

XVIII. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie

Montreal (Kanada), August 1961

Aus den Vorträgen:

A. Physikalische Chemie

1. Struktur und Reaktivität kleiner Moleküle

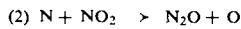
Reaktionen von Stickstoff-Atomen mit O₂, NO und NO₂

M. A. Glyne und B. A. Thrush, Cambridge (England)

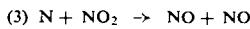
Reaktionen von aktivem Stickstoff (N-Atomen) mit NO, NO₂ und O₂ wurden bei Temperaturen bis 750 °K untersucht. Die Reaktionen von N-Atomen mit NO und NO₂ sind bereits bei Zimmertemperatur extrem schnell. Während jedoch die erste Reaktion stöchiometrisch nach



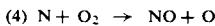
verläuft, handelt es sich bei der zweiten um eine komplizierte Reaktionsfolge, bei der der erste Primärprozeß



etwa viermal so schnell erfolgt wie der zweite Primärprozeß



Die Reaktion mit O₂ wurde zwischen 412 und 755 °K untersucht. Die Primärreaktion



besitzt eine Aktivierungsenergie von 7,1 kcal/Mol. Bei höheren Temperaturen und höheren Sauerstoff-Konzentrationen laufen (1) und (4) als echte Konkurrenzreaktionen nebeneinander ab. Man findet unter diesen Bedingungen

$$k_4/k_1 \dots [NO]/[O_2] = 0,28 \cdot e^{-6900/RT}$$

und damit

$$k_1 = 3 \cdot 10^{13} \cdot e^{-200/RT} \text{ cm}^3/\text{Mol} \cdot \text{sec}$$

Diese Beziehungen lassen sich direkt auf die Chemie der oberen Atmosphäre anwenden; danach soll dort die NO-Konzentration ausschließlich durch die Reaktionen photochemisch erzeugter N-Atome nach (1) und (4) bestimmt sein.

Übertragung der Schwingungsenergie von angeregten Cyclopentanon-Molekülen

R. Srinivasan, Rochester (USA)

Die Belichtung ($\lambda = 3130 \text{ \AA}$) von Cyclopentanon in der Gasphase führt zu CO + Äthylen, CO + Cyclopropan und zu 4-Pentenal. Als Nebenprodukt entsteht durch photochemische Zersetzung des 4-Pentenals Acrolein (· Äthylen). Da die Zersetzungsgeschwindigkeit des Cyclopentanons von der O₂-Konzentration unabhängig ist, wird auf die ausschließliche Beteiligung des ersten angeregten Singulettzustands an der Reaktion geschlossen. Durch Variation des (inerten) Fremdgasdruckes von 0 bis 400 Torr bei einem Anfangs-Cyclopentanondruck von 11 Torr und Bestimmung der Produktausbeuten konnte gezeigt werden, daß die Zersetzungsgeschwindigkeit des Ketons etwa 100 bis 1000mal kleiner ist als die Geschwindigkeit, mit der die Schwingungsenergie des Moleküls im ersten angeregten Singulettzustand abgeführt wird.

Stoßübertragung von Elektronenanregungsenergie

D. S. Weir, N. Ichikawa, J. S. Michael, N. Padnes, C. S. Parmenter und W. A. Noyes jr., Rochester (USA)

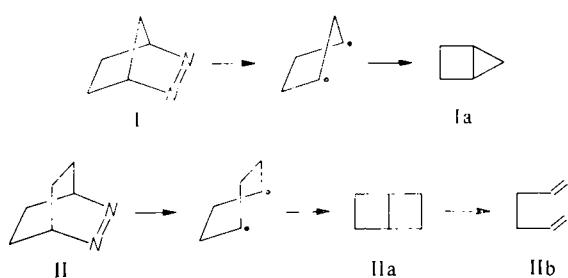
Vortr. untersuchten die durch 3-Pentanon, 2-Hexanon, Benzol und Acetaldehyd sensibilisierte Fluoreszenz und Phosphoreszenz des Diacetyl. Bestrahlte man eine 3-Pentanon-Diacetyl-Mischung mit Licht, welches fast ausschließlich vom 3-Pentanon absorbiert wurde, so beobachtete man eine starke Diacetylphosphoreszenz, deren Quantenausbeute von den Partialdrucken der Gase abhängig ist. Da mit steigender Phosphoreszenzquantenausbeute die photochemische Zersetzung des 3-Pentanons vermindert wird, kann man auf eine Energieübertragung durch Stoß 2. Art schließen. Auch in 2-Hexanon-Diacetyl-Mischungen beobachtete man die Diacetyl-Phosphoreszenz, jedoch war die Quantenausbeute etwa 20mal kleiner als im Falle des 3-Pentanons. Da aber bei Abwesenheit von Diacetyl das 2-Hexanon im Licht nur zu einem sehr geringen Prozentsatz in Radikale dissoziert, nimmt man an, daß die Mehrzahl der triplett-angeregten Moleküle strahlungslos in den Singulett-Grundzustand übergeht.

In Benzol-Diacetyl-Mischungen durchläuft die Lumineszenzquantenausbeute mit steigenden Partialdrucken ein Maximum. Hier ist eine Energieübertragung vom 1. angeregten Singulettzustand des Benzols zum Diacetyl wahrscheinlich. Acetaldehyd ist ein sehr effektiver Sensibilisator der Diacetyl-Phosphoreszenz, doch treten bei diesem Prozeß Wellenlängenabhängigkeit auf, die bisher nicht gedeutet werden konnten.

Zerfall bicyclischer Azo-Verbindungen

S. G. Cohen, R. Zand und C. Steel, Waltham, Mass. (USA)

Die thermische Zersetzung von 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.1]hepten-(2) (I) und 2,3-Diaza-bicyclo[2.2.2]octen-(2) (II) verläuft in der Gasphase unabhängig von der Gegenwart von Fremdgasen (Isooctan oder Toluol), vom Partialdruck der Gase und der Wandoberfläche als monomolekulare Reaktion:



Die thermische Zersetzung von I zwischen 132 und 181 °C ($k_I = 7,2 \cdot 10^{14} \cdot e^{-37800/RT} \text{ sec}^{-1}$; $\Delta S_A = 8,7 \text{ cal/Grad}$) führt zum Bicyclopentan Ia, diejenige von II zwischen 200 und 259 °C ($k_{II} = 2,0 \cdot 10^{15} \cdot e^{-44600/RT} \text{ sec}^{-1}$; $\Delta S_A = 15,5 \text{ cal/Grad}$) zunächst zum Bicyclohexan IIa, welches bei 230 °C in Hexadien-(1,5) (IIb) übergeht.