, da die angeregten Moleküle häufig durch Stöße mit anderen Teilchen deaktiviert werden, ehe sie Strahlung emittieren.

Neben den Ionen-Rekombinationen laufen in der oberen Atmosphäre noch zwei andere Typen von Ionen-

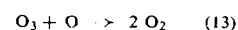
Dissoziation des Sauerstoff-Moleküls in die Atome. In über 100 km Höhe ist der Sauerstoff größtenteils in atomarer Form vorhanden. Infolgedessen ist der häufigste Rekombinationsprozeß in der oberen Atmosphäre die Rekombination von Sauerstoff-Atomen durch die folgende Dreierstoß-Rekombination:



Unterhalb 90 km, wo Sauerstoff-Moleküle sehr viel häufiger sind als Sauerstoff-Atome, werden die letzteren vorwiegend durch die Reaktion



verbraucht. Auf die O<sub>3</sub>-Bildung kann die Reaktion



folgen; ein relativ großer Teil des Ozons wird ferner durch die Reaktion



Reaktion	$k$ [cm <sup>6</sup> Partikel <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$k$ [cm <sup>6</sup> Mol <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ]	$E_A$ [kcal/Mol]	Lit.	Bemerkungen
(1) $\text{O} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{O}_2 + \text{M}$	2,7·10 <sup>-33</sup> 2,2·10 <sup>-33</sup> 1·10 <sup>-33</sup>	1,0·10 <sup>15</sup> 8·10 <sup>14</sup> 4·10 <sup>14</sup>		[5] [6] [7]	300 °K Untersuchungen mit Stoßwellen, hohe Temp. 350 °K 300 °K
(2) $\text{O} + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3 + \text{M}$	6·10 <sup>-34</sup> 8,8·10 <sup>-33</sup> 4,5·10 <sup>-34</sup> 6·10 <sup>-34</sup> 4,2·10 <sup>-34</sup> 5,5·10 <sup>-34</sup>	2·10 <sup>14</sup> 3,2·10 <sup>15</sup> 1,6·10 <sup>14</sup> 2,2·10 <sup>14</sup> 1,5·10 <sup>-14</sup> 2,0·10 <sup>14</sup>	-0,60  +0,3	[8] [9] [3] [10] [11] [12]	300 °K, M=O <sub>3</sub> 300 °K, M=O <sub>2</sub> 300 °K, M=O <sub>3</sub> 300 °K, M=O <sub>2</sub>
(3) $\text{N} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{N}_2 + \text{M}$	1,7·10 <sup>-32</sup> 1,7·10 <sup>-32</sup> 0,74·10 <sup>-32</sup>	6,2·10 <sup>15</sup> 6,0·10 <sup>15</sup> 2,7·10 <sup>15</sup>		[13] [14] [15, 16]	300 °K 300 °K (200–450 °K)
(4) $\text{O} + \text{N} + \text{M} \rightarrow \text{NO} + \text{M}$	5·10 <sup>-33</sup>	1,8·10 <sup>15</sup>		[17]	± 50 %*)
(5) $\text{NO} + \text{O} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{M}$	6·10 <sup>-32</sup> 7,6·10 <sup>-32</sup> 5,0·10 <sup>-32</sup>	2,2·10 <sup>16</sup> 2,8·10 <sup>16</sup> 1,8·10 <sup>16</sup>		[18] [19] [20]	300 °K 300 °K 300 °K

\*) Besserer Wert bisher nicht bekannt.

Tabelle 1. Dreierstoß-Rekombinationen (M = dritter Stoßpartner)

reaktionen mit großem Wirkungsquerschnitt ab. Einerseits kann Ladungsübertragung (charge transfer) eintreten, wenn das positive Ion eines Moleküls mit höherem Ionisierungspotential mit einem Molekül mit niedrigerem Ionisierungspotential zusammenstößt. Andererseits können aber auch chemische Reaktionen eines Ions mit einem neutralen Teilchen erfolgen. In manchen Fällen können die gleichen Reaktionspartner nach beiden Reaktionstypen reagieren. Die absolute Geschwindigkeit dieser Reaktionen ist bisher nicht genügend bekannt; in einigen wichtigen Fällen kennt man nicht einmal ihre Größenordnung. Die Bedingungen für diese in der oberen Atmosphäre ablaufenden Reaktionen lassen sich im Laboratorium nur schwer simulieren.

## Rekombinationsreaktionen

Alle in der Chemosphäre vorhandenen Teilchenarten werden durch die ultraviolette Sonnenstrahlung dissoziiert und ionisiert. Der bei weitem wichtigste photochemische Prozeß in der oberen Atmosphäre ist die

[2] E. Bauer u. M. Salkoff, J. chem. Physics 33, 1202 (1960).

[3] S. W. Benson u. A. E. Axworthy, ebenda 26, 1718 (1957).

[4] F. Leighton, H. B. Urbach, J. A. Wojtowicz u. J. A. Zaslowsky, Meet. Amer. Chem. Soc., Sept. 1959, Abstr. of Papers Nr. 109.

[5] R. R. Reeves, G. Mannella u. P. Harteck, J. chem. Physics 32, 632 (1960).

[6] D. L. Matthews, Physic. Fluids 2, 170 (1959).

[7] S. R. Byron, J. chem. Physics 30, 1380 (1959).

[8] C. B. Kretschmer u. H. L. Petersen, ebenda 33, 948 (1960).

[9] J. E. Morgan, L. Elias u. H. I. Schiff, ebenda 33, 930 (1960).

[10] P. Harteck u. R. R. Reeves, ASTIA (Armed Services Technical Information Service) Document AD 136421 (1957).

[11] J. A. Zaslowsky, H. B. Urbach, F. Leighton, R. J. Wnuk u. J. A. Wojtowicz, J. Amer. chem. Soc. 82, 2682 (1960).

[12] F. Kaufman, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. 247, 123 (1958).

[13] P. Harteck, R. R. Reeves u. G. Mannella, J. chem. Physics 29, 608 (1958).

[14] T. Wentink jr., J. O. Sullivan u. K. L. Wray, ebenda 29, 231 (1958).

[15] J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt u. V. H. Dibeler, ebenda 30, 879 (1959).

[16] J. T. Herron, J. L. Franklin, P. Bradt u. V. H. Dibeler, ebenda 29, 230 (1958).

[17] P. Harteck, R. R. Reeves jr. u. G. G. Mannella, AFRC-TR 60-264 (1960).

[18] F. Kaufman, J. chem. Physics 28, 352 (1958).

[19] P. Harteck, R. R. Reeves u. G. G. Mannella, ebenda 29, 1333 (1958).

[20] H. W. Ford u. N. Endow, ebenda 27, 1156 (1957).

verbraucht, wie man aus der Emission der OH-Banden schließen kann (siehe Seite 5).

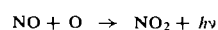
Die Geschwindigkeitskonstanten dieser Reaktionen sind heute recht gut bekannt. Die Rekombinationsreaktion (1) besitzt nach unseren Messungen eine Geschwindigkeitskonstante von  $3 \cdot 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ Partikel}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ ; sie ist damit wesentlich größer als die Geschwindigkeitskonstante für die Ozon-Bildung (Reaktion 2). Für die Reaktion (13) nahm man bis vor kurzem eine Aktivierungsenergie von 6 kcal/Mol an. Dieser Wert hatte sich aus der Untersuchung der thermischen Zersetzung von Ozon ergeben [3]. Neuere direkte Experimente mit atomarem Sauerstoff liefern einen Wert von etwa 3 kcal/Mol [4]. Daraus ergibt sich eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als früher angenommen, speziell für den Bereich niedriger Temperatur in der oberen Atmosphäre [\*]. Das Ozon-Problem als solches stellt ein eigenes Forschungsgebiet dar, welches hier nicht im Detail besprochen werden soll.

Die Geschwindigkeitskonstanten für Dreierstoß-Reaktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Obwohl die einzelnen Werte häufig nach verschiedenen Methoden bestimmt wurden, stimmen sie bis auf einen Faktor 2 oder weniger überein.

Es sei darauf hingewiesen, daß man auf die bevorzugte Existenz des Sauerstoffs in Form von O-Atomen in Höhen von mehr als 100 km aus den folgenden Gründen schließt:

1. Raketenexperimente haben ergeben, daß die Atmosphäre oberhalb 100 km für Licht des Wellenlängenbereichs 1450 Å praktisch völlig durchlässig ist. Dies ist nur möglich, wenn das O<sub>2</sub> weitgehend in die Atome dissoziiert ist [21].

2. In einem Raketenversuch wurde in einer Höhe von etwa 100 km NO ausgestoßen [22]. Die beobachtete Leuchterscheinung ließ sich nur durch eine Reaktion mit Sauerstoff-Atomen deuten:



Da die Geschwindigkeit der Reaktion (1) bekannt ist und die Intensität des UV-Lichts, welches O<sub>2</sub> stark dissoziiert ( $\lambda < 1800 \text{ Å}$ ), etwa  $10^{13} \text{ Quanten/cm}^2\text{-sec}$  beträgt, kann man ausrechnen [23], bis zu welcher Höhe herab der Sauerstoff überwiegend dissoziiert ist, sofern man Konvektion und Diffusion im Übergangsbereich sowie den durch Absorption längerwelliger Strahlung verursachten Effekt vernachlässigt. Die Rechnung geht von der Gleichung

$$\sum h\nu_{\text{abs}} = \int_{H_0}^{\infty} k e^{-3 M g H / RT} dH = \sum \text{Rekombinationen}$$

[\*] Die direkte Bestimmung der Aktivierungsenergie durch die Reaktion  $\text{O}_3 + \text{O} \rightarrow 2 \text{O}_2$  ist recht schwierig, da das System praktisch frei von H-Atomen sein muß. In Gegenwart von H-Atomen erfolgt katalytische Rekombination über die Reaktionen (12) und (18) ( $\text{O}_3 + \text{H} \rightarrow \text{O}_2 + \text{OH}$  und  $\text{OH} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{H}$ ). Das Verhältnis von H-Atomen zu O-Atomen sollte kleiner als  $10^{-3}$  sein, was durch die übliche Versuchstechnik schwer zu erreichen ist.

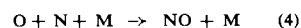
[21] R. Tousey, J. opt. Soc. America 43, 245 (1953).

[22] J. Pressman, L. M. Aschenbrand, F. F. Marmo, A. S. Jursa u. M. Zelickoff, in M. Zelickoff: The Threshold of Space, Pergamon Press London-New York-Paris 1957, S. 235.

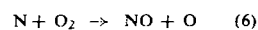
[23] Ausführliche Rechnungen dieser Art wurden zuerst von R. Penndorf, J. geophys. Res. 54, 7 (1949), ausgeführt.

aus; hierbei bedeuten  $\sum h\nu_{\text{abs}}$  die Zahl der pro Quadratcentimeter und Sekunde absorbierten Lichtquanten, welche Sauerstoff dissoziieren, und  $H_0$  die Höhe, von der ab der Sauerstoff überwiegend dissoziiert ist.  $M$  ist das mittlere Molekulargewicht und  $g$  die Erdbeschleunigung. Bei Verwendung einer Rekombinations-Geschwindigkeitskonstante von  $3 \cdot 10^{-33}$  und mit den obigen Vereinfachungen ergibt die Rechnung, daß das O<sub>2</sub> am Tage bis zu einem Druck von  $2 \cdot 10^{-3}$  Torr herab, entsprechend einer Höhe von etwa 95 km, dissoziiert sein sollte.

Durch die Sonnenstrahlung wird auch der Stickstoff in Atome dissoziiert. Eine Abschätzung der stationären Konzentration der N-Atome in der Atmosphäre ist jedoch bisher mit Schwierigkeiten verbunden. Die Rolle von Ionenreaktionen wird in dieser Hinsicht noch besprochen werden. Aus den Absorptionsspektren von N<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> und der Intensitätsverteilung des einfallenden UV-Lichtes kann man roh abschätzen, daß die obere Grenze für die Zahl der primär entstehenden N-Atome größenordnungsmäßig 1 % der entstehenden O-Atome beträgt. Die N-Atome können in einer Dreierstoß-Kombination mit O-Atomen nach



rekombinieren. Sie können ferner durch eine Zweierstoß-Reaktion mit O<sub>2</sub> verbraucht werden:



In Abb. 1 ist die mittlere Lebensdauer der N-Atome bei ausschließlicher Berücksichtigung der Reaktion mit O<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur und der O<sub>2</sub>-Partikelkonzentration dargestellt. Außerdem verläuft auch die Reaktion zwischen N-Atomen und NO sehr rasch (Reaktion 7 in Tabelle 2), und zwar verbraucht diese Reaktion ungefähr genau so viele N-Atome wie Reaktion (6). Die stationäre Konzentration der N-Atome in Höhen über 100 km ist bisher nicht direkt gemessen; infolgedessen kann man eine Verteilung der N-Atome nur unter verschiedenen zusätzlichen Annahmen berechnen.

Der qualitative Nachweis der Gegenwart von N-Atomen wird durch die Emission von Stickstoff-Atomlinien sowie durch die Beobachtung des massenspektroskopischen Peaks bei der Masse 14 erbracht. Eine obere Grenze für die Zahl der N-Atome läßt sich aus der Tatsache abschätzen, daß eine Emission von NO-Banden nicht beobachtet werden konnte. Wir haben bei Laboratoriumsversuchen gefunden, daß die NO-Bildung durch Dreierstöße (Reaktion 4) größtenteils zu angeregten NO ( $A^2\Sigma$ ,  $B^2\Pi$ )-Molekülen führt, welche die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande des NO emittieren. Ein Bruchteil  $f$  von etwa  $1/5$  dieses Lichts sollte zu beobachten sein. Die O-Atomkonzentration in der Chemosphäre dürfte wenigstens  $10^{12} \text{ Atome/cm}^3$  betragen; nimmt man eine stationäre N-Atomkonzentration von  $10^{11} \text{ Atomen/cm}^3$  und ein Höhenäquivalent (scale height)  $H$  von  $10 \text{ km} = 10^6 \text{ cm}$  an, so ergibt sich für die Zahl der pro Quadratcentimeter emittierten Lichtquanten:

$$\begin{aligned} \sum h\nu_{\text{NO}} &= H k_4 [\text{O}] [\text{N}] [\text{M}] f \\ &= 10^6 \cdot 5 \cdot 10^{-33} \cdot 10^{12} \cdot 10^{11} \cdot 10^{13} \cdot 0,2 \\ &= 10^9 \end{aligned}$$

Die Emission von  $10^9$  Lichtquanten in Form von NO-Banden sollte jedoch beobachtbar sein. Infolgedessen muß die maximale Konzentration der N-Atome kleiner als die angenommene Zahl von  $10^{11}$  Atomen/cm<sup>3</sup> sein.

Bimolekulare Reaktionen

In Tabelle 2 sind die bimolekularen Reaktionen zusammengestellt, welche eine größere Rolle in der oberen Atmosphäre spielen. Reaktion (6) gibt die Geschwindigkeit für die Reaktion zwischen N-Atomen und O<sub>2</sub> an; sie wurde bereits im letzten Kapitel teilweise besprochen. In Abb. 1 ist die mittlere Lebensdauer der N-Atome in Abhängigkeit von der O<sub>2</sub>-Partikelkonzentration und der Temperatur dargestellt. Man erkennt, daß die Lebensdauer der N-Atome in gewissen Bereichen der Chemosphäre durch ihre Reaktion mit O<sub>2</sub> begrenzt wird. Außerdem werden N-Atome durch die Reaktionen (7), (9) und (4) verbraucht. Reaktion (7) verläuft sehr rasch und ist deshalb wichtig, weil es infolge dieser Reaktion nicht möglich ist, daß N-Atome und NO-Moleküle unter den in der oberen Atmosphäre herrschenden Bedingungen in einer Partikelkonzentration von mehr

als  $10^8$  nebeneinander existieren können. Ebenso verläuft auch Reaktion (10) sehr schnell; infolgedessen ist die stationäre NO<sub>2</sub>-Konzentration in Gegenwart von O-Atomen sehr klein. Zieht man nur die jeweils wich-

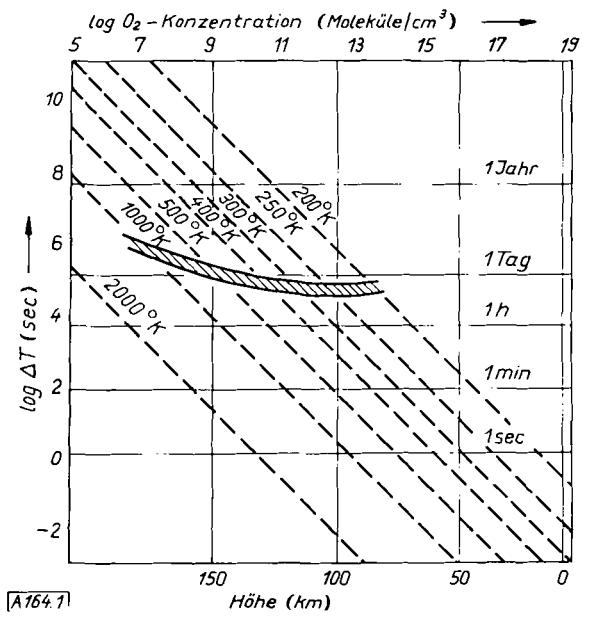


Abb. 1. Mittlere Lebensdauer ΔT der Stickstoff-Atome. ΔT = 1/k<sub>6</sub>[O<sub>2</sub>]. Schraffiert: wahrscheinliche Fehlergrenzen

Reaktion	k [cm <sup>6</sup> Partikel <sup>-2</sup> sec <sup>-1</sup> ] bei 300 °K	k [cm <sup>3</sup> Mol <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] bei 300 °K	E <sub>A</sub> [kcal/Mol]	Lit.	Bemerkungen
(6) N + O <sub>2</sub> → NO + O	1·10 <sup>-16</sup> 1·10 <sup>-16</sup>	6·10 <sup>7</sup> 6·10 <sup>7</sup>	6 6,2	[24, 25] [26]	
(7) N + NO → N <sub>2</sub> + O	1 bis 3·10 <sup>13</sup> 6,6·10 <sup>13</sup> 8·10 <sup>11</sup>	6 bis 18·10 <sup>10</sup> 4·10 <sup>11</sup> 5·10 <sup>13</sup>	2	[24, 25] [26] [27]	
(8a) 2 NO	5·10 <sup>-14</sup>	3·10 <sup>10</sup>			Das Geschwindigkeitsverhältn. für (a):(b):(c) ist genau
(8b) N + NO <sub>2</sub> → N <sub>2</sub> O + O	3·10 <sup>-14</sup>	1,8·10 <sup>10</sup>		[25]	
(8c) N <sub>2</sub> + 2 O	2·10 <sup>-14</sup>	1,2·10 <sup>10</sup>			
(9) N + O <sub>3</sub> → NO + O <sub>2</sub>	10 <sup>-14</sup>	6·10 <sup>9</sup>		[28]	
(10) NO <sub>2</sub> + O → NO + O <sub>2</sub>	1,6·10 <sup>-12</sup> 3,5·10 <sup>-12</sup> 8,2·10 <sup>-11</sup>	10 <sup>12</sup> 2,1·10 <sup>12</sup> 5·10 <sup>13</sup>		[26] [29] [27]	
(11) NO <sub>2</sub> + H → NO + OH	10 <sup>-11</sup>	6·10 <sup>12</sup>		[30]	
(12) O <sub>3</sub> + H → O <sub>2</sub> + OH	10 <sup>-11</sup>	6·10 <sup>12</sup>		[31]	
(13) O <sub>3</sub> + O → 2 O <sub>2</sub>	2,1·10 <sup>-15</sup> 3·10 <sup>-14</sup>	1,3·10 <sup>9</sup> 1,8·10 <sup>10</sup>	6 3,2	[3] [4]	
(14) O <sub>3</sub> + NO → O <sub>2</sub> + NO <sub>2</sub>	5·10 <sup>-14</sup> 1,7·10 <sup>-14</sup>	3·10 <sup>10</sup> 1·10 <sup>10</sup>		[32] [33]	Extrapoliert auf Zimmertemp., vgl.[32]
(15) O <sub>3</sub> + NO <sub>2</sub> → O <sub>2</sub> + NO <sub>3</sub>	3,3·10 <sup>-17</sup> 7,5·10 <sup>-17</sup>	1,96·10 <sup>7</sup> 4,5·10 <sup>7</sup>		[34] [35]	vgl. [34]
(16) N <sub>2</sub> + O(¹D) (+ M) → N <sub>2</sub> O (+ M)	2·10 <sup>-25</sup>	1,2·10 <sup>-1</sup>	24	[36]	
(17) O <sub>2</sub> + H → OH + O	10 <sup>-12</sup>	6·10 <sup>11</sup>		[37]	Umkehrung von Gl. (20)
(18) OH + O → O <sub>2</sub> + H					
(19) H <sub>2</sub> + O → OH + H	3·10 <sup>-17</sup>	1,8·10 <sup>7</sup>	6	[38]	
(20) OH + H → H <sub>2</sub> + O	3·10 <sup>-17</sup>	1,8·10 <sup>7</sup>	6	[38]	

Tabelle 2. Bimolekulare Reaktionen

[24] P. Harteck, in M. Zelikoff: The Threshold of Space, Pergamon Press, London-New York-Paris 1957, S. 32.  
[25] P. Harteck u. S. Dondes, J. chem. Physics 27, 546 (1957).  
[26] G. B. Kistiakowsky u. G. G. Volpi, ebenda 27, 1141 (1957).  
[27] G. B. Kistiakowsky u. G. G. Volpi, ebenda 28, 665 (1958).  
[28] H. A. Taylor u. Mei Chio Chen, AFRC L-TR-60-420 (1960).  
[29] H. W. Ford u. N. Endow, J. chem. Physics 27, 1156 (1957).  
[30] W. A. Rossier jr. u. H. Wise, J. physic. Chem. 65, 532 (1961).  
[31] D. Garviand u. J. D. McKinley jr., J. chem. Physics 24, 1256 (1956).

[32] H. W. Ford, G. J. Doyle u. N. Endow, ebenda 26, 1337 (1957).  
[33] H. S. Johnston u. H. J. Crosby, ebenda 19, 799 (1951).  
[34] H. W. Ford, G. J. Doyle u. N. Endow, ebenda 26, 1336 (1957).  
[35] H. S. Johnston, J. Amer. chem. Soc. 73, 4542 (1951).  
[36] W. E. Groth u. H. Schierholz, J. chem. Physics 27, 973 (1957).  
[37] B. Lewis u. G. von Elbe: Combustion, Flames and Explosions of Gases, Academic Press New York 1951.  
[38] P. Harteck u. U. Kopsch, Z. physik. Chem., Abt. B 12, 327 (1931).

tigste Reaktion für die NO<sub>2</sub>-Bildung (Reaktion 5)\*] und den NO<sub>2</sub>-Zerfall (Reaktion 10) in Betracht, so ergibt sich für das Verhältnis von NO zu NO<sub>2</sub> bei einer Teilchenkonzentration von M = 10<sup>13</sup> (für Dreierstöße):

$$+ \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_5 [\text{NO}][\text{O}][\text{M}]$$

$$- \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k_{10} [\text{NO}_2][\text{O}]$$

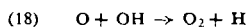
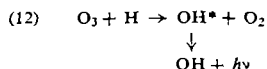
Im stationären Zustand:

$$\frac{[\text{NO}]}{[\text{NO}_2]} = \frac{k_{10}}{k_5 [\text{M}]} = \frac{10^{-12}}{8 \cdot 10^{-32} \cdot 10^{13}} = 1,2 \cdot 10^6$$

Da die NO-Konzentration in der Chemosphäre stets so gering ist, daß sie sich nicht durch ihr Absorptionsspektrum bemerkbar macht, ist die NO<sub>2</sub>-Konzentration selbst in Bereichen mit einer Temperatur von 200 °K vernachlässigbar klein. Wenn die NO<sub>2</sub>-Konzentration vernachlässigbar ist, dann können auch die Reaktionen (8a, b, c) für die Chemie der oberen Atmosphäre keine nennenswerte Bedeutung haben. Offenbar ist Reaktion (8b) nicht die Hauptquelle für das in der oberen Atmosphäre gefundene N<sub>2</sub>O. Vielmehr dürfte das N<sub>2</sub>O, wenn es durch einen photochemischen Prozeß entsteht, durch Reaktion angeregter O-Atome mit Stickstoff (Reaktion 16) erzeugt werden [36]. Pro Quadratcentimeter und Sekunde bilden sich durch UV-Photolyse von Ozon ungefähr 10<sup>15</sup> O(<sup>1</sup>D)-Atome; diese dürften zur Erzeugung des beobachteten N<sub>2</sub>O ausreichen.

Reaktion (11) verläuft sehr schnell, aber da die NO<sub>2</sub>-Konzentration nur sehr klein ist, kann diese Reaktion für die Chemie der Chemosphäre keine wesentliche Rolle spielen. Man weiß jedoch von Raketenexperimenten [39], daß das häufigste negative Ion in der Chemosphäre die Masse 46 besitzt; wenn man von Na<sub>2</sub> absieht, kommt nur das NO<sub>2</sub><sup>-</sup>-Ion in Frage. Dieses Ergebnis läßt sich nur schwer verstehen, wenn die NO<sub>2</sub>-Konzentration in der oberen Atmosphäre derart klein ist.

Die Untersuchung der OH-Emission im Infraroten führt zu einer Reihe interessanter Schlüsse. Man nimmt an, daß diese Emission zum überwiegenden Teil durch die Reaktionen



verursacht wird. Die Intensität der Emission beträgt ungefähr 10<sup>11</sup> Photonen/cm<sup>2</sup>·sec. Eine neuere Analyse [40] zeigt jedoch, daß die Zahl der O<sub>3</sub> + H-Primärreaktionen pro cm<sup>2</sup> und sec in der Größenordnung 10<sup>12</sup> liegt, wenn man den gesamten Spektralbereich berücksichtigt (ohne Kaskaden-Strahlung, bei welcher der Übergang vom angeregten in den Grundzustand nicht in einem, son-

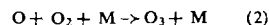
[\*] Reaktion (14) dürfte in gewissen Bereichen wesentlich zur NO<sub>2</sub>-Bildung beitragen, soll hier aber vernachlässigt werden.

[39] C. Y. Johnson, E. B. Meadows u. J. C. Holmes, IGY (International Geophysical Year) Rocket Report Series No. 1, 30. Juli 1958, S. 120.

[40] J. W. Chamberlain u. C. A. Smith, J. geophys. Res. 64, 611 (1959).

dern in mehreren Schritten geschieht). Die Gesamtzahl der O<sub>3</sub> + H-Primärakte sollte wenigstens um einen Faktor 2 größer sein, da die Emission nach allen Richtungen erfolgt.

Das O<sub>3</sub> muß durch die Reaktion



erzeugt werden. Hieran schließen sich die Folgereaktionen (12) und (13) an; das H-Atom wird durch Reaktion (18) regeneriert. Die mittlere Geschwindigkeit der O<sub>3</sub>-Bildung nach Gleichung (2) kann für 90 km Höhe und eine Partikelkonzentration [M] von 10<sup>14</sup> folgendermaßen berechnet werden:

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = k_2 [\text{O}][\text{O}_2][\text{M}]H$$

Mit

$$k_2 = 4 \cdot 10^{-34} \text{ cm}^6 \text{ Partikel}^{-2} \text{ sec}^{-1}$$

$$[\text{O}] = 3 \cdot 10^{12} \text{ (ungefähre O-Atomkonzentration pro cm}^3\text{)}$$

$$[\text{O}_2] = 2 \cdot 10^{13} \text{ (ungefähre O}_2\text{-Molekülkonzentration pro cm}^3\text{)}$$

$$[\text{M}] = 10^{14} \text{ (ungefähre Stoßpartner-Partikelkonzentration pro cm}^3\text{)}$$

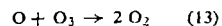
$$H = 10^6 \text{ (ungefähres Höhenäquivalent)}$$

ergibt sich

$$\frac{d[\text{O}_3]}{dt} = 4 \cdot 10^{34} \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot 2 \cdot 10^{13} \cdot 10^{14} \cdot 10^6$$

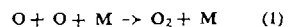
$$= 2,4 \cdot 10^{12} \text{ O}_3\text{-Moleküle/cm}^2\text{·sec}$$

Folglich läßt sich die OH-Emission nur dann erklären, wenn praktisch das gesamte erzeugte Ozon mit H-Atomen reagiert (Reaktion 12). Die Reaktion



kann nicht über Reaktion (12) dominieren, denn in diesem Falle wäre die Menge an erzeugten OH\*-Radikalen im Vergleich zu der beobachteten Emission von OH-Banden zu klein.

Analog dem für die Bildung von O<sub>3</sub> angegebenen Näherungswert läßt sich die Geschwindigkeit der O<sub>2</sub>-Rekombination abschätzen:



$$\frac{d[\text{O}_2]}{dt} = k_1 [\text{O}]^2 [\text{M}] H, \quad \text{mit } k_1 = 3 \cdot 10^{-33}$$

$$= 3 \cdot 10^{-33} \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot 3 \cdot 10^{12} \cdot 10^{14} \cdot 10^6$$

$$= 2,7 \cdot 10^{12} \text{ O}_2\text{-Moleküle/cm}^2 \text{ sec}$$

Das bedeutet, daß durch einfache O-Atom-Rekombination die gleiche Menge O-Atome wie durch Ozon-Bildung verbraucht wird. (Man beachte: zwei O-Atome werden durch Rekombination verbraucht und zwei durch Ozon-Bildung, wenn man die Folgereaktion (18) berücksichtigt).

Man darf also schließen, daß die Sauerstoff-Atome durch direkte Dreierstoß-Rekombination (Reaktion 1) und in gleicher Menge durch Ozon-Bildung (Reaktion 2) verbraucht werden. Der größte Teil des gebildeten Ozons reagiert offenbar mit H-Atomen und verursacht die OH-Emission, und das OH-Radikal reagiert mit einem zweiten O-Atom unter Freisetzung des H-Atoms. Diese Reaktionsfolge steht im Gegensatz zu dem Reaktionsablauf, den man normalerweise erwarten sollte, näm-

lich daß das Ozon zum größten Teil mit einem O-Atom abreagiert. Nimmt man an, daß die beiden Reaktionen (12) und (13) Ozon mit gleicher Geschwindigkeit verbrauchen, so läßt sich für die Konzentration der H-Atome ein bestimmter Mindestwert angeben, denn es ist

$$\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{13} = \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{12}$$

mit

$$\left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{13} = k_{13} [O] [O_3]$$

und

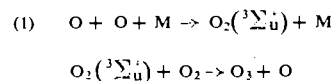
$$= \left(\frac{d[O_3]}{dt}\right)_{12} = k_{12} [H] [O_3]$$

Unter den in der oberen Atmosphäre herrschenden Bedingungen ergibt sich die Mindestkonzentration der H-Atome mit  $k_{13} = 5 \cdot 10^{-15}$ ,  $k_{12} = 10^{-11}$  und  $[O] = 3 \cdot 10^{12}$  Partikel/cm<sup>3</sup> zu

$$[H] = \frac{[O] k_{13}}{k_{12}} = \frac{3 \cdot 10^{12} \cdot 5 \cdot 10^{-15}}{10^{-11}} = 1,5 \cdot 10^9 \text{ Partikel/cm}^3$$

Es ist anzunehmen, daß das Verhältnis  $[H]/[O]$  mit zunehmender Höhe steigt und daß infolgedessen in größerer Höhe das gebildete Ozon hauptsächlich durch Reaktion mit H-Atomen verbraucht wird.

Als weitere Ozon-Quelle in der oberen Atmosphäre kommt die Reaktionsfolge



in Frage. Diese Reaktion soll später besprochen werden.

## Ionenreaktionen

Die Menge an primär gebildeten Ionenpaaren und folglich auch die Ausbeute an Produkten, die durch Ionenreaktionen gebildet werden, sind klein im Vergleich zur Gesamtzahl der durch die Sonnenstrahlung gebildeten ungeladenen Dissoziationsprodukte. Nur im Falle des Stickstoffs werden vielleicht mehr Stickstoff-Verbindungen und Stickstoff-Atome durch Ionenreaktionen erzeugt als durch direkte Photodissoziation. Stickstoff ist für die Sonnenstrahlung bis etwa 800 Å weitgehend durchlässig. 800 Å entspricht einer Energie von 15,5 eV, und da dies ungefähr das Ionisationspotential des Stickstoffs ist, wird Stickstoff offenbar durch Strahlung mit  $\lambda < 800 \text{ Å}$  hauptsächlich in  $N_2^+ + e^-$  dissoziiert [41]. In der älteren Literatur findet man häufig die irrige Angabe, daß  $N_2^+$  mit  $e^-$  (oder negativen Ionen) reagiert und daß das  $N_2$  in der oberen Atmosphäre auf diesem Wege in zwei N-Atome dissoziiert wird. Da aber die Ionen- und Elektronenkonzentration in den verschiedenen Schichten der oberen Atmosphäre um mehrere

[41] G. L. Weissler, in S. Flügge: Handbuch der Physik, Bd. 21, Springer, Berlin 1956.

Zehnerpotenzen kleiner ist als die Konzentration ungeladener Teilchen, ist es wahrscheinlicher, daß die Ionen mit Neutralteilchen reagieren, nämlich in Form von Ladungsübertragungen oder Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen.

Die Reaktionen (21) bis (24) sind Beispiele für solche Ladungsübertragungen (Tabelle 3), bei denen ein positives Ion mit höherem Ionisierungspotential und ein Neutralteilchen mit kleinerem Ionisierungspotential in der Weise miteinander reagieren, daß das Neutralteilchen ein Elektron an das Ion überträgt (so daß dieses neutral wird) und dadurch selbst ein positives Ion wird. Offenbar ist die Zahl der möglichen Ladungsübertragungsreaktionen, die in der oberen Atmosphäre eintreten können, sehr groß; in Tabelle 3 sind nur die wichtigsten zusammengestellt.

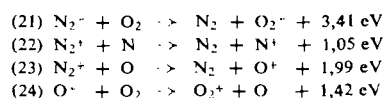


Tabelle 3. Ionenreaktionen. Reine Ladungsübertragungen (Beispiele)

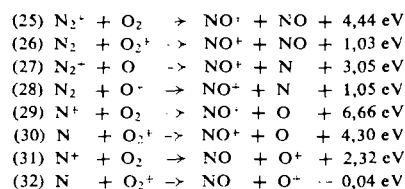


Tabelle 4. Ionenreaktionen. Ion-Neutralteilchen-Reaktionen

In Tabelle 4 ist eine Reihe von Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen zusammengestellt, bei denen ein Molekül-Ion oder ein Atom-Ion mit einem Sauerstoff-Molekül oder -Atom reagiert oder umgekehrt. Leider sind die relativen Geschwindigkeiten dieser Reaktionen noch nicht bekannt. Da jedoch alle aufgeführten Reaktionen (21 bis 32) exotherm sind, darf man erwarten, daß sie nebeneinander ablaufen, allerdings mit verschiedenen Geschwindigkeiten. Als Endprodukte aller Reaktionen im  $N_2 - O_2$ -System, an denen ein positives Ion teilnimmt, treten  $NO^+$  und  $NO$ ,  $O$  oder  $N$  auf, je nachdem, welche Teilchen an der Reaktion beteiligt waren. Läuft primär Reaktion (31) oder (32) ab, so kann das entstandene  $O^+$  mit  $N_2$  zu  $NO^+ + N$  reagieren (Reaktion 28). Das  $NO^+$ -Ion scheint gegen jede chemische Reaktion stabil zu

N	14,51	O <sub>3</sub>	12,80
O	13,57	H <sub>2</sub>	15,42
H	13,54	OH	13,5
Na	5,09	CO <sub>2</sub>	13,84
N <sub>2</sub>	15,56	CO	13,98
O <sub>2</sub>	12,15	CH <sub>4</sub>	13,04
NO	9,25 ± 0,2	Xe	12,08
N <sub>2</sub> O	11,2 ± 0,5		

Tabelle 5. Ionisationspotentiale (in eV)

sein. Es reagiert jedoch mit einem Elektron oder einem negativen Ion und kann durch diese Prozesse, je nach den Bedingungen, dissoziieren. Wenn das  $NO$  bei einem solchen Prozeß nicht dissoziiert (zum Beispiel bei der Reaktion  $NO^+ + NO_2^- \rightarrow NO + NO + O$ ), so kann es durch Ladungsübertragung oder Photoionisation erneut

ionisiert oder durch Reaktion mit einem Stickstoff-Atom verbraucht werden [\*].

Tabelle 5 enthält die Ionisierungspotentiale, die bei unseren Überlegungen eine Rolle spielen. Wie man sieht, ist das NO durch die Tatsache ausgezeichnet, daß es im System  $N_2-O_2$  das kleinste Ionisierungspotential besitzt.

Würden alle exothermen Ionenreaktionen mit einer hohen Geschwindigkeitskonstante von etwa  $10^9$  ablaufen, wie man dies aus theoretischen Überlegungen und aus unseren begrenzten experimentellen Kenntnissen zu schließen geneigt sein könnte, dann sollte man in der oberen Atmosphäre außer den  $NO^+$ -Ionen keine anderen positiven Ionen in nennenswerter Konzentration finden. Während der Nacht sollten sämtliche anderen Ionen genügend Zeit zur Weiterreaktion und damit zum Verschwinden haben. Tatsächlich ist dies aber nicht der Fall, wie Messungen mit Ionenspektrometern in der oberen Atmosphäre zeigen.

Man kann aus solchen Raketenversuchen, bei denen positive und negative Ionen direkt gemessen wurden, wichtige Schlüsse ziehen. Wie Abb. 2 zeigt, befinden sich

als 1 % vorhanden sein können, muß ihre Lebensdauer kleiner als 1 sec sein.  $N_2^+$  verschwindet also selbst in 200 km Höhe sehr schnell; wahrscheinlich reagiert es bei Stößen mit einem Wirkungsquerschnitt, der größer als der normale gaskinetische Wirkungsquerschnitt ist. Andererseits ist die Existenz von  $O_2^+$ - und  $O^+$ -Ionen in relativ hoher Konzentration recht überraschend. Man muß daraus schließen, daß einige exotherme Ladungsübertragungen und Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen, nämlich die Reaktionen (24), (26) und (28), relativ langsam verlaufen. Wie man aus den Abb. 2 und 3 erkennt, werden die  $O_2^+$ - und  $O^+$ -Ionen auch während der Nacht nicht verbraucht, so daß die Aktivierungsenergie für die Reaktionen (24), (26) und (28) wenigstens einige kcal betragen muß. Die Reaktionen (30) und (32) sollen außer Betracht bleiben, da nicht bekannt ist, ob N-Atome während der Nacht in nennenswerter Konzentration existieren.

Besonders zuverlässige Schlüsse bezüglich der  $O_2^+$ - und  $O^+$ -Ionen lassen sich aus den bei nächtlichen Raketenflügen gewonnenen Daten ziehen. (Am Tage mögen durch die Sonnenstrahlung Effekte verursacht werden,

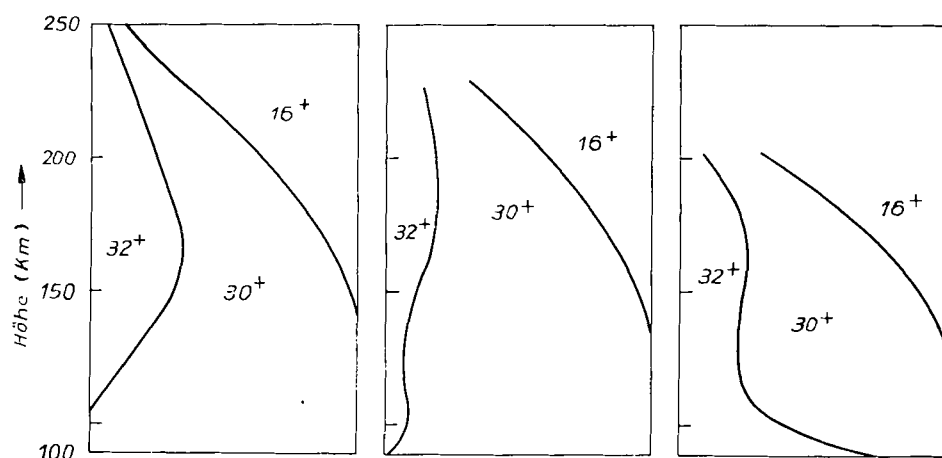


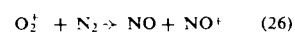
Abb. 2. Verteilung positiver Ionen über Fort Churchill, Canada. Rakete: Aerobee - HI. Links: 20. November 1956, Nacht, Mitte: 21. Februar 1958, Nacht. Rechts: 23. März 1958, Tag. Die Zahlen in den Feldern sind die Massenzahlen der Ionen. (Wir danken Dr. C. Y. Johnson und Dr. J. Holmes, Naval Research Laboratory, für die freundliche Überlassung der Abbildungen 2 und 3 zur Auswertung)

am Tage in einer Höhe von 100 km nur  $O_2^+$ ,  $O^+$  und  $NO^+$ -Ionen, während  $N_2^+$  oder  $N^+$ -Ionen nicht beobachtet werden konnten. In 200 km Höhe ist die häufigste Ionensorte  $O^+$ , gefolgt von  $NO^+$  und  $O_2^+$ . Da kein  $N_2^+$  oder  $N^+$  beobachtet wurde, werden diese Ionen offenbar durch Ladungsübertragung oder Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen (etwa Reaktion 21 oder 27) sofort verbraucht. Die mittlere Lebensdauer der geladenen Teilchen in der Atmosphäre beträgt am Tage größenordnungsmäßig 100 sec; da  $N_2^+$  und  $N^+$  nur zu weniger

[\*] Versuche von S. Dondes [42] haben gezeigt, daß bei Bestrahlung eines  $N_2-O_2$ -Systems mit ionisierender Strahlung im Druckbereich der Chemosphäre der NO-Partialdruck im Strahlungsgleichgewicht vernachlässigbar ist. Da die gesamte Chemosphäre nur einer Schichtdicke von einigen Zentimetern Luft unter Normalbedingungen entspricht, wird das NO, welches nur einen Bruchteil von  $10^{-5}$  oder weniger ausmacht, offensichtlich zu keinem Zeitpunkt in einer Menge erzeugt, die seinen absorptionspektroskopischen Nachweis gestattet.

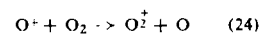
[42] S. Dondes, in M. Zelikoff: The Threshold of Space, Pergamon Press, London-New York-Paris 1957, S. 116.

die vorläufig noch schwer zu übersehen sind.) Die Abb. 2 und 3 zeigen die relativen Konzentrationen der Massenzahlen 16 ( $O^+$ ), 30 ( $NO^+$ ) und 32 ( $O_2^+$ ). Man erkennt sofort, daß das  $O_2^+$  durch Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen oder durch Ladungsübertragung nur langsam verbraucht werden kann. Am Tage ist die relative  $O_2^+$ -Konzentration in 100 km Höhe wesentlich größer als bei Nacht. Aus diesen Ergebnissen läßt sich errechnen, daß die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion

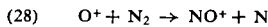


kleiner als  $10^{-14}$  sein muß. Geringe Mengen NO verursachen möglicherweise mit  $O_2^+$  eine Ladungsübertragung; doch kann man dies ohne eine genauere Kenntnis der NO-Konzentration in Höhen zwischen 100 und 150 km nicht für Berechnungen auswerten.

Die  $O^+$ -Ionen können prinzipiell unter Ladungsübertragung



oder in der Ionen-Neutralteilchen-Reaktion



reagieren. Auch hier läßt sich wieder die Beteiligung der Ladungsübertragung mit NO nur schwer abschätzen. Wie die Abb. 2 und 3 zeigen, nimmt die relative  $\text{O}^+$ -Konzentration in der Nacht gegenüber der Tageskonzentration nur geringfügig ab. Dies beweist direkt, daß die Reaktionen (24) und (28) langsam verlaufen. Man nimmt an, daß die O-Atome bis herab zu 100 km in größerer Konzentration vorliegen; aber weder am Tage noch während der Nacht lassen sich in 100 km Höhe  $\text{O}^+$ -Ionen beobachten. Am Tage findet man  $\text{O}^+$ -Ionen bis herab zu etwa 130 km, bei Nacht liegt die untere Grenze bei etwa 145 km. Aus diesen Beobachtungen

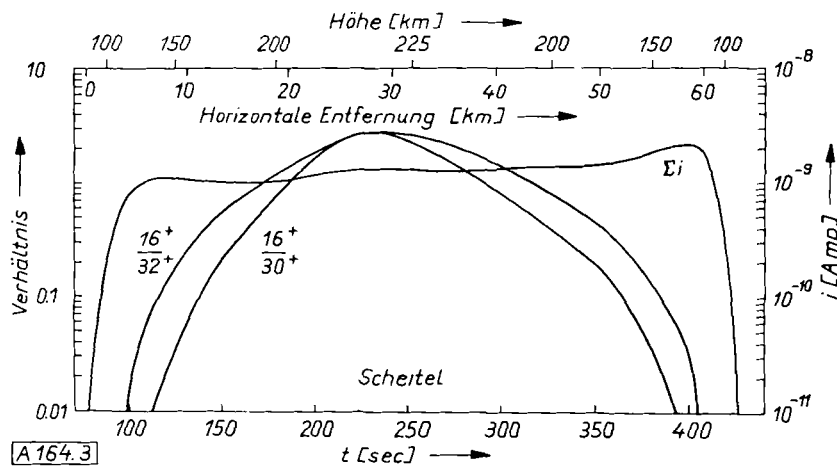


Abb. 3. Verhältnis der positiven Ionen mit Massenzahlen 16, 30 und 32 über Fort Churchill, Canada. Rakete Aerobee-HI, Versuch vom 21. Februar 1958 (vgl. Abb. 2 Mitte).

kann man die oberen Grenzen für die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen (24) und (28) ermitteln. Diese Grenzen differieren um eine Zehnerpotenz, denn in der betrachteten Höhe ist die  $\text{N}_2$ -Konzentration um wenigstens eine Zehnerpotenz größer als die  $\text{O}_2$ -Konzentration. Die obere Grenze für  $k_{24}$  liegt bei etwa  $10^{-12}$ , die für  $k_{28}$  bei etwa  $10^{-13}$ . (Bei diesen Rechnungen wurde angenommen, daß bei Nacht keine nennenswerte Intensität an ionisierender Strahlung aus dem Weltraum in die obere Atmosphäre einfällt.)

Der springende Punkt dieser speziellen Betrachtungen ist der, daß alle Ladungsübertragungen und Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen letzten Endes  $\text{NO}^+$  ergeben sollten. Während der Nacht können jedoch recht wesentliche Mengen an  $\text{O}_2^+$  und  $\text{O}^+$  überleben. Infolgedessen müssen die Ladungsübertragungen und Ionen-Neutralteilchen-Reaktionen, für die man gewöhnlich Geschwindigkeitskonstanten von  $k = 10^{-10}$  oder größer annimmt, in Wahrheit in vielen Fällen um einige Zehnerpotenzen langsamer verlaufen.

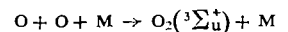
### Reaktionen angeregter Moleküle

Wie man aus Laboratoriumsversuchen weiß, entstehen  $\text{N}_2$  und NO bei Dreierstoß-Rekombinationen weitgehend in elektronisch angeregter Form. Speziell im Falle des NO haben unsere Versuche ergeben, daß die

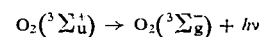
Bildung elektronisch angeregter Moleküle der bei weitem überwiegende Prozeß ist. Die Annahme scheint daher gerechtfertigt, daß auch der durch Dreierstoß-Rekombination gebildete Sauerstoff großenteils in elektronisch angeregten Zuständen entsteht [2]. Wie man aus Laboratoriumsuntersuchungen mit  $\text{O}_{\text{Atom}}-\text{O}_2$ -Gemischen bei 1 Torr weiß, werden die Herzberg-Banden nur sehr schwach emittiert. Etwas intensiver sind die atmosphärischen Sauerstoff-Banden. Die beobachtete Intensität dieser Banden ist um viele Zehnerpotenzen schwächer als die Lichtemission bei der Rekombination von aktivem Stickstoff oder der NO-Bildung unter den gleichen Bedingungen. Dabei ist jedoch zu beachten, daß im Falle des  $\text{N}_2$  und NO elektronisch angeregte Zustände vorliegen, von welchen aus erlaubte Übergänge unter

Lichtemission möglich sind, während im Falle des  $\text{O}_2$  die elektronisch angeregten Moleküle nur verbotene oder stark verbotene Übergänge ausführen können. Infolgedessen können die aktivierten  $\text{O}_2$ -Moleküle vor der Lichtemission deaktiviert werden.

Ein gewisses Anzeichen für diese Tatsache hat man in folgendem zu erblicken: Die Herzberg-Banden in der Strahlung des Nachthimmels sind sehr wahrscheinlich dem Prozeß



und



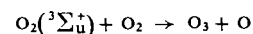
zuzuschreiben. Diese Banden werden aus Höhen mit einem Druck von  $\leq 10^{-3}$  Torr stärker emittiert als bei Laboratoriumsversuchen unter 1 Torr, obwohl die Summe der Rekombinationsprozesse pro  $\text{cm}^2$  im Laboratorium um Größenordnungen größer ist als in der oberen Atmosphäre.

Wir konnten im Laboratorium die Bildung von  $\text{O}_2(^3\Sigma_u^+)$  durch Oberflächenkatalyse stark erhöhen [43], so daß die Beobachtung der Herzberg-Banden möglich war. Die Leuchterscheinungen waren jedoch auf die nächste Umgebung der katalysierenden Oberfläche beschränkt und verschwanden im Abstand von wenigen mm. Die Diffusionszeit betrug für einen Abstand von 2 mm bei [43] G. Mannella u. P. Harteck, J. chem. Physics, im Druck.



einem Druck von 0,1 Torr ungefähr  $10^{-5}$  sec. Innerhalb dieser Zeit können die angeregten  $O_2$ -Moleküle im Durchschnitt nur einige wenige Zusammenstöße mit nicht angeregten  $O_2$ -Molekülen erleiden. Bei dem in der oberen Atmosphäre herrschenden Druck von  $10^{-3}$  Torr ist die Lebensdauer der angeregten Moleküle etwa 100 mal so groß; entsprechend höher ist auch die Wahrscheinlichkeit, daß die angeregten Teilchen vor einer

Desaktivierung Licht emittieren. Wir glauben, daß die angeregten  $O_2(^3\Sigma_u^-)$ -Moleküle durch Reaktion mit  $O_2$  verbraucht werden:



Versuche in dieser Richtung sind in unserem Laboratorium im Gang.

Eingegangen am 2. Mai 1961 (A 164)

Übersetzt von Dr. Günter Koch, Heidelberg

## Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie IV \*

### Mit Sekundär-Reaktionen gekoppelte $\alpha$ -Additionen von Immonium-Ionen und Anionen an Isonitrile

VON DOZ. DR. I. UGI [1]

INSTITUT FÜR ORGANISCHE CHEMIE DER UNIVERSITÄT MÜNCHEN

*Die mit Sekundär-Reaktionen gekoppelte  $\alpha$ -Addition von Immonium-Ionen und Anionen ( $OH^-$ ,  $SeH^-$ ,  $S_2O_3^{2-}$ ,  $N_3^-$ ,  $NCO^-$ ,  $NCS^-$ ,  $R-CO_2^-$ ,  $RO-CO_2^-$ ) an Isonitrile ermöglicht einstufige Synthesen organischer Stickstoff-Verbindungen aus zwei bis fünf Komponenten. Durch Kondensation von Aminen (Ammoniak, prim. und sek. aliphatische und aromatische Amine, Hydrazine) und Aldehyden oder Ketonen mit Isonitrilen und Säuren sind so beispielsweise  $\alpha$ -Amino-carbonsäure-amide, -thioamide, -selenoamide, 1.5-disubstituierte Tetrazole, Hydantoin- und Thiohydantoin-imide,  $\alpha$ -Acylamino-carbonsäure-amide, Oligopeptid-Derivate,  $\beta$ -Lactame, Penicillansäure-Derivate, Urethane, Diacylimide und Hydrazin-Abkömmlinge zugänglich. Die Umsetzungen sind einfach auszuführen und verlaufen unter schonenden Bedingungen. Ausbeuten über 90 % sind nicht selten.*

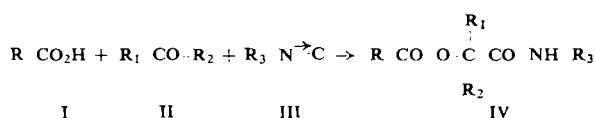
1. Mit Umlagerungen gekoppelte  $\alpha$ -Additionen an Isonitrile
  - 1,1. Passerini-Reaktion
  - 1,2. Reaktion von Isonitrilen mit Diphenylketen und Carbonsäuren
  - 1,3. Bildung von 1.5-disubstituierten Tetrazolen aus Isonitrilen, Carbonyl-Verbindungen und Stickstoffwasserstoffsäure
  - 1,4. Immonium-Ionen und Anionen als  $\alpha$ -Additionspartner von Isonitrilen

2. Synthesen von  $\alpha$ -Aminosäure-Derivaten
  - 2,1.  $\alpha$ -Aminosäure-amide, -thioamide und -selenoamide
  - 2,2. 1.5-Disubstituierte Tetrazole
  - 2,3. Hydantoin-Derivate
  - 2,4. Acylierte  $\alpha$ -Amino-carbonsäure-amide
3. Synthesen von Hydrazin-Derivaten
4. Arbeitsvorschriften

#### 1. Mit Umlagerungen gekoppelte $\alpha$ -Additionen an Isonitrile

##### 1,1. Passerini-Reaktion

In der Umsetzung von Carbonsäuren und Carbonyl-Verbindungen mit Isonitrilen fand Passerini [2] eine elegante und allgemein anwendbare Synthese von  $\alpha$ -Acyloxy-carbonsäure-amiden, IV.



[\*] Die vorangehenden Aufsätze dieser Reihe sind überarbeitet und ergänzt in zwei Bänden im Verlag Chemie, GmbH., Weinheim/Bergstr., erschienen.

Wäre Passerini bereits vor rund vierzig Jahren mit den heutigen Anschauungen über den Ablauf organisch-chemischer Reaktionen vertraut gewesen, hätte er wahr-

[1] Über dieses neue Synthese-Prinzip berichtete der Verfasser von Februar 1960 bis Februar 1961 bei Colloquien folgender Chemischer Institute und Forschungslaboratorien: T. H. Darmstadt; Experimental Station of E. I. du Pont de Nemours & Co. (Wilmington, Delaw.); Harvard Univ. (Cambridge, Mass.); Brookhaven National Laboratories Inc. (Upton, L. I.); Univ. of Illinois (Urbana, Ill.); Abbott Laboratories (North Chicago, Ill.); Purdue Univ. (Lafayette, Ind.); Indiana State Univ. (Bloomington, Ind.); Univ. of Nebraska (Lincoln, Neb.); Calif. Institute of Technology (Pasadena); Univ. of Calif. (Los Angeles); Calif. Research Corp. (Richmond); Shell Development Corp. (Emeryville, Calif.); Farbenfabriken Bayer A. G. (Elberfeld); Univ. Stockholm; Univ. Bonn; Shell Grundlagenforschungs G.m.b.H. (Birlinghoven); B.A.S.F. (Ludwigshafen); Farbenfabriken Bayer A.G. (Leverkusen); Univ. Marburg (chronologisch geordnet).

[2] M. Passerini, Gazz. chim. ital. 61, 964 (1931) u. vorangehende Mitteilungen.