

## Das chemische Verhalten von aktivem Stickstoff

Von G. R. Brown und C. A. Winkler<sup>[\*]</sup>

*Aktiver Stickstoff entsteht durch elektrische Entladung in strömendem Stickstoff und gibt sich durch das charakteristische gelbe Nachleuchten zu erkennen. Zum quantitativen Nachweis eignet sich z. B. die Umsetzung mit Stickstoffoxid („Gasphasen-Titration“). Der aktive Stickstoff setzt sich mit zahlreichen Elementen sowie anorganischen und organischen Verbindungen um. Seine wichtigsten Reaktionen sind auf Stickstoffatome zurückzuführen; daneben sind aber auch elektronisch angeregte Moleküle beteiligt.*

### 1. Einleitung

1865 berichtete *Morren* erstmalig über das gelbe Nachleuchten im Gefolge einer elektrischen Entladung in molekularem Stickstoff<sup>[1]</sup>. *Lewis* bestätigte später die verhältnismäßig lange Lebensdauer der Erscheinung und ordnete das Emissions-Bandenspektrum dem molekularen Stickstoff zu<sup>[2–4]</sup>. *Strutt* wies 1911 bis 1913 eine auffällige chemische Reaktivität des leuchtenden Gases nach, das er folglich als „aktiven Stickstoff“ bezeichnete<sup>[5–8]</sup>. Er erkannte, daß viele seiner Eigenschaften der Gegenwart von Stickstoffatomen zugeschrieben werden können. Seit jener Zeit ist die chemische Aktivität allerdings auch auf andere Spezies, wie ionisierte und elektronisch oder schwingungsangeregte N<sub>2</sub>-Moleküle, zurückgeführt worden. Eine Entscheidung zwischen diesen Auffassungen steht noch aus. Zunächst war sie durch die Unsicherheit erschwert, mit der die experimentelle Bestimmung der Dissoziationsenergie des molekularen (elektronisch nicht angeregten) Stickstoffs behaftet war; es wird auch weiterhin schwierig sein zu entscheiden,

welche Spezies die Eigenschaften des aktiven Stickstoffs bewirken, da derartige Systeme wesentlich empfindlicher gegenüber experimentellen Faktoren sind als zunächst angenommen worden war.

Eine sorgfältige Zusammenfassung der Literatur über aktiven Stickstoff bis 1945 stammt von *Mitra*<sup>[9]</sup>. Aufgrund des vorhandenen Materials nahm er an, die chemische Reaktivität des aktiven Stickstoffs müsse dem N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ion zugeschrieben werden, doch erkannte er später selbst, daß diese seine Annahme nicht mit allen experimentellen Tatsachen in Einklang steht<sup>[10]</sup>. *Evans*, *Freeman* und *Winkler* schlugen einen Mechanismus zur Deutung der wesentlichen Beobachtungen vor<sup>[11]</sup>. Die seinerzeit vorliegenden Daten ließen vermuten, daß die Lebensdauer *elektronisch* angeregter molekularer Spezies so kurz ist, daß sie nicht als wesentliche Reaktionsteilnehmer in Betracht kommen können. Es wurde daher gefolgert, daß zwar die Stickstoffatome die wichtigsten Reaktionsträger im gelben (Lewis-Rayleigh-)Nachleuchten sind, daß daneben jedoch *schwingungs*-angeregte Moleküle im Grundzustand N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) für alle die Reaktionen verantwortlich sind, an denen Stickstoffatome anscheinend keinen Anteil haben<sup>[12, 12a, 12b]</sup>. Neuere Daten über

[\*] G. R. Brown und C. A. Winkler  
McGill University, Montreal (Canada)

[1] M. A. Morren, Ann. Chem. Physik 4, 293 (1865).

[2] E. P. Lewis, Ann. Physik [4] 2, 459 (1900).

[3] E. P. Lewis, Astrophysic. J. 12, 8 (1900).

[4] E. P. Lewis, Physic. Rev. 18, 125 (1904).

[5] R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 85, 219 (1911).

[6] R. J. Strutt u. A. Fowler, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 86, 105 (1912).

[7] R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 86, 56 (1912).

[8] R. J. Strutt, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 88, 539 (1913).

[9] S. K. Mitra: Active Nitrogen – A New Theory. Association for the Cultivation of Science, Calcutta 1945.

[10] S. K. Mitra, Physic. Rev. 90, 516 (1953).

[11] H. G. V. Evans, G. R. Freeman u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 34, 1271 (1956).

[12] H. G. V. Evans u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 34, 1217 (1956).

[12a] D. E. Shemansky u. N. P. Carleton, J. chem. Physics 51, 682 (1969).

[12b] A. L. Broadfoot u. S. P. Maran, J. chem. Physics 51, 678 (1969).

die Lebensdauer elektronisch angeregter Stickstoffmoleküle lassen allerdings erkennen, daß deren Teilnahme doch bedeutsam sein könnte.

In weiteren Arbeiten<sup>[13-17]</sup> sind die hauptsächlichen spektroskopischen und chemischen Eigenschaften von aktivem Stickstoff erneut erörtert worden. Die vorliegende Diskussion stützt sich daher vor allem auf die Ergebnisse der letzten Jahre. Der Aufsatz beschränkt sich ferner auf Reaktionen ungeladener Stickstoffteilchen im Bereich des Lewis-Rayleigh-Nachleuchtens. Die kurzlebigeren Stickstoff-Leuchterscheinungen und die Reaktionen geladener Stickstoffatome und -moleküle werden nicht berücksichtigt.

## 2. Experimentelle Methoden

Die meisten Untersuchungen über die Reaktionen von aktivem Stickstoff sind in konventionellen Strömungsapparaturen für raschen Durchfluß ( $p < 10$  Torr) der schematisch in Abbildung 1 gezeigten Art durchgeführt worden. Über die in solchen Systemen anwendbaren Methoden und ihre Grenzen liegen umfangreiche Untersuchungen vor<sup>[18-20]</sup>. Im allgemeinen wird der aktive Stickstoff mit Mikrowellen oder durch eine Gleichstrom-Kondensatorentladung erzeugt; daneben sind auch andere Verfahren, z.B. Stoßwellen-

und Vakuum-UV-Photolyse, mit wechselndem Erfolg eingesetzt worden<sup>[17]</sup>. Es ist auch vorgeschlagen worden<sup>[20a, 20b]</sup>, Reaktionen von N-Atomen durch  $\gamma$ -Radiolyse der Lösungen eines Reaktionspartners in flüssigem Stickstoff zu studieren.

Als Maß für die Konzentration an aktivem Stickstoff wird im allgemeinen die Konzentration an atomarem Stickstoff angesehen, die mit physikalischen oder chemischen Methoden abgeschätzt werden kann. Methoden wie ESR- und Massenspektrometrie sowie Photometrie haben dabei den Vorteil geringer Beeinflussung des Untersuchungssystems, liefern allerdings meistens keine Absolutwerte für  $[N]$ . Die Meßapparaturen werden gewöhnlich mit einer chemischen Reaktion geeicht, z.B. der Gasphasen-, „Titration“ mit NO (s. Abschnitt 4.2.1)<sup>[15, 17]</sup>. Die Methode beruht auf der hohen Geschwindigkeit der NO/N-Reaktion im Verein mit Farbumschlägen am Äquivalenzpunkt.

Es ist auch vorgeschlagen worden, die N-Atomkonzentration aus der Maximalausbeute an HCN bei der Reaktion von aktivem N mit  $C_2H_4$  und einigen anderen Kohlenwasserstoffen zu ermitteln<sup>[21-28]</sup>. Die NO-, „Titration“ liefert jedoch normalerweise erheblich höhere  $[N]$ -Werte als sie über die maximale HCN-Ausbeute erhalten werden, d.h. NO-Wert/HCN-Wert  $> 1$ <sup>[29-31]</sup>. Die Diskrepanz geht wahrscheinlich auf Komplikationen bei den Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen zurück<sup>[15, 32, 33]</sup>.

Nach einer neueren Mitteilung soll die maximale HCN-Ausbeute unter gewissen Bedingungen größer sein können als die verbrauchte NO-Menge (NO-Wert/HCN-Wert  $< 1$ ), doch konnte die Erscheinung jetzt auf Rückdiffusion zurückgeführt werden<sup>[17, 34]</sup>. An einem als „giftfrei“ anzusehenden System hat sich nämlich gezeigt, daß die Rückdiffusion von Reaktanden oder Produkten in die Entladungszone selbst im Verhältnis von 1 Teil zu  $5 \cdot 10^6$  Teilen  $N_2$  die Bildung von N-Atomen verdreifachen kann. Die Probleme der Konzentrationsbestimmung des aktiven Stickstoffs sind an anderer Stelle eingehend diskutiert worden<sup>[15, 17]</sup>.

[20a] T. Oka u. S. Sato, Bull. chem. Soc. Japan 42, 582 (1969).

[20b] T. Oka, Y. Suda u. S. Sato, Bull. chem. Soc. Japan 42, 3083 (1969).

[21] R. Kelly u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 37, 62 (1959).

[22] W. E. Jones u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 42, 1948 (1964).

[23] J. Versteeg u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 31, 1 (1953).

[24] W. Forst, H. G. V. Evans u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 61, 320 (1957).

[25] D. M. Wiles u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 35, 1298 (1957).

[26] R. A. Back, W. Dutton u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 37, 2059 (1959).

[27] H. B. Dunford, H. G. V. Evans u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 34, 1074 (1956).

[28] W. Forst u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 60, 1424 (1956).

[29] G. J. Verbeke u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 64, 319 (1960).

[30] A. N. Wright, R. L. Nelson u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 40, 1082 (1962).

[31] J. T. Herron, J. chem. Physics 33, 1273 (1960).

[32] D. R. Safrany u. W. Jaster, J. phys. Chem. 72, 518 (1968).

[33] J. T. Herron, J. phys. Chem. 69, 2736 (1965).

[34] B. T. Yo u. C. A. Winkler, persönliche Mitteilung.

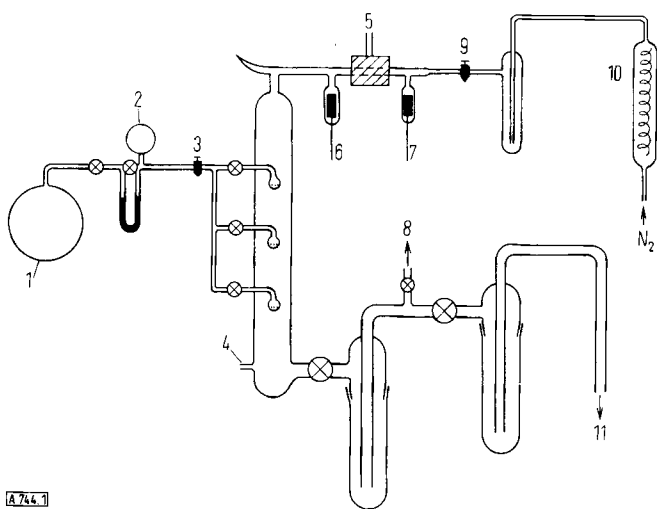


Abb. 1. Apparatur zur Erzeugung und Untersuchung von aktivem Stickstoff. 1: Vorrat; 2: kalibriertes Gefäß; 3, 9: Strömungsdrossel; 4: Druckmessung; 5: Mikrowellensender; 6, 7: Kondensator; 8: Analyse; 10: Kupfer-Ofen; 11: Vakuum.

[13] K. R. Jennings u. J. W. Linnett, Quart. Rev. (chem. Soc., London) 12, 116 (1958).

[14] G. G. Mannella, Chem. Reviews 63, 1 (1963).

[15] B. Brocklehurst u. K. R. Jennings, Progr. Reaction Kinetics 4, 1 (1967).

[16] O. K. Fomin, Usp. Chim. 36, 1701 (1967); Russ. chem. Reviews (engl. Übersetzung) 36, 725 (1967).

[17] A. N. Wright u. C. A. Winkler: Active Nitrogen. Academic Press, New York 1967.

[18] F. Kaufman, Progr. Reaction Kinetics 1, 1 (1961).

[19] B. A. Thrush, Science 156, 470 (1967).

[20] M. Venugopalan u. R. A. Jones: Chemistry of Dissociated Water Vapor and Related Systems. Interscience, New York 1968.

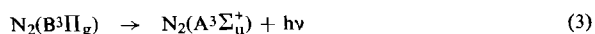
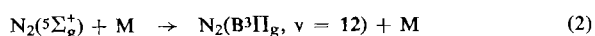
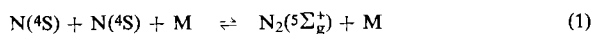
### 3. Das Stickstoff-Nachleuchten

Das Lewis-Rayleigh-Nachleuchten besteht überwiegend aus gewissen Banden des ersten positiven<sup>[\*]</sup> Systems ( $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ ) und aus einigen „Y“-Banden ( $B^3\Sigma_u^- \rightarrow B^3\Pi_g$ ). Trotz vieler Mühe ist die Entstehungsweise des Nachleuchtens – u. a. wegen widersprüchlicher experimenteller Ergebnisse – noch nicht völlig aufgeklärt (ältere Theorien s. [14, 17]).

Allgemeine Übereinstimmung scheint darüber zu herrschen, daß die Intensität der ersten positiven Banden von zweiter Ordnung bezüglich [N] ist, doch läßt sich der Einfluß des Gesamtdruckes schon weniger gut verstehen [35–38]. „Drucksprung“-Experimente zeigten, daß bei ca. 0.04 Torr die Intensität druckabhängig ist [39, 39a, 39b]. Nach neueren Versuchen scheint aber die Intensität bei höheren Drücken unabhängig vom Druck zu sein, jedenfalls im Bereich von 1–10 Torr [35, 36, 38]. Mit steigendem Druck scheint zudem die Abhängigkeit der Intensität von der Konzentration [M] an Dritstoffen von der ersten zur nullten Ordnung zu wechseln [39]. *Gross* benutzte ein Stoßwellenrohr mit Glimmentladung zur Untersuchung der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Intensität (I) im Bereich von 300 bis 2400 °K und 0.25 bis 1.5 Torr [36]. Er fand

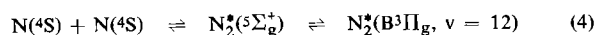
$$I = 0.60 \cdot 10^{-17} (T/300)^{-0.9} [N]^2 \text{ Photonen cm}^{-3} \text{ s}^{-1}$$

Nach *Berkowitz*, *Chupka* und *Kistiakowsky* [40] entsteht das Nachleuchten durch



Der  $N_2(B^3\Pi_g)$ -Zustand wird nach diesen Autoren durch Prädissoziation in einem stoßinduzierten strahlungslosen Übergang aus dem ( $^5\Sigma_g^+$ )-Zustand besetzt.

*Benson* vermutet, daß die Träger der ersten positiven Emission in der Primärreaktion



gebildet werden [41]. Unter der Annahme, daß der „gekreuzte“ Übergang eine Wahrscheinlichkeit zwi-

[\*] + oder – als rechter oberer Index kennzeichnet das Symmetrieverhalten gegenüber Spiegelung an einer Ebene durch die Symmetrieachse des Moleküls, vgl.: Symbole, Einheiten und Nomenklatur in der Physik. Vieweg, Braunschweig 1965, S. 10.

[35] *R. J. McNeal*, *Bull. Amer. phys. Soc.* 12, 542 (1967).

[36] *R. W. F. Gross*, *J. chem. Physics* 48, 1302 (1968).

[37] *K. D. Bayes* u. *G. B. Kistiakowsky*, *J. chem. Physics* 32, 992 (1960).

[38] *I. M. Campbell* u. *B. A. Thrush*, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 296, 201 (1967).

[39] *W. Brennan* u. *E. C. Shane*, *Chem. Physics Letters* 2, 143 (1968).

[39a] *E. C. Shane* u. *W. Brennan*, *Chem. Physics Letters* 4, 31 (1969).

[39b] *N. Jonathan* u. *R. Petty*, *J. chem. Physics* 50, 3804 (1969).

[40] *J. Berkowitz*, *W. A. Chupka* u. *G. B. Kistiakowsky*, *J. chem. Physics* 25, 457 (1956).

[41] *S. W. Benson*, *J. chem. Physics* 48, 1765 (1968).

schen  $10^{-1}$  und  $10^{-2}$  hat, stellt sich ein Gleichgewicht zwischen freien  $N(^4S)$ -Atomen und rotations-, heißen“ Molekülen im zwölften Schwingungsniveau des B-Zustandes ein. Ein drittes Teilchen ist nicht erforderlich. Die schwingungs-, heißen“ Moleküle im B-Zustand können unter Strahlung in den  $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand übergehen oder in einen irgendwie gearteten Rotations-, Vibrations- oder elektronischen Relaxationsprozeß eintreten. Wenn die Intensität unabhängig vom Druck sein soll, müssen die Relaxationsprozesse nach *Benson* aus kinetischen Gründen sehr viel schneller sein als die Strahlungsprozesse. Die Rotationsrelaxation darf als schnell angesehen werden, besonders bei Drücken  $\geq 1$  Torr [42]. Die Vibrationsrelaxation würde schrittweise ablaufen und verhältnismäßig unwirksam sein [43–45]. Andererseits deuten neuere Untersuchungen auf eine schnelle Löschung der Elektronenenergie der B-Zustände durch (elektronisch) nicht angeregte  $N_2$ -Moleküle ( $k = 6.2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) [39, 46–48]. Die Wirksamkeit mehrerer Gase beim Löschen von  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  und  $N_2(B^3\Pi_g)$  bestimmten *Young* et al. [46a]. Auch der Stern-Volmer-Abbau des B-Zustandes mit zugesetzten Gasen kann so gedeutet werden [35, 38, 49–52].

Eine in mancher Beziehung ähnliche Erklärung für die Entstehung des Stickstoff-Nachleuchtens schlugen *Campbell* und *Thrush* vor [38]. Nach *Benson* ist aber die Annahme einer stoßinduzierten Besetzung von  $B^3\Pi_g$ -Niveaus aus dem  $A^3\Sigma_u^+$ -Niveau mit den kinetischen Aspekten des Nachleuchtens unvereinbar [41]. Diese Schlußfolgerung diskutierten *Jonathan* und *Petty* [39b] in ihrer Untersuchung der Druckabhängigkeit des Stickstoff-Nachleuchtens. Es ist auch vorgeschlagen worden, daß Sauerstoff schwingungsangeregten  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  in  $N_2(B^3\Pi_g)$  überführt [52a].

Das Fehlen der Vegard-Kaplan-Banden ( $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ ) im Stickstoff-Nachleuchten wurde stark beachtet, da der  $A^3\Sigma_u^+$ -Zustand durch das erste positive

[42] *D. R. Miller* u. *R. P. Andres*, *J. chem. Physics* 46, 3418 (1967).

[43] *R. L. Brown* u. *S. Dittman*, *Chem. Commun.* 1967, 1144.

[44] *S. J. Colgan* u. *B. P. Levitt*, *Trans. Faraday Soc.* 63, 2898 (1967).

[45] *R. E. W. Jansson*, *L. A. Middleton* u. *J. Lewis*, *Nature* 214, 589 (1967); *J. W. D. Breshears* u. *P. F. Bird*, *J. chem. Physics* 48, 4768 (1968).

[46] *R. A. Young* u. *G. Black*, *J. chem. Physics* 44, 3741 (1966).

[46a] *R. A. Young*, *G. Black* u. *T. G. Slanger*, *J. chem. Physics* 50, 303 (1969).

[47] *H. J. Hartfuss* u. *A. Schmillan*, *Z. Naturforsch.* 23a, 722 (1968).

[48] *M. Jeunehomme* u. *A. B. F. Duncan*, *J. chem. Physics* 41, 1692 (1964).

[49] *W. R. Brennan* u. *G. B. Kistiakowsky*, *J. chem. Physics* 44, 2695 (1966).

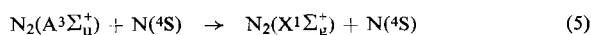
[50] *S. Miyazaki* u. *S. Takahashi*, *Mem. Defense Acad., Mathematics, Physics, Chemistry, and Engineering* (Yokosuka, Japan) 6, 469 (1967).

[51] *S. Miyazaki* u. *S. Takahashi*, *Mem. Defense Acad., Mathematics, Physics, Chemistry, and Engineering* (Yokosuka, Japan) 7, 1155 (1967).

[52] *B. Brocklehurst* u. *R. M. Duckworth*, *J. Physics, B (Proc. phys. Soc.)* [2] 1, 990 (1968).

[52a] *M. P. Weinreb* u. *G. G. Mannella*, *J. chem. Physics* 51, 4973 (1969).

System ständig besetzt wird. Dieses System ist vor kurzem auch im Absorptionsspektrum von Stickstoff nachgewiesen worden<sup>[54a]</sup>. Neuerdings sind die Vegard-Kaplan-Banden bei hoher Konzentration an  $A^3\Sigma_u^+$ -Molekülen und niedriger Konzentration an Stickstoffatomen gefunden worden<sup>[53, 54]</sup>. Die Emission verschwand bei Zugabe von Stickstoffatomen<sup>[53]</sup> in Übereinstimmung mit einer schnellen Reaktion



Die Geschwindigkeitskonstante bei Raumtemperatur wurde zu  $k_5 = 5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Eine indirekte Bestätigung für diese Reaktion stammt aus Molekularstrahlexperimenten<sup>[55]</sup> und aus der Quecksilberemission in einem aktiven Stickstoffstrom<sup>[56]</sup>.

Es ist darauf hingewiesen worden, daß auch die Rückreaktion stattfinden kann<sup>[57]</sup>; aus Stoßwellenexperimenten ließ sich für die Geschwindigkeitskonstante bei der Temperatur  $T$  der Wert  $k_{-5} = 1.9 \cdot 10^{-6} T^{-3/2} \exp(-142 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ableiten<sup>[57a]</sup>. In Verbindung mit früheren Daten von *Noxon*<sup>[58]</sup> ist aus diesen Resultaten ein Wert für  $k_5$  berechnet worden, der sehr gut mit dem experimentellen Wert übereinstimmt<sup>[59]</sup>.

#### 4. Chemische Reaktionen von aktivem Stickstoff

Da die bis 1967 untersuchten Reaktionen von aktivem Stickstoff an anderer Stelle besprochen sind<sup>[17]</sup>, werden hier vor allem die neueren Arbeiten behandelt.

##### 4.1. Rekombination von Stickstoffatomen

Die einfachste Reaktion der durch Dissoziation von stabilen zweiatomigen Molekülen in der Gasphase erzeugten Atome ist deren Rekombination, die entweder heterogen oder homogen als „Drei-Teilchen-Reaktion“ stattfinden kann.

###### 4.1.1. Heterogene Rekombination

Unter den Reaktionen des aktiven Stickstoffs spielt die heterogene Rekombination von Stickstoffatomen bei niedrigen Drücken ( $p < 1$  Torr) in Glasapparaturen eine bedeutende Rolle<sup>[15, 60]</sup>. Ihr Anteil kann stark

herabgesetzt werden durch „Vergiftung“ des Stickstoffstromes mit Spuren von Verunreinigungen oder durch Belegen der Wand mit einem geeigneten „Gift“, z. B. Phosphorsäure.

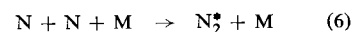
Nach früheren Untersuchungen ist die heterogene Rekombination wahrscheinlich von erster Ordnung bezüglich  $[N]$ <sup>[61–63]</sup>. Die für die Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung erhaltenen Werte streuten zwischen  $4.0 \text{ s}^{-1}$  und  $4.2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  für eine ungeheizte, saubere Glasoberfläche<sup>[30, 64]</sup>. Der Wert für den Rekombinationskoeffizienten  $\gamma$  schwankte für Glasoberflächen zwischen  $10^{-4}$  und  $10^{-5}$ .

Neuerdings haben *Campbell* und *Thrush* mit photometrischen Methoden gefunden, daß die heterogene Rekombination von Stickstoffatomen in einem strömenden System ein Prozeß zweiter Ordnung ist ( $k = 7.3 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[38]</sup>. Nach *Clyne* und *Stedman* besteht dieser aus zwei Teilreaktionen, die beide an der festen Oberfläche ablaufen<sup>[65]</sup>. Eine ist erster Ordnung und überwiegt bei niedriger  $[N]$ , während die andere zweiter Ordnung bezüglich  $[N]$  ist und in ungeheizten, sauberen Apparaturen aus Pyrex-Glas vorherrscht. Aber auch an Gefäßwandungen dieser Art hatte der Prozeß erster Ordnung bei  $90^\circ\text{K}$  und bei  $611^\circ\text{K}$  noch merklichen Anteil, und durch einen Phosphorsäurebelag konnte die Wandreaktion zweiter Ordnung praktisch ausgeschaltet werden.

Metalloberflächen sind im allgemeinen wirksamere Katalysatoren für die heterogene Rekombination als Glas<sup>[17]</sup>. Der  $\gamma$ -Wert für Metalle kann durch  $\gamma = a/(bP + c)$  ausgedrückt werden, wobei  $P$  der Druck ist und  $b$  und  $c$  oberflächenabhängige Parameter sind<sup>[66]</sup>. So nimmt an einer mit Mo belegten Glasoberfläche  $\gamma$  von 0.22 bei 0.09 Torr auf 0.04 bei 1.35 Torr ab<sup>[60]</sup>. Die Fähigkeit von Metallen und Metalloxiden, besonders „schwammigem“ Kobalt und Kupferoxid, die heterogene Rekombination von N-Atomen zu fördern, ist bei der Herstellung von Oberflächen für die Terminierung von Gasphasenreaktionen wertvoll<sup>[67]</sup>.

###### 4.1.2. Homogene Rekombination

Die homogene Rekombination von Stickstoffatomen wird allgemein als ein termolekularer Prozeß angesehen:



Der homogenen Rekombination kommt besondere Bedeutung als Quelle für elektronisch angeregte Stickstoffmoleküle zu, aus denen die Träger des Stickstoff-Nachleuchtens hervorgehen. Bei Drücken über etwa

[53] R. A. Young u. G. A. St. John, J. chem. Physics 48, 895 (1968).

[54] D. H. Stedman u. D. W. Setser, Chem. Physics Letters 2, 542 (1968).

[54a] D. E. Shemansky, J. chem. Physics 51, 689 (1969).

[55] C. H. Dugan, J. chem. Physics 47, 1512 (1967).

[56] D. H. Stedman, J. A. Meyer u. D. W. Setser, J. chem. Physics 48, 4320 (1968).

[57] L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 46, 1429 (1968).

[57a] K. L. Wray, J. chem. Physics 44, 623 (1966).

[58] J. F. Noxon, J. chem. Physics 36, 926 (1962).

[59] B. A. Thrush, J. chem. Physics 47, 3691 (1967).

[60] R. E. Lund u. H. J. Oskam, J. chem. Physics 48, 109 (1968).

[61] Lord Rayleigh, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 151, 567 (1935).

[62] N. Buben u. A. Schecter, Acta physicochim. URSS 10, 371 (1939).

[63] A. Schecter, Acta physicochim. URSS 10, 379 (1939).

[64] R. A. Young, J. chem. Physics 34, 1292 (1961).

[65] M. A. A. Clyne u. D. H. Stedman, J. phys. Chem. 71, 3071 (1967).

[66] R. A. Young, J. chem. Physics 34, 1295 (1961).

[67] E. M. Levy u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 40, 686 (1962).

3 Torr wird die Geschwindigkeit, mit der die Stickstoffatome verschwinden, vor allem durch die Geschwindigkeit der homogenen Rekombination bestimmt.

Clyne und Stedman verfolgten die zeitliche Abnahme der um den Anteil der heterogenen Rekombination korrigierten N-Atomkonzentration durch Gasphasen-„Titration“ mit NO<sup>[65]</sup>. Die Geschwindigkeitskonstante der termolekularen Reaktion ergab sich zu  $k_6 = 0.96 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molekül}^{-2} \text{ s}^{-1}$ . In Verbindung mit früheren Daten ließ sich zeigen, daß  $k_6$  durch eine einfache Arrhenius-Beziehung mit  $A = 10^{-32.81} \text{ cm}^6 \text{ molekül}^{-2} \text{ s}^{-1}$  und  $E = 1000 \text{ cal mol}^{-1}$  von der Temperatur abhängt<sup>[38,68,69]</sup>.

Bemerkenswerterweise stimmt der von Benson für die erste positive Emission vorgeschlagene Leuchtmechanismus mit der beobachteten Kinetik (3. Ordnung) für die homogene Rekombination von N-Atomen nicht überein. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die zur ersten positiven Emission führenden Reaktionen recht unbedeutend sind. Diese Folgerung findet eine Stütze in den relativen Geschwindigkeiten von Photonenemission<sup>[36]</sup> und termolekularer Rekombination<sup>[65]</sup>, aus denen hervorgeht, daß bei 1 Torr und 300 °K nur ein Photon auf 515 Rekombinationen emittiert wird.

Die Abhängigkeit der Rekombinationsgeschwindigkeit von der Natur des dritten Teilchens, M, ist noch nicht exakt ermittelt worden. Dies liegt zum Teil daran, daß in derartigen Untersuchungen die Intensität der Nachleucht-Emission als Maß für die Konzentration der N-Atome benutzt wurde — eine wohl nicht ganz verlässliche Methode, weil M die relativen Anteile von Relaxations- und Strahlungsprozessen beeinflussen und dadurch die Intensität des Nachleuchtens verändern kann. So ist z.B. bekannt, daß NH<sub>3</sub> und CH<sub>4</sub> die erste positive Emission stark herabsetzen; vermutlich wird dabei die elektronische Anregungsenergie eines der Nachleucht-Vorprodukte rasch gelöscht<sup>[35,38,51,70]</sup>. Ar und He verstärken dagegen die Emission aus den Schwingungsniveaus ( $v < 12$ ) im B-Zustand durch schnellen Schwingungsabbau<sup>[35,43]</sup>. Ar als drittes Teilchen scheint die Rekombinationsgeschwindigkeit nicht zu verändern<sup>[38]</sup>, obwohl in einer neueren Stoßwellenuntersuchung der Rückreaktion<sup>[71]</sup>



die relativen Wirksamkeiten von N, N<sub>2</sub> und Ar zu 1 : 4.4 : 12 bestimmt wurden. Die Bildungsgeschwindigkeit der N-Atome wurde dabei aus der Vakuum-UV-Absorption erhalten.

## 4.2. Anorganische Reaktanden

### 4.2.1. Stickstoffmonoxid

Von allen Reaktionen des aktiven Stickstoffs mit anorganischen oder organischen Reagentien wird die Reaktion mit NO wahrscheinlich am besten verstanden.

[68] S. Byron, J. chem. Physics 44, 1378 (1966), Erratum (mit D. L. Matthews) ibid. 45, 3165 (1966).

[69] B. Cary, Physics of Fluids 8, 26 (1965).

[70] S. Takahashi, Mem. Defense Acad., Mathematics, Physics, Chemistry, and Engineering (Yokosuka, Japan) 7, 475 (1967).

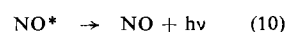
[71] J. P. Appleton, M. Steinberg u. D. J. Liquornik, J. chem. Physics 48, 599 (1968).

Primär reagieren im aktiven Stickstoff fast sicher die N-Atome mit NO:



Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich auf einer anziehenden Potentialoberfläche, da die Reaktionswärme überwiegend als Vibrationsenergie im gebildeten Stickstoff erscheint<sup>[72–75]</sup>. Die Reaktion ist von einer IR-Emission begleitet (5.0–5.5 µm), die von NO herührt, das von schwingungsangeregtem N<sub>2</sub>(X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) angeregt wurde<sup>[75a]</sup>. Die Umsetzung, die eine geringe oder gar keine Aktivierungsenergie hat, verläuft nahezu mit Kollisionsgeschwindigkeit ( $k_8 = 2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[76–79]</sup>; ihrer Übersichtlichkeit halber ist sie zur Erzeugung von O-Atomen benutzt worden<sup>[80]</sup>. N-Atome reagieren auch mit NOCl sehr schnell<sup>[80a]</sup>.

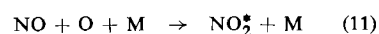
Ist [NO] < [N], so wird das NO vollständig verbraucht. Die überschüssigen N-Atome setzen sich anschließend mit den in Reaktion (8) entstehenden O-Atomen unter Aussendung der β- und γ-Banden von NO um:



Die Farbe der Emission kann dabei mit abnehmendem N/O-Verhältnis von purpur bis blau variieren.

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (9) bei Raumtemperatur wurde zu  $k_9 = 1.1 \cdot 10^{-32} \text{ cm}^6 \text{ molekül}^{-2} \text{ s}^{-1}$  gefunden<sup>[81,82]</sup>. Die Intensität der β-Banden kann dabei als empfindliches Maß für die Konzentration der N-Atome dienen<sup>[38,81]</sup>. Direkte Bestimmungen von [N] sind seit kurzem über die Temperatur- und Druckabhängigkeit der absoluten Intensitäten der β-, γ- und δ-Banden möglich geworden<sup>[83]</sup>.

Wenn [NO] größer als [N] ist, werden die N-Atome schnell und vollständig verbraucht. Die entstehenden O-Atome reagieren mit dem NO-Überschuß nach



[72] J. E. Morgan, L. F. Phillips u. H. I. Schiff, Discuss. Faraday Soc. 33, 118 (1962).

[73] J. E. Morgan u. H. I. Schiff, Canad. J. Chem. 41, 903 (1963).

[74] L. F. Phillips u. H. I. Schiff, J. chem. Physics 36, 3283 (1962).

[75] N. Basco u. R. G. W. Norrish, Canad. J. Chem. 38, 1769 (1960).

[75a] R. Joeckle u. M. Peyron, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. 268, 2133 (1969).

[76] Y. Takezaki u. S. Mori, Bull. Inst. chem. Res., Kyoto Univ. (Kagaku Kenkyusho Hokoku) 45, 388 (1967).

[77] J. T. Herron, J. Res. nat. Bur. Standards, Sect. A 65, 411 (1961).

[78] L. F. Phillips u. H. I. Schiff, J. chem. Physics 36, 1509 (1962).

[79] J. T. Herron, J. chem. Physics 35, 1138 (1961).

[80] J. T. Herron u. R. D. Penzhorn, J. physic. Chem. 73, 191 (1969).

[80a] J. C. Biordi, J. physic. Chem. 73, 3163 (1969).

[81] J. M. Campbell u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 296, 222 (1967).

[82] S. Takahashi, Mem. Defense Acad., Mathematics, Physics, Chemistry, and Engineering (Yokosuka, Japan) 8, 611 (1968).

[83] R. W. F. Gross u. N. Cohen, J. chem. Physics 48, 2582 (1968).

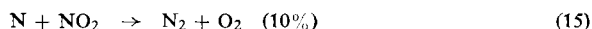
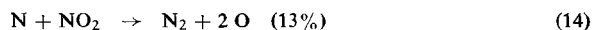
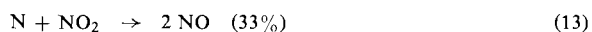
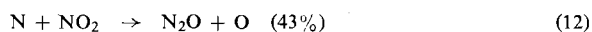
Dabei werden die grünlich-gelben NO<sub>2</sub>-Banden des „Luft-Nachleuchtens“ emittiert, dessen Natur noch nicht vollständig aufgeklärt ist [84].

Im Äquivalenzpunkt, d.h. bei [NO] = [N], ist keine der Reaktionen (9) oder (11) möglich, und es tritt keine Emission auf. Diese Erscheinung wird bei der Gasphasen-„Titration“ ausgenutzt; sie gestattet die visuelle oder photometrische Bestimmung von [N]. Die Resultate stimmen gut mit denen aus dem maximalen NO-Abbau überein [29].

Fontijn und Vree beobachteten, daß Chemi-Ionisation und Bildung elektronisch angeregter Spezies [z.B. NO(A<sup>2</sup>Σ, B<sup>2</sup>Π) und O(1S)] in Systemen mit N- und O-Atomen durch Zusatz mancher Kohlenstoffverbindungen katalysiert werden [85]. Dies führt zu einer Intensivierung gewisser NO-Banden; die Autoren empfehlen Vorsicht bei der Bestimmung von Atomkonzentrationen aus der Intensität des NO-Nachleuchtens in Gegenwart eines dritten Reaktanden [86].

#### 4.2.2. Stickstoffdioxid

Zur Deutung der experimentellen Befunde bei der schnellen Reaktion von aktivem Stickstoff mit NO<sub>2</sub> wurden vier simultan ablaufende Primärreaktionen vorgeschlagen [87]:



Die Geschwindigkeitskonstante für das Verschwinden von NO<sub>2</sub> mit N-Atomen bei Raumtemperatur wurde zu  $k = 1.85 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bestimmt. Eine Untersuchung der Emission des durch Reaktion (12) gebildeten N<sub>2</sub>O zeigte, daß die Biegungsschwingung  $\nu_2$  nicht angeregt ist, wohl aber die Streckschwingungen  $\nu_1$  und  $\nu_3$  [88]. Dies könnte darauf hinweisen, daß die Reaktion auf einer abstoßenden Potentialoberfläche stattfindet.

#### 4.2.3. Weitere Stickstoffoxide

Im Gegensatz zu den Reaktionen des aktiven Stickstoffs mit NO und NO<sub>2</sub> sind die entsprechenden Reaktionen mit N<sub>2</sub>O und N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> extrem langsam. Nach massenspektrometrischen Untersuchungen ist die Geschwindigkeitskonstante für die N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Reaktion  $\leq 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  [89].

[84] A. MacKenzie u. B. A. Thrush, Chem. Physics Letters 1, 681 (1968).

[85] A. Fontijn u. P. H. Vree, 11. Int. Symp. Combustion, Pittsburgh, 1967.

[86] A. Fontijn u. R. Ellison, J. physic. Chem. 72, 3701 (1968).

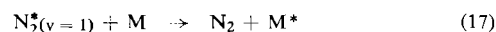
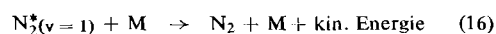
[87] L. F. Phillips u. H. J. Schiff, J. chem. Physics 42, 3171 (1965); G. Liuti, S. Dondes u. P. Harteck, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 45, 364 (1968).

[88] P. N. Clough u. B. A. Thrush, Discuss. Faraday Soc. 44, 205 (1967); P. N. Clough u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 309, 419 (1969).

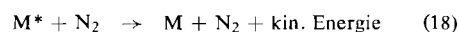
[89] G. Liuti, S. Dondes u. P. Harteck, J. physic. Chem. 72, 1081 (1968).

An der Reaktion von aktivem Stickstoff mit N<sub>2</sub>O sind anscheinend keine N-Atome beteiligt. Die beobachtete schwache Umsetzung ist einer Reaktion mit elektronisch angeregten N<sub>2</sub>-Molekülen im B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>- oder A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-Zustand zugeschrieben worden [90,91]. N<sub>2</sub>O scheint besonders wirksam als Drittkörper für die Relaxation schwingungsangeregter N<sub>2</sub>-Moleküle zu sein [72,73,92,92a].

Rubin hat darauf hingewiesen, daß der von Morgan und Schiff gemessene Wirkungsquerschnitt für das Abklingen der N<sub>2</sub>-Schwingung durch N<sub>2</sub>O für zwei Prozesse gilt [73,93]:

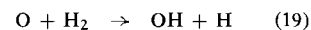


gefolgt von



#### 4.2.4. Wasserstoff

Campbell und Thrush untersuchten das Verhalten von H<sub>2</sub> in einem System, das sowohl N- als auch O-Atome enthielt (erzeugt durch Teil-„Titration“ von aktivem Stickstoff mit NO) [94]. Da bei Zugabe von H<sub>2</sub> zu aktivem Stickstoff keine Primärreaktion beobachtet wird, scheint der folgende Vorgang stattzufinden [95]:



Durch photometrische Messungen der Geschwindigkeit des O- und N-Verbrauchs ließ sich zeigen, daß die Reaktion



um den Faktor 1.4 schneller ist als die entsprechende Reaktion des O-Atoms.

#### 4.2.5. Sauerstoff und Ozon

N-Atome reagieren mit O<sub>2</sub> nach [97,98]



Auch NO<sub>2</sub> und N<sub>2</sub>O werden unter den Produkten gefunden [96]. Die Geschwindigkeit der Reaktion (21) bei Raumtemperatur ist zu  $k_{21} \approx 1 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$

[90] I. M. Campbell u. B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc. 62, 3366 (1966).

[91] I. M. Campbell u. B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc. 64, 1275 (1968).

[92] F. Legay, J. Chim. physique 64, 9 (1967).

[92a] J. F. Roach u. W. R. Smith, J. chem. Physics 50, 4114 (1969).

[93] P. L. Rubin, Canad. J. Chem. 45, 2858 (1967).

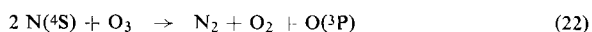
[94] I. M. Campbell u. B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc. 64, 1265 (1968).

[95] C. Mavroyannis u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 40, 240 (1962).

[96] C. Mavroyannis u. C. A. Winkler, Proc. int. Sympos. chem. Reactions Lower Upper Atmosphere, 1961, S. 287, Interscience, New York 1961.

kül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> geschätzt worden; die Aktivierungsenergie beträgt  $\approx 7$  kcal mol<sup>-1</sup> [97–101, 101a]. Die Reaktion mit O<sub>2</sub>(<sup>1</sup>Δ<sub>g</sub>) ist bedeutend schneller ( $k = 2.8 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur) [101b].

Die Bruttoumsetzung während der Startphase der Reaktion von N-Atomen mit O<sub>3</sub> ist als



mit einer Geschwindigkeitskonstanten von  $k_{22} = 5.7 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur formuliert worden [78]. Während ein Zusatz von N<sub>2</sub>O im Gegenstrom keinen Einfluß auf die Reaktion mit O<sub>3</sub> hatte, waren etwa 75 % des bei der Reaktion von N-Atomen mit NO gebildeten N<sub>2</sub><sup>\*</sup> zum Abbau von O<sub>3</sub> befähigt [74–78].

#### 4.2.6. Phosphor

Die Reaktion von aktivem Stickstoff mit weißem Phosphor (P<sub>4</sub>) ist schnell ( $k \approx 2 \cdot 10^{-13}$  cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> in einem ungeheizten Gefäß) und liefert Stickstoff-Phosphor-Polymere [102]. Das Verhältnis P/N im Polymeren variiert mit den Ausgangskonzentrationen. Die aus dem Stickstoffgehalt des Polymeren abgeleitete Durchflußgeschwindigkeit an N-Atomen stimmt gut mit den Ergebnissen der NO-„Titration“ überein.

#### 4.2.7. Ammoniak und Hydrazin

Die hohe Aktivierungsenergie für die Wasserstoffabstraktion aus NH<sub>3</sub> durch N-Atome ( $\geq 17$  kcal mol<sup>-1</sup>) macht diese Reaktion sehr unwahrscheinlich. Dies bestätigen massenspektrometrische Untersuchungen, die zeigen, daß N-Atome in Gegenwart von NH<sub>3</sub> nicht verbraucht werden [103]. Man nimmt daher an, daß die beobachtete Zersetzung von NH<sub>3</sub> durch aktiven Stickstoff [15, 17] auf Energieübertragung von elektronisch angeregten Stickstoffmolekülen beruht.

Wegen seiner verhältnismäßig langen Lebensdauer ist N<sub>2</sub>(A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) häufig als das für die Ammoniakspaltung verantwortliche Teilchen angesehen worden [104–106].

[97] T. Vlastaras u. C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.* 45, 2837 (1967).

[98] W. E. Wilson, *J. chem. Physics* 46, 2017 (1967).

[99] M. A. A. Clyne u. B. A. Thrush, *Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A* 261, 259 (1961).

[100] M. A. A. Clyne u. B. A. Thrush, *Nature (London)* 189, 56 (1961).

[101] S. Miyazaki u. S. Takahashi, *Mem. Defense Acad., Mathematics, Physics, Chemistry, and Engineering (Yokosuka, Japan)* 8, 469 (1968).

[101a] K. H. Becker, W. Groth u. D. Kley, *Z. Naturforsch.* 24a, 1280 (1969).

[101b] I. D. Clark u. R. P. Wayne, *Chem. Physics Letters* 3, 405 (1969).

[102] S. Khanna, Sharon G. Furnival u. C. A. Winkler, *J. phys. Chem.* 73, 2062 (1969).

[103] G. B. Kistiakowsky u. G. G. Volpi, *J. chem. Physics* 28, 665 (1958).

[104] H. B. Dunford, *J. phys. Chem.* 67, 258 (1963).

[105] R. A. Back u. D. R. Salahub, *Canad. J. Chem.* 45, 851 (1967).

[106] I. M. Campbell u. B. A. Thrush, *Chem. Commun.* 1967, 932.

Da jedoch das Stickstoff-Nachleuchten durch NH<sub>3</sub> unterbunden werden kann, ist möglicherweise ein Vorläufer des Nachleuchtens, N<sub>2</sub>(<sup>5</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) oder N<sub>2</sub>(B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>), beteiligt. Die Ammoniakspaltung wäre dann durch



wiederzugeben, gefolgt vielleicht von



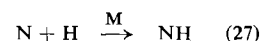
Die Reaktion



tritt anscheinend nicht auf, da bei der Reaktion von aktivem <sup>14</sup>N mit <sup>15</sup>NH<sub>3</sub> ausschließlich <sup>14</sup>N<sup>15</sup>N gebildet wird [105]. Durch Reaktion (26) wurde das rasche Verschwinden der NH-Radikale bei der Radiolyse von NH<sub>3</sub> in der Gasphase gedeutet, wobei allerdings der mögliche Anteil von Reaktion (24) nicht berücksichtigt wurde [107].

Die Tatsache, daß die N-Atomkonzentration bei Zugabe von NH<sub>3</sub> zu aktivem Stickstoff praktisch unverändert bleibt, könnte auf ungefähr gleich hohe Umsätze nach den Reaktionen (24) und (25) hindeuten. Da [H] < [N], würde daraus  $k_{24} > k_{25}$  folgen.

Wenn H-Atome überschüssigem aktivem Stickstoff zugesetzt werden, entsteht NH<sub>3</sub> in [H]-proportionaler Ausbeute [108]. Die Reaktion ist von einer NH(A<sup>3</sup>Π → X<sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>)-Emission begleitet, die das intermediäre Auftreten von NH-Radikalen beweist [109, 110]. Folglich muß die Reaktion



gut mit den Reaktionen (24) und (25) konkurrieren können. Weiterhin wird ihre Bedeutung durch die Bildung von NH<sub>3</sub> bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, die nur im Falle [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] < [N] merklich ist, unterstrichen [32].

Nach kinetischen Untersuchungen ist die Reaktion von aktivem Stickstoff mit NH<sub>3</sub> nicht rein erster Ordnung in bezug auf [NH<sub>3</sub>], sondern sie tendiert mit steigender NH<sub>3</sub>-Konzentration zu nullter Ordnung [104, 111]. Es könnte sich hier um eine Reaktion „pseudo“-nullter Ordnung – mit großem NH<sub>3</sub>-Überschuß – handeln, wenn N-Atome ständig nachgeliefert werden, z.B. nach (24). Es ist jedoch auch möglich, daß die Reaktion teilweise heterogen und mit den bei –196 °C beobachteten Vorgängen vergleichbar ist [112].

Die Geschwindigkeitskonstante für die Reaktion von N-Atomen mit N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zu NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub> [112a] wurde zu

[107] G. M. Meaburn u. S. Gordon, *J. phys. Chem.* 72, 1592 (1968).

[108] J. K. Dixon u. W. Steiner, *Z. physik. Chem., Abt. B* 17, 327 (1932).

[109] H. Guenebaut, G. Pannetier u. P. Goudmand, *C. R. hebd. Séances Acad. Sci.* 251, 1480 (1960).

[110] G. G. Mannella, *J. chem. Physics* 37, 678 (1962).

[111] A. N. Wright u. C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.* 40, 5 (1962).

[112] E. R. Zabolotny u. H. Gesser, *J. phys. Chem.* 66, 408 (1962).

[112a] G. R. Freeman u. C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.* 33, 692 (1955).

$1,2 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei  $298^\circ \text{K}$  berechnet [34, 112b].

#### 4.2.8. Phosphin

Die Reaktion von aktivem Stickstoff mit dem Phosphoranalogon des Ammoniaks, Phosphin ( $\text{PH}_3$ ), ist wahrscheinlich eine Reaktion der N-Atome [113]. Die thermodynamischen Voraussetzungen der H-Atomabspaltung gemäß



sind durch die relativ geringe Stärke der  $\text{H}_2\text{P}-\text{H}$ -Bindung gegeben. Als Hauptprodukte entstehen  $\text{H}_2$  und  $(\text{PN})_n$  in der  $\alpha$ -Form. Roter Phosphor wurde nicht gefunden.

#### 4.2.9. Schwefel und Schwefelverbindungen

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Schwefel und Schwefelverbindungen sind recht eingehend untersucht worden, doch lassen sich die Ergebnisse wegen der Bildung fester polymerer Produkte schwer interpretieren. (Spektroskopische Arbeiten über die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Schwefel s. [5, 6, 114 bis 124], mit  $\text{CS}_2$  s. [6, 114, 125–128], mit  $\text{H}_2\text{S}$  s. [6, 123, 127, 129–132], mit  $\text{SCL}_2$  s. [133–135], mit  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  s. [8, 132, 135a, 136] mit  $\text{SeCl}_4$  s. [134, 135, 135a, 137, 138].)

[112b] M. Gehring, K. Hoyer mann, H. Gg. Wagner u. J. Wolf rum, Ber. Bunsenges. physik. Chem. 73, 921 (1969).

[113] D. M. Wiles u. C. A. Winkler J. phys. Chem. 61, 902 (1957).

[114] A. Fowler u. W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 132, 310 (1931).

[115] B. D. Chhabra u. H. R. Luthra, J. Indian chem. Soc. 9, 21 (1932).

[116] A. Fowler u. C. J. Bakker, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 136, 28 (1932).

[117] P. B. Zeeman, Canad. J. Physics 29, 174 (1951).

[118] R. F. Barrow, A. R. Downie u. R. K. Laird, Proc. phys. Soc. (London) 65, 70 (1952).

[119] R. F. Barrow, G. Drummond u. P. B. Zeeman, Proc. phys. Soc. (London) 67, 365 (1954).

[120] K. Dressler, Helv. physica Acta 28, 563 (1955).

[121] N. A. Narasimham u. K. Sri kameswaran, Nature (London) 197, 370 (1963).

[122] M. M. Patel, Z. Physik 173, 347 (1963).

[123] J. A. S. Bett u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 68, 2735 (1964).

[124] K. C. Joshi, Z. Physik 191, 126 (1966).

[125] C. K. N. Patel, Appl. Physics Letters 7, 273 (1965).

[126] G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux u. I. Rebejkow, Bull. Soc. chim. France 1963, 2811.

[127] R. A. Westbury u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 38, 334 (1960).

[128] P. Harteck u. R. R. Reeves jr., Bull. Soc. chim. Belgique 71, 682 (1962).

[129] G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux u. N. Tavernier, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 255, 91 (1962).

[130] G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux u. N. Tavernier, J. Chim. physique 61, 395 (1964).

[131] P. Goudmand, G. Pannetier, O. Dessaux u. L. Marsigny, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 256, 422 (1963).

[132] J. J. Smith u. B. Meyer, J. molecular Spectroscopy 14, 160 (1964).

[133] G. Pannetier, O. Dessaux, I. Arditì u. P. Goudmand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 259, 2198 (1964).

[134] G. Pannetier, O. Dessaux, I. Arditì u. P. Goudmand, Bull. Soc. chim. France 1966, 313.

Die spektroskopischen Untersuchungen zeigen eindeutig, daß bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit Schwefel das NS-Radikal als Zwischenstufe auftritt. Daneben sind mehrere Schwefelnitride einschließlich polymerem  $(\text{NS})_x$  als Reaktionsprodukte identifiziert worden [136, 139].

Da bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $\text{H}_2\text{S}$  Schwefel entsteht, ist es nicht überraschend, daß sich auch unter den Produkten dieser Reaktion polymeres  $(\text{NS})_x$  findet [127, 136]. Weiterhin sind  $\text{NH}_3$ ,  $\text{S}_7\text{NH}$  [136] und  $\text{H}_2$  nachgewiesen worden.

Polymeres  $(\text{NS})_x$  ist die einzige schwefel- und stickstoffhaltige Substanz, die als Produkt der Einwirkung von aktivem Stickstoff auf  $\text{CS}_2$  und  $\text{COS}$  identifiziert werden konnte [136]. Außerdem entsteht dabei ein schwarzes, an Paracyan erinnerndes Polymeres [127], und man kann dem Cyan-System angehörende Emissionsbanden beobachten [126].

N-Atome reagieren rasch mit  $\text{SO}$  ( $k = 0,8 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur) unter Bildung von  $\text{NO}$  und  $\text{S}$  [140]. Eine ähnliche, wenn auch langsamere O-Abspaltung ( $k = 5,4 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur) tritt bei der Reaktion von N-Atomen mit  $\text{SO}_3$  unter Bildung von  $\text{SO}_2$  und  $\text{NO}$  auf [140]. Die hohe Stabilität des  $\text{SO}_2$ -Moleküls scheint keinen direkten Angriff von N-Atomen auf diese Verbindung zuzulassen. Jedoch ist unter geeigneten Bedingungen ein geringfügiger  $\text{SO}_2$ -Abbau – ähnlich wie bei  $\text{NH}_3$  – beobachtet worden [140, 141]. Man nimmt an, daß dabei elektronisch angeregte Stickstoffmoleküle als Energieüberträger fungieren, da ESR-Messungen keinen Hinweis für eine Abnahme von  $[\text{N}]$  bei Zusatz von  $\text{SO}_2$  zu aktivem Stickstoff ergeben [142, 143]. Die Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $\text{SOCl}_2$  liefert  $\text{NOCl}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{Cl}_2$  und geringe Mengen Schwefel [136], aber keine Schwefelnitride. Die Hauptprodukte der Reaktion mit den Schwefelchloriden  $\text{SCL}_2$  und  $\text{S}_2\text{Cl}_2$  sind  $\text{NSCl}$  und  $\text{Cl}_2$  [136].

#### 4.2.10. Oxide des Kohlenstoffs

Die Einwirkung von aktivem Stickstoff auf  $\text{CO}$  und  $\text{CO}_2$  hat neuerdings besonderes Interesse wegen der an diesen Systemen beobachteten Laserwirkung ge-

[135] P. Goudmand u. O. Dessaux, J. Chim. physique 64, 135 (1967).

[135a] B. Vidal, O. Dessaux, J. P. Marteel u. P. Goudmand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 268, 2140 (1969).

[136] J. J. Smith u. W. L. Jolly, Inorg. Chem. 4, 1006 (1965).

[137] O. Dessaux u. P. Goudmand, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 267, 1198 (1968).

[138] G. Pannetier, P. Goudmand, O. Dessaux u. I. Arditì, C. R. hebd. Séances Acad. Sci. 260, 2155 (1965).

[139] J. A. S. Bett u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 68, 2501 (1964).

[140] A. Jacob u. C. A. Winkler, unveröffentlicht; A. Jacob, Dissertation, McGill University, Montreal 1968; G. Liuti, Atti Accad. naz. Lincei, Rend., Cl. Sci. fisiche, mat. natur. 45, 358 (1968).

[141] A. Jacob, R. A. Westbury u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 70, 4066 (1966).

[142] K. D. Bayes, D. Kivelson u. S. C. Wong, J. chem. Physics 37, 1217 (1962).

[143] D. D. Stedman, J. A. Meyer u. D. W. Setser, J. Amer. chem. Soc. 90, 6856 (1968).



wonnen. (Energieübertragung von schwingungsangeregten  $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ -Molekülen auf  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $N_2O$  u. a. siehe [92,93,144–150].)

Für die Reaktion



haben *Avramenko* und *Krasnen'kov* eine Geschwindigkeitskonstante von  $k_{29} = 3.2 \cdot 10^{-13} \exp(-3.4 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  angegeben [151].  $NO$  sowie  $^{13}N-N$  und  $N_2O$  entstehen auch bei der Einwirkung von Rückstoß- $^{13}N$  auf  $CO_2$  [152]. Dies steht allerdings im Widerspruch zur beobachteten Laserwirkung, die nicht von einer  $CO_2$ -Spaltung begleitet ist. Auch in früheren Arbeiten ist nur ein geringer, offenbar von elektronisch angeregten Stickstoffmolekülen verursachter  $CO_2$ -Abbau mitgeteilt worden [90,91]. *Herron* und *Huie* versuchten die Verhältnisse durch massenspektrometrische Bestimmung der Produktkonzentrationen zu klären [153]. Sie stellten keine Reaktion bei Raumtemperatur fest und schlossen, daß  $k_{29} \leq 1.7 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ .

Als mögliche Ursache für die widersprüchlichen Resultate kommt auch in Frage, daß die Reaktion unter den von den russischen Autoren angegebenen Bedingungen zum Teil heterogen verläuft [18]. Einen Hinweis in dieser Richtung bedeutet vielleicht die Mitteilung, daß die Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $H_2$  zu  $NH_3$  temperaturunabhängig sei [154]. Andere Autoren haben, wie bereits erwähnt, keinerlei Reaktion mit  $H_2$  festgestellt [94,108].

$C_3O_2$  wird, wie aus einer massenspektrometrischen Untersuchung hervorgeht, nur verhältnismäßig wenig durch aktiven Stickstoff abgebaut ( $k = 2.3 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur), wobei als einziges Produkt in der Gasphase Dicyan nachgewiesen wurde [155]. Die Reaktion war von intensiven roten und violetten Emissionen des  $CN$ -Systems begleitet.

#### 4.2.11. Halogene und Halogensäuren

Unsere Kenntnis über die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Halogenen verdanken wir zum guten Teil den Untersuchungen von *Phillips* und Mitarbeitern. Ganz allgemein entstehen keine stabilen Pro-

dukte, obwohl N-Atome verschwinden, möglicherweise nach dem Schema [57,156–160]

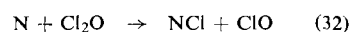


Erwartungsgemäß lassen spektroskopische Untersuchungen für die Wirksamkeit der Halogene bei der N-Atomrekombination die Reihenfolge  $J_2 > Br_2 > Cl_2$  erkennen.

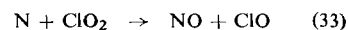
Die bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $JX$ -Verbindungen ( $X = J, Br, Cl$  oder  $CN$ ) beobachteten Vakuum-UV-Emissionen wurden kinetisch analysiert. Das nach (31) gebildete  $N_2^*$  liegt danach, jedenfalls in einigen Fällen, im  $N_2(^3\Delta_u)$ -Zustand vor [57]. Eine Energieanalyse ergibt dafür eine Anregungsenergie von  $185 \pm 3.5 \text{ kcal mol}^{-1}$ , die wesentlich höher als der aus einer direkten spektroskopischen Messung des  $^3\Delta_u \rightarrow B^3\Pi_g$ -Übergangs ermittelte Wert ( $171 \text{ kcal mol}^{-1}$ ) ist [161].

Anhand der IR-Emission zeigte *Phillips*, daß die ersten positiven Banden durch Zusatz von  $J_2$ -Spuren erheblich an Intensität gewinnen [162]. Dieser Effekt ist auch bei Zugabe anderer Reaktanden wie  $O_2$ ,  $CH_4$  und  $C_2H_4$  in den Strom des aktiven Stickstoffs beobachtet worden [51].

$Cl_2O$  reagiert schnell mit N-Atomen, wie eine massenspektroskopische Untersuchung der Reaktion mit aktivem Stickstoff ergab [163]. Über lange Reaktionszeiten und bei  $[Cl_2O] = 5 [N]$  betrug das Verhältnis von verbrauchtem  $Cl_2O$  zu verbrauchtem  $N$   $0.93 \pm 0.10$ . Für den angenommenen Primärangriff durch N-Atome



wurde die Geschwindigkeitskonstante zu  $k_{32} = 9.1 \cdot 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur bestimmt. Die Endprodukte enthielten  $N_2$ ,  $O_2$  und  $Cl_2$ , jedoch kein  $NO$ . Ähnlich ergab auch eine spektroskopische Untersuchung der Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $ClO_2$  keinen Hinweis auf die Reaktion [164]



Die Reaktionen des aktiven Stickstoffs mit den Halogenwasserstoffen  $HJ$ ,  $HBr$  und  $HCl$  zeigen deutlich die Bedeutung der Bindungsenergie für den Reaktionsab-

[144] M. H. Bruce, A. T. Stair jr. u. J. P. Kennealy, J. Chim. physique 64, 36 (1967).

[145] J. P. Kennealy, A. T. Stair jr. u. M. H. Bruce, J. Chim. physique 64, 43 (1967).

[146] A. T. Stair jr., J. P. Kennealy u. R. E. Murphy, J. Chim. physique 64, 52 (1967).

[147] C. K. N. Patel, J. Chim. physique 64, 82 (1967).

[148] C. Rossetti, R. Farrenq u. P. Barchewitz, J. Chim. physique 64, 93 (1967).

[149] P. Laures u. X. Ziegler, J. Chim. physique 64, 100 (1967).

[150] W. J. Witteman, J. Chim. physique 64, 107 (1967).

[151] L. I. Avramenko u. V. M. Krasnen'kov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1967, 516; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. (engl. Übersetzung) 1967, 501.

[152] M. J. Welch, Chem. Commun. 1968, 1354.

[153] J. T. Herron u. R. E. Huie, J. phys. Chem. 72, 2235 (1968).

[154] L. I. Avramenko u. V. M. Krasnen'kov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1966, 417; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. (engl. Übersetzung) 1966, 394.

[155] G. Liuti, C. Kunz u. S. Dondes, J. Amer. chem. Soc. 89, 5425 (1967).

[156] M. R. Grigor u. L. F. Phillips, 11. Int. Combustion Sympos., Berkeley, 1966, S. 1171, Combustion Institute, Pittsburgh 1967.

[157] C. G. Freeman u. L. F. Phillips, J. phys. Chem. 68, 362 (1964).

[158] L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 43, 369 (1965).

[159] D. I. Walton, M. J. McEwan u. L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 43, 3095 (1965).

[160] K. S. Raxworthy u. L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 42, 2928 (1964).

[161] H. L. Wu u. W. Benesch, Physic. Rev. 172, 31 (1968).

[162] L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 46, 1450 (1968).

[163] C. G. Freeman u. L. F. Phillips, J. phys. Chem. 72, 3028 (1968).

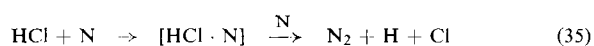
[164] H. P. Broida, H. I. Schiff u. T. M. Sugden, Nature (London) 185, 759 (1960).

lauf. HJ und HBr reagieren bereitwillig, wahrscheinlich nach <sup>[165–168]</sup>



zu freiem Halogen und den Ammoniumsalzen  $\text{NH}_4\text{J}$  bzw.  $\text{NH}_4\text{Br}$ . Zusatz von  $\text{Br}_2$  oder  $\text{H}_2$  zu der Reaktion mit HBr vermindert die Geschwindigkeit der HBr-Zerlegung.

Mit HCl wäre die Reaktion (34) stark endotherm und der direkte Angriff von N-Atomen nicht wahrscheinlich <sup>[25]</sup>. Tatsächlich wird nur wenig HCl – unter Bildung von  $\text{H}_2$  und  $\text{Cl}_2$  – zerlegt, wobei möglicherweise von angeregten  $\text{N}_2$ -Molekülen oder auf dem Wege über die katalytische Rekombination von N-Atomen Energie übertragen wird.



Geringe Zusätze von HCl zu Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Kohlenwasserstoffen, z. B.  $\text{CH}_4$  oder  $\text{C}_2\text{H}_6$ , verstärken die HCN-Bildung bei diesen Reaktionen <sup>[32, 169]</sup>. Die ohne HCl-Verbrauch verlaufende Bildung von HCN setzt wahrscheinlich mit einer Wasserstoff-Übertragung nach



ein, der sich die rasche Reaktion



anschließt.

#### 4.2.12. Cyanwasserstoff und Dicyan

Die Bindungen in HCN und  $(\text{CN})_2$  sind zu stark, als daß sie direkt von N-Atomen angegriffen werden könnten. Alle dennoch auftretenden Reaktionen sind daher wahrscheinlich Reaktionen mit angeregten  $\text{N}_2$ -Molekülen.

HCN wird von aktivem Stickstoff anscheinend nur in geringem Umfang unter Bildung von  $\text{H}_2$  und  $(\text{CN})_2$  zerlegt <sup>[142, 170]</sup>. Zusatz von HCN zu aktivem Stickstoff verringert die N-Atomkonzentration kaum <sup>[142]</sup>, wohl aber führt der HCN-Zusatz im Gegenstrom zu einer starken Verminderung der Reaktionsfähigkeit des aktiven Stickstoffs gegenüber  $\text{CH}_3\text{Cl}$  <sup>[171]</sup>.

Die Zerlegung von  $(\text{CN})_2$  durch aktiven Stickstoff hinterläßt große Mengen eines schwarzen Polymeren

[165] E. J. B. Willey u. E. K. Rideal, J. chem. Soc. (London) 1927, 669.

[166] E. R. V. Milton u. H. B. Dunford, J. chem. Physics 34, 51 (1961).

[167] H. B. Dunford u. B. E. Melanson, Canad. J. Chem. 37, 641 (1959).

[168] R. H. Ewart u. W. H. Rodebush, J. Amer. chem. Soc. 56, 97 (1934).

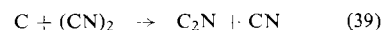
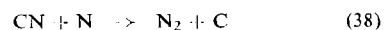
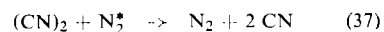
[169] D. R. Safrany, P. Harteck u. R. R. Reeves jr., J. chem. Physics 41, 1161 (1964).

[170] D. R. Safrany u. W. Jaster, J. physic. Chem. 72, 3305 (1968).

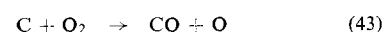
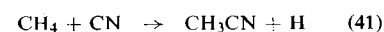
[171] H. Brody u. C. A. Winkler, unveröffentlicht; H. Brody, Dissertation, McGill University, Montreal 1955.

an den Wänden des Reaktionsgefäßes <sup>[172]</sup>. Daneben wurde eine Substanz mit der Massenlinie  $m/e = 76$  – entsprechend  $\text{C}_2(\text{CN})_2$  – massenspektrometrisch identifiziert <sup>[142, 170]</sup>. Zusatz von  $\text{H}_2$  oder  $\text{CH}_4$  zum Reaktionsgemisch lieferte HCN <sup>[172]</sup>.

Die Reaktion mit  $(\text{CN})_2$  wird wahrscheinlich durch  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^-)$  ausgelöst <sup>[143]</sup> und könnte über C-Atome verlaufen <sup>[142, 170]</sup>:



Die Reaktion wird durch Zusätze unterdrückt <sup>[173]</sup>, deren relative Inhibitorwirkung ( $\text{O}_2 \gg \text{CH}_4 > \text{N}_2\text{O} > \text{CO} > \text{CO}_2 > \text{SF}_6$ ) möglicherweise die Geschwindigkeit der Konkurrenzreaktionen mit CN oder C widerspiegelt, z. B.:



Zusatz von O-Atomen begünstigt die Reaktion und intensiviert die CN-Emission.

#### 4.2.13. Metalle und Metallverbindungen

Das Verhalten von Metallen in strömendem aktivem Stickstoff im Bereich des Lewis-Rayleigh-Nachleuchtens ist sehr eingehend untersucht worden <sup>[17]</sup>. Aus einigen Metallen, z. B. Hg, K oder Ca <sup>[174, 175]</sup>, entstehen Nitride, jedoch ist die Bildung angeregter, zur Emission befähigter Metallatome das viel allgemeinere Resultat. Die Emissionen sind früher zur Abschätzung des Energiegehaltes von aktivem Stickstoff herangezogen worden. Aktiver Stickstoff wird auch seit vielen Jahren als Niederenergiequelle zur Anregung von Linien- und Bandenspektren vieler Moleküle verwendet <sup>[5, 176]</sup>. Der Zusatz von Barium zu aktivem Stickstoff bei 1125 °K ruft eine Emission hervor, die eine Reaktion mit  $\text{N}_2^*(\text{X}^2\Sigma)$  nahelegt <sup>[176a]</sup>.

Die Reaktionen der flüchtigen Metallhalogenide mit aktivem Stickstoff sind meistens von Emissionen der angeregten Metallatome begleitet <sup>[17]</sup>, wohl als Folge einer Kollision mit einem elektronisch angeregten Stickstoffmolekül, das sich vielleicht im  $(\Sigma_g^+)$ -Zustand befindet <sup>[176, 177]</sup>.

Eine Verstärkung des ersten negativen  $\text{N}_2$ -Systems und der Emission der Na-Linie ist bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit wasserfreiem  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  beob-

[172] C. Haggart u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 38, 329 (1960).

[173] D. R. Safrany u. W. Jaster, J. physic. Chem. 72, 3318 (1968).

[174] J. Okubo u. H. Hamada, Philos. Mag. [7] 8, 375 (1928).

[175] A. E. Ruark, P. D. Foote, P. Rutnick u. R. L. Chenault, J. opt. Soc. America Rev. sci. Instruments 14, 17 (1927).

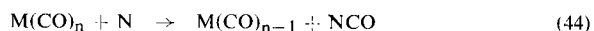
[176] L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 41, 732 (1963).

[176a] R. J. Oldham u. H. P. Broida, J. chem. Physics 51, 2764 (1969).

[177] L. F. Phillips, Canad. J. Chem. 41, 2060 (1963).

achtet worden<sup>[178]</sup>, woraus auf die gleichzeitige Erzeugung von neutralen Na-Atomen und  $N_2^+$ -Ionen geschlossen werden kann.

Die Reaktion von aktivem Stickstoff mit Carbonylmetallverbindungen führt zu ihrem raschen schrittweisen Abbau nach<sup>[49]</sup>



der von intensiver Metallatom-Emission begleitet ist.

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Organometallverbindungen haben nur begrenztes Interesse gefunden. Eine rasche, zwischen 130 und 330 °C temperaturunabhängige Bildung von HCN wurde bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $Hg(C_2H_5)_2$  beobachtet<sup>[179]</sup>. Man nimmt an, daß das HCN durch Reaktion von N-Atomen mit  $C_2H_5$ -Radikalen, auf deren Vorhandensein aus der Bildung kleiner Mengen gesättigter Kohlenwasserstoffe geschlossen werden kann, entsteht [s. Gl. (36a)].

Die Reaktion von aktivem Stickstoff mit Methylsilanen lieferte sowohl HCN als auch  $NH_3$  (mehr HCN als  $NH_3$ )<sup>[180,181]</sup>, wobei die maximale HCN-Ausbeute mit steigender Temperatur zunahm. Auch bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $[(CH_3)_2SiO]_7$  war HCN das Hauptprodukt<sup>[182]</sup>.

Spektroskopische Untersuchungen der Reaktionen von aktivem Stickstoff mit gewissen Organometallverbindungen deuten auf eine Dissoziation dieser Verbindungen und Anregung der Dissoziationsprodukte durch Energieübertragung von elektronisch angeregten Stickstoffmolekülen<sup>[183,184]</sup>. Nach den beobachteten Emissionen der angeregten Metallatome und von schwingungsangeregtem CN könnte es sich dabei um  $N_2(5\Sigma_g^+)$  handeln.

#### 4.3. Organische Reaktanden

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit organischen Verbindungen sind wiederholt referiert worden<sup>[11,15-17]</sup>. In qualitativer Hinsicht sind die Reaktionen einigermaßen gut bekannt, doch fehlen kinetische Daten, und die vorgeschlagenen Mechanismen sind noch unsicher.

##### 4.3.1. Alkene

Der größte Teil unserer Kenntnis über die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit organischen Verbindungen wurde aus den eingehend untersuchten Reaktionen mit Alkenen gewonnen. Noch bis vor kurzem wurden

die Olefine, besonders Äthylen, als chemische „Titrations“-Agentien für N-Atome benutzt und haben deshalb besonderes Interesse gefunden.

Bei der Umsetzung von aktivem Stickstoff mit Alkenen entsteht als Hauptprodukt in schneller Reaktion HCN. Die Mengen verbrauchtes Alken und gebildetes HCN steigen zunächst linear mit der Alkenkonzentration an und erreichen schließlich einen konstanten Wert („Plateau“)<sup>[23,185,186]</sup>. Dieser Plateauwert ist für Alkene im allgemeinen temperaturunabhängig. Viele andere organische Verbindungen verhalten sich ähnlich. Das Auftreten eines temperaturunabhängigen „Plateaus“ bei der HCN-Bildung aus Olefinen führte zum Vorschlag, die Höhe des „Plateaus“ als Maß für die N-Atomkonzentration des Systems zu verwenden.

Bei den Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Alkenen liegen im allgemeinen über 95% der stickstoffhaltigen Produkte in Form von HCN vor, doch sind auch merkliche Mengen  $CH_3CN$  und  $(CN)_2$  vorhanden<sup>[187-190]</sup>. Wenn  $[N] > [Alken]$  ist, kann auch die  $NH_3$ -Bildung Bedeutung erlangen<sup>[32]</sup>. Bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $C_2H_4$  sind darüber hinaus  $CH_4$ ,  $C_2H_6$ ,  $C_2H_2$  und möglicherweise ein  $C_3$ -Kohlenwasserstoff in kleinen Mengen gefunden worden<sup>[23,187]</sup>.

Die Reaktion mit Propen lieferte größere Mengen  $C_2H_4$  neben etwas  $C_2H_6$  und  $C_3H_8$ <sup>[187,188,190,191]</sup>. Versuche mit markiertem  $C_3H_6$  zeigten, daß während der Reaktion eine Resynthese von Propen aus Kohlenwasserstoff-Fragmenten stattfindet<sup>[189]</sup>.

Alle Reaktionen von aktivem Stickstoff mit den Butenen liefern den gleichen „Plateau“-Wert für HCN<sup>[\*]</sup>. Während jedoch Butan bei den Kohlenwasserstoffen überwiegt, die aus Isobuten entstehen, erhält man aus 1-Buten und *cis*-2-Buten vorwiegend  $C_2$ - und  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe<sup>[192]</sup>.

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Alkenen sind mäßig schnell ( $k \geq 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei Raumtemperatur) und haben niedrige Aktivierungsenergien ( $E < 2 \text{ kcal mol}^{-1}$ )<sup>[187,193,194]</sup>.

Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit  $C_2H_4$  sind kürzlich aus photometrischen Messungen

[185] J. H. Greenblatt u. C. A. Winkler, *Canad. J. Res. B* 27, 721 (1949).

[186] J. T. Herron, J. L. Franklin u. P. Bradt, *Canad. J. Chem.* 37, 579 (1959).

[187] G. Paraskevopoulos u. C. A. Winkler, *J. physic. Chem.* 71, 947 (1967).

[188] Y. Shinozaki, R. Shaw u. N. N. Lichtin, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 341 (1964).

[189] P. T. Hinde, Y. Titani u. N. N. Lichtin, *J. Amer. chem. Soc.* 89, 1411 (1967).

[190] Y. Titani u. N. N. Lichtin, *J. physic. Chem.* 72, 526 (1968).

[191] G. S. Trick u. C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.* 30, 915 (1952).

[\*] Nach neueren Ergebnissen sind die „Plateau“-Werte für HCN bei den Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Isobuten und 2-Methyl-2-buten aber beträchtlich niedriger als bei den Reaktionen mit den anderen Alkenen<sup>[34]</sup>.

[192] H. Gesser, C. Luner u. C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.* 31, 346 (1953).

[193] K. D. Foster, P. Kebarle u. H. B. Dunford, *Canad. J. Chem.* 44, 2691 (1966).

[194] J. T. Herron u. R. E. Huie, *J. physic. Chem.* 72, 2538 (1968).

[178] E. A. Allen u. E. Leisman, *J. chem. Physics* 48, 3335 (1968).

[179] D. A. Armstrong u. C. A. Winkler, *Canad. J. Chem.* 34, 885 (1956).

[180] H. A. Dewhurst u. G. D. Cooper, *J. Amer. chem. Soc.* 82, 4220 (1960).

[181] H. A. Dewhurst, *J. physic. Chem.* 63, 1976 (1959).

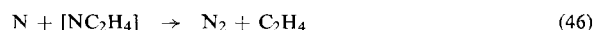
[182] J. L. Weininger, *J. Amer. chem. Soc.* 83, 3388 (1961).

[183] H. P. Broida u. K. E. Shuler, *J. chem. Physics* 27, 933 (1957).

[184] R. E. March u. H. I. Schiff, *Canad. J. Chem.* 45, 1891 (1967).

der Intensitäten der ersten und zweiten positiven Systeme des Stickstoff-Nachleuchtens erhalten worden<sup>[195]</sup>. Der aus der zweiten positiven Emission erhaltene Wert war etwa sechsmal so groß wie der aus der ersten positiven Emission abgeleitete. Der Unterschied, der von den Autoren nicht diskutiert wurde, könnte auf unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Reaktionen von N(<sup>4</sup>S) und N(<sup>2</sup>D) mit Äthylen beruhen<sup>[196]</sup>.

Zur Deutung der Charakteristika dieser Reaktionen war zuerst folgender Reaktionsablauf vorgeschlagen worden<sup>[111]</sup>:

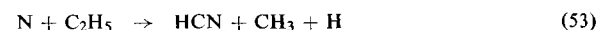


Nach *Herron* kann die Diskrepanz zwischen der durch NO-, Titration“ und der aus der C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Reaktion ermittelten N-Atomkonzentration auch durch einen Prozeß erklärt werden, der als wesentliche Zwischenstufe H-Atome vorsieht<sup>[133]</sup>:



Ein Verlust von N-Atomen kann durch Reaktion (50), gefolgt von Reaktion (25), erwartet werden.

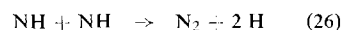
*Safrany* und *Jaster* untersuchten den Einfluß von H-Atomen aus einer zweiten Entladung auf die Reaktion von aktivem Stickstoff mit Äthylen<sup>[32]</sup>. Die unter diesen Bedingungen erzielte maximale HCN-Ausbeute stimmte weitgehend mit den Ergebnissen der NO-, „Titration“ in Gegenwart zugesetzter H-Atome, die wahrscheinlich die N-Atomrekombination katalysieren, überein (s. u.). Dies stünde auch qualitativ in Einklang mit *Herrons* Mechanismus, da ein Zusatz von H-Atomen Reaktion (51) und damit die HCN-Bildung begünstigt. Wenn man annimmt, daß CH<sub>4</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> aus CH<sub>3</sub>- bzw. C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikalen entstehen, muß HCN vorwiegend aus dem C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>-Vorprodukt gebildet werden. *Safrany* und *Jaster* nahmen hierfür eine Krackreaktion an,



die schneller als Reaktion (51) ist. Die HCN-Bildung aus N-Atomen und CH<sub>3</sub>-Radikalen [Gl. (52)] braucht deshalb nicht langsam zu sein, da die Reaktionen mit einem Überschuß an Kohlenwasserstoff, der Reaktion (53) begünstigt, untersucht wurden. Es gibt Hinweise, daß auch die entsprechende Reaktion mit CH<sub>3</sub>-

Radikalen schnell ist<sup>[197]</sup>, in Übereinstimmung mit der schnellen HCN-Bildung bei der HCl-katalysierten Reaktion von aktivem Stickstoff mit CH<sub>4</sub>, die auf die Umsetzung von N-Atomen mit CH<sub>3</sub>-Radikalen zurückgehen muß<sup>[132]</sup>.

Nach *Safrany* und *Jaster* könnten die N-Atome unter normalen Bedingungen auf dem Weg über NH-Radikale nach

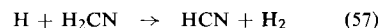
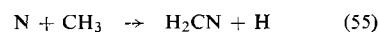
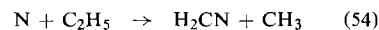


verschwinden. Der Einfluß zugesetzter H-Atome könnte dann so verstanden werden, daß nach



N-Atome deutlich schneller regeneriert werden als N<sub>2</sub> nach Reaktion (26) entsteht.

Die Reaktionen von H-, O- und N-Atomen verlaufen nach *Safrany* im Prinzip ähnlich; die verschiedenartigen Endprodukte dieser Reaktionen sind einfach eine Folge der unterschiedlichen Wertigkeiten dieser Atome<sup>[198]</sup>. Eine erneute Auswertung seiner experimentellen Resultate auf dieser Basis führte *Safrany* zum Schluß, daß H<sub>2</sub>CN ein wichtiges Zwischenprodukt der Reaktionen von aktivem Stickstoff und Kohlenwasserstoffen sein müsse. Bei der Reaktion mit Äthylen ist auf diese Möglichkeit bereits früher hingewiesen worden<sup>[23]</sup>. Wichtige Schritte des Geschehens könnten danach sein:



Im Falle [N] ≫ [H] würde die Bildung von NH nach Reaktion (56) zu einem Verlust von N-Atomen nach Reaktion (25) führen, während ein Zusatz von H-Atomen bis auf [N] ≈ [H] die Bildung von N<sub>2</sub> wegen des steigenden relativen Anteils von Reaktion (57) unterdrücken würde.

Bei den Umsetzungen von aktivem Stickstoff mit höheren Alkenen sorgen Krackprozesse dafür, daß im wesentlichen entweder CH<sub>3</sub>- oder C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>-Radikale mit N-Atomen reagieren.

Mehrere Einzelheiten der Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Alkenen können allerdings nach den bisher geschilderten Vorstellungen nicht befriedigend gedeutet werden. Die auffälligste Diskrepanz betrifft die Bildung von NH<sub>3</sub> im Falle [C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>] < [N]. Wenn N-Atome nur nach Reaktion (25) verloren gingen, sollten der Verlust von NH und die damit verbundene N<sub>2</sub>-Bildung in Gegenwart eines Überschusses an N-Atomen verstärkt bemerkbar werden. Außerdem geht aus einer Spinbetrachtung hervor, daß Reaktion (24) gegenüber Reaktion (25) um mindestens das Vierfache überwiegen müßte<sup>[12]</sup>.

Reaktion (25) darf aber nicht als unbedeutend abgetan werden. Gibt man nämlich H-Atome aus einer zweiten

[195] S. Miyazaki u. S. Takahashi, Bull. chem. Soc. Japan 41, 1456 (1968).

[196] J. Dubrin, C. MacKay u. R. Wolfgang, J. chem. Physics 44, 2208 (1966).

[197] D. A. Armstrong u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 33, 1649 (1955).

[198] D. R. Safrany, persönliche Mitteilung.

Entladung zu aktivem Stickstoff, so nimmt die N-Atomkonzentration (NO-, Titration“) um etwa 17% ab [32, 193]. Da keine bekannte Reaktion von NO mit H-Atomen mit deren sehr schneller Reaktion mit N-Atomen konkurrieren kann, darf die NO-, Titration“ auch unter diesen Bedingungen als anwendbar angesehen werden, was bedeutet, daß H-Atome die Rekombination von N-Atomen katalysieren.

Die obigen Vorstellungen erlauben auch keine befriedigende Deutung der beobachteten Druckabhängigkeit des NO/HCN-Verhältnisses [29, 139, 199], für die vielleicht noch eine Reaktion des Typs



berücksichtigt werden müßte.

Wenn Mischungen von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> oder anderen Kohlenwasserstoffen mit N<sub>2</sub> im Stoßwellenrohr umgesetzt werden, entsteht HCN [200]. Die Temperatur (1400 bis 6000 °K) war zu niedrig für die Bildung größerer Mengen von N-Atomen, so daß eine Reaktion zwischen schwingungsangeregten Stickstoffmolekülen und Kohlenwasserstoffradikalen angenommen werden muß. Die experimentellen Aktivierungsenergien liegen zwischen 23 und 54 kcal mol<sup>-1</sup>, also wesentlich über denen der entsprechenden N(4S)-Reaktionen.

HCN ist auch bei der <sup>60</sup>Co-γ-Radiolyse einer gasförmigen Mischung von Stickstoff und C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> erhalten worden [201]. Interessanterweise entsteht nur wenig HCN, wenn *trans*-2-Buten anstelle von C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> eingesetzt wird. Die Gegenwart von Buten verringert auch die HCN-Ausbeute aus C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>. Bei der γ-Radiolyse von flüssigem Stickstoff, der Kohlenwasserstoffe enthält, entsteht HCN – außer bei C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> – nicht als Hauptprodukt [20a, 20b].

### 4.3.2. Alkane

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit gesättigten Kohlenwasserstoffen ähneln in vieler Beziehung denen mit Alkenen, unterscheiden sich jedoch wahrscheinlich in den Primärschritten, besonders bei den Anfangsgliedern der Reihe (CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, Cyclopropan u. a.).

Die HCN-Bildung aus Alkanen (niedrigen Molekulargewichts) bei Raumtemperatur geht merklich zurück, wenn dem Strom des aktiven Stickstoffs zwischen Entladungszone und Kohlenwasserstoffeinlaß NH<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub> zugesetzt wird [140, 202]. Bei einigen Alkanen ist auch ein deutlicher Wechsel der Steigung der Arrhenius-Kurven für die Reaktionen mit aktivem Stickstoff festgestellt worden [22]. Diese Beobachtungen deuten darauf hin, daß die Alkan-Reaktionen durch angeregte N<sub>2</sub>-Moleküle, etwa nach



[199] L. I. Avramenko u. V. M. Krasnen'kov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. Chim. Nauk 1963, 1196.

[200] V. V. Rao, D. Mackay u. O. Trass, Canad. J. chem. Engng. 45, 61 (1967).

[201] T. Oka, R. Kato, S. Sato u. S. Shida, Bull. chem. Soc. Japan 41, 2192 (1968).

[202] A. N. Wright u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 40, 1291 (1962).

ausgelöst werden. Zur Erhaltung des Spins müßte das N<sub>2</sub><sup>\*</sup> im Singulett- oder im Triplettzustand vorliegen. Das in einem derartigen Primärschritt gebildete Alkylradikal würde dann rasch mit N-Atomen weiterreagieren.

Wie bei den Alkenen ist HCN das Hauptprodukt der Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Alkanen. Als weitere stickstoffhaltige Produkte wurden NH<sub>3</sub>, (CN)<sub>2</sub> und CH<sub>3</sub>CN identifiziert [30, 196, 198, 202, 203], normalerweise in Begleitung von Kohlenwasserstoffen [17].

Die HCN-Bildung aus CH<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> bei Raumtemperatur zeigte einen „Induktionseffekt“ mit der Durchflußgeschwindigkeit des Kohlenwasserstoffs, der jedoch nach Zugabe von H-Atomen ausblieb. Bei C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> und C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> wurden „Plateau“-Werte für die HCN-Bildung erst oberhalb 200 °C erreicht [30, 32, 204], die dann identisch mit denen der Alkenreaktionen waren [30]. In diesem Zusammenhang ist erwähnenswert, daß der Angriff von H-Atomen auf CH<sub>4</sub> oder C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> unterhalb etwa 200 °C recht langsam ist [205, 206]. Das Verhalten des aktiven Stickstoffs könnte also durchaus von der Temperaturabhängigkeit der Reaktion zwischen H-Atomen und den Alkanen bestimmt sein.

Butane und höhere Alkane mit sekundären C-Atomen reagieren mit aktivem Stickstoff schneller als die anderen Isomeren; „Plateau“-Werte für die HCN-Bildung werden sogar bei Raumtemperatur beobachtet [30, 207].

Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen mit Alkanen sind niedriger als für die Reaktionen mit Alkenen ( $k \approx 10^{-15}$  cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei Raumtemperatur); die Aktivierungsenergien sind höher [22, 203].

### 4.3.3. Alkine

Wie neuere Untersuchungen zeigen, muß bei den Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Alkinen unterschieden werden zwischen der Reaktion mit Acetylen und den Reaktionen mit den übrigen Alkinen.

Im Gegensatz zu den Reaktionen der meisten anderen Kohlenwasserstoffe liefert die Reaktion mit C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> beträchtliche Mengen (CN)<sub>2</sub> neben dem üblichen Produkt HCN [208, 209]. Der die Reaktionsfolge auslösende Angriff von aktivem Stickstoff auf C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ([C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] : [N] ≤ 0.01 : 1) ist relativ langsam ( $k \approx 5 \cdot 10^{-15}$  cm<sup>3</sup> molekül<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> bei 300 °K) [170, 194, 211], doch steigt die Reaktionsgeschwindigkeit mit wachsender Acetylen-Konzentration (0.05 : 1 ≤ [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>] : [N])

[203] E. R. Zabolotny u. H. Gesser, J. physic. Chem. 66, 854 (1962).

[204] P. A. Gartaganis u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 34, 1457 (1956).

[205] E. W. R. Steacie: Atomic and Free Radical Reactions. Reinhold Publishing Corp., New York 1954.

[206] R. W. Walker, J. chem. Soc. (London) A 1968, 2391.

[207] R. A. Back u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 32, 718 (1954).

[208] A. Schavo u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 37, 655 (1959).

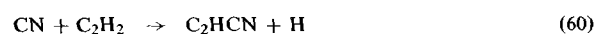
[209] J. Versteeg u. C. A. Winkler, Canad. J. Chem. 31, 129 (1953).

<1 : 1) stark an; mit steigender  $[C_2H_2]$  wird die Reaktion wieder langsam<sup>[170, 209a]</sup>.

*Kistiakowsky et al.*<sup>[209a]</sup> schlagen vor, daß die schnelle Reaktion von metastabilen Stickstoffmolekülen gestartet wird. Die langsame Reaktion soll nach ihren Vorstellungen nach einem ähnlichen Mechanismus ablaufen, wie ihn *Evans, Freeman* und *Winkler* für die Umsetzung mit  $C_2H_4$  vorschlugen [s. Gl. (45)–(48)].

Durch Zugabe von  $NH_3$  im Gegenstrom läßt sich die HCN-Ausbeute um etwa 50 % erhöhen<sup>[210]</sup>. Unter Bedingungen, bei denen die Reaktion schnell abläuft, wird ein Verlust an N-Atomen durch Zusatz von  $NH_3$  weitgehend unterbunden, während unter den Bedingungen einer langsamen Reaktion kaum eine Wirkung auftritt<sup>[209a]</sup>. Es schlägt sich außerdem ein braunes Polymeres (C = 65 %, N = 27 %, H = 7 %) auf den Wänden des Reaktionsgefäßes nieder<sup>[170, 208]</sup>. Weitere stickstoffhaltige Produkte sind  $NH_3$  und Cyanacetylen ( $C_2HCN$ )<sup>[186, 203]</sup>.

Diese Reaktion verläuft wahrscheinlich recht kompliziert<sup>[186]</sup>. Aus der massenspektrometrisch nachgewiesenen Bildung von  $C_2HCN$  geht hervor, daß Austauschreaktionen wie

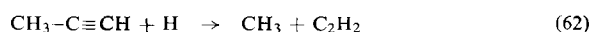
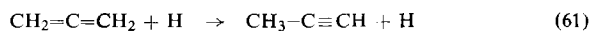


eine Rolle spielen könnten<sup>[170, 186]</sup>.

Das allgemeine Reaktionsverhalten wird nach *Safrany* und *Jaster* durch das als Produkt auftretende  $(CN)_2$  stark beeinflusst<sup>[170]</sup>.

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit Propin und 2-Butin ähneln denen der entsprechenden Alkene. Beide Verbindungen liefern größere Mengen  $(CN)_2$  (ungefähr 50 % des gebildeten HCN), jedoch nur verhältnismäßig wenig Polymere. Die Arrhenius-Parameter der Reaktionen mit Alkinen (außer Acetylen) sind denen der entsprechenden Alkenreaktionen vergleichbar<sup>[194]</sup>.

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit den isomeren Kohlenwasserstoffen Allen und Propin sind auffallend ähnlich<sup>[212]</sup> und liefern bedeutende Mengen  $C_2H_2$ . Die Ausbeuten sowohl an HCN als auch an  $C_2H_2$  steigen bei Zusatz von H-Atomen; es wird angenommen, daß das  $C_2H_2$  hier aus H-Atomreaktionen hervorgeht, z. B. nach



#### 4.3.4. Aromatische Kohlenwasserstoffe

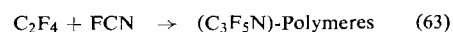
Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit aromatischen Kohlenwasserstoffen, bei denen sich in der Regel teerartige und feste Produkte absetzen<sup>[181, 213–215]</sup>, sind weniger gut untersucht. Bei der Reaktion mit

$C_6H_6$  wurden kleine Mengen Phenylisocyanid, Benzonitril und Pyridin (jedoch kein Anilin) erhalten<sup>[181, 215]</sup>.

Das Emissionsspektrum bei der Reaktion von aktivem Stickstoff mit festem Benzol zeigte die Vibrationsstruktur des nach höheren Wellenlängen verschobenen  $C_6H_6$ -Phosphoreszenzspektrums<sup>[216]</sup>, woraus auf eine Reaktion mit  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  geschlossen wurde.

#### 4.3.5. Andere organische Verbindungen

Sehr eingehend untersucht sind die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit einigen Alkylhalogeniden. Die perfluorierten Alkene  $C_2F_4$ ,  $C_3F_6$  und Perfluor-2-buten ergaben als hauptsächliches N-haltiges Produkt ein Polymeres (C = 26 %, F = 65 %, N = 9 %)<sup>[217]</sup>; daneben entstanden fluorhaltige Kohlenwasserstoffe und kleine Mengen FCN. Die Ausbeute an FCN wird möglicherweise durch die Reaktion mit dem Ausgangsalken unter Bildung eines Polymeren niedrig gehalten:



Zur Deutung der wesentlichen Eigenschaften dieser Systeme wurde eine Reaktionsfolge ähnlich dem Mechanismus der Reaktion von aktivem Stickstoff mit Äthylen nach *Evans, Freeman* und *Winkler*<sup>[11]</sup> vorgeschlagen.

Die Kinetik der Reaktion mit Perfluor-2-buten ist mit der Diffusionsflammentechnik verfolgt worden<sup>[218]</sup>. Die zu  $7 \cdot 10^{-14} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 313 °K abgeschätzte Geschwindigkeitskonstante stimmt nicht mit dem aus einer massenspektrometrischen Untersuchung folgenden Wert von  $k \leq 6 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$  bei 500 °K überein<sup>[194]</sup>.

Aus aktivem Stickstoff und chlorierten Methanen (außer  $CCl_4$ ) entstehen hauptsächlich HCl und HCN<sup>[27, 219]</sup>. Die Reaktionen sind insofern ungewöhnlich als die maximale HCN-Ausbeute temperaturabhängig ist. Möglicherweise wirkt das gebildete HCl als „Katalysator“, wie es auch beobachtet wird, wenn aktiver Stickstoff mit gewissen Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von HCl umgesetzt wird<sup>[32, 169]</sup>. Die Reaktion mit  $CCl_4$  liefert unter intensiver Flammenbildung<sup>[219]</sup>  $CNCl$  und  $Cl_2$ . Aus einer Produktverteilungsanalyse ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante zu  $k = 2 \cdot 10^{-12} \exp(-2.1 \text{ kcal/RT}) \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ <sup>[220]</sup>.

[213] *L. B. Howard* u. *G. E. Hillbert*, *J. Amer. chem. Soc.* 60, 1918 (1938).

[214] *P. M. Aronovich* u. *B. M. Mikhailov*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1956, 544.

[215] *P. M. Aronovich*, *N. K. Belsky* u. *B. M. Mikhailov*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1956, 696.

[216] *O. Dessaux* u. *P. Goudmand*, *Bull. Soc. chim. France* 1968, 2011.

[217] *M. Madhavan* u. *W. E. Jones*, *Canad. J. Chem.* 46, 3483 (1968).

[218] *M. Madhavan* u. *W. E. Jones*, *J. phys. Chem.* 72, 1812 (1968).

[219] *S. E. Sobering* u. *C. A. Winkler*, *Canad. J. Chem.* 36, 1223 (1958).

[220] *V. N. Balavanov* u. *K. P. Bychkova*, *Kinetika i Kataliz* 9, 173 (1968); *Kinetics and Catalysis* (engl. Übersetzung) 9, 140 (1968).

[209a] *C. A. Arrington jr.*, *O. O. Bernardini* u. *G. B. Kistiakowsky*, *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A* 310, 161 (1969).

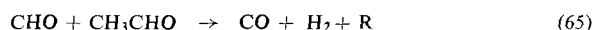
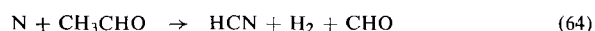
[210] *D. R. Safrany*, *R. R. Reeves* u. *P. Harteck*, *J. Amer. chem. Soc.* 86, 3160 (1964).

[211] *L. I. Avramenko* u. *V. M. Krasnen'kov*, *Izvest. Akad. Nauk SSSR, Otdel. chim. Nauk* 1964, 882; *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Sci. (engl. Übersetzung)* 1964, 770.

[212] *D. R. Safrany* u. *W. Jaster*, *J. phys. Chem.* 72, 3323 (1968).

Die Umsetzung von aktivem Stickstoff mit  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$  (Aktivierungsenergie  $E = 3.1$  bzw.  $3.4$  kcal mol $^{-1}$ ; sterischer Faktor  $P = 1.7 \cdot 10^{-3}$  bzw.  $3.6 \cdot 10^{-3}$ ) läßt HCN und  $\text{H}_2\text{O}$  als Hauptprodukte entstehen [221, 222].

Die Reaktion von aktivem Stickstoff mit  $\text{CH}_3\text{CHO}$  ergab keinen Hinweis auf Wasserstoffabspaltung durch N-Atome [223]. Hauptprodukte sind HCN,  $\text{H}_2$  und CO; dazu entstehen kleine Mengen Glyoxal und Substanzen mit den Massenzahlen  $m/e = 43$  und  $m/e = 86$ . Bei der Reaktion mit  $\text{CH}_3\text{CDO}$  wurde kein DCN gefunden;  $\text{H}_2 : \text{HD} : \text{D}_2$  betrug  $1 : 0.88 : 0.33$ . Es wurde die nachstehende Reaktionsfolge vorgeschlagen:



Die Massenlinie  $m/e = 43$  rührt möglicherweise von  $\text{R} = \text{CH}_2\text{CHO}$ . Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (64) ergab sich zu  $k_{64} = 2.0 \cdot 10^{-14}$  cm $^3$  molekül $^{-1}$  s $^{-1}$  bei 296 °K.

Eine qualitative Untersuchung der entsprechenden Reaktion mit  $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$  deutet auf einen ähnlichen Verlauf [223].

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit  $\text{CH}_3\text{NH}_2$  und  $\text{CH}_3\text{CN}$  ergaben HCN als typisches Hauptprodukt [28, 181, 224]. Der „Plateau“-Wert der HCN-Bildung scheint mit der Temperatur zu steigen.

## 5. CN-Emission

Die Reaktionen von aktivem Stickstoff mit kohlenstoffhaltigen Verbindungen sind allgemein von einer charakteristischen CN-Emission begleitet. Sowohl die rote ( $\text{A}^2\Pi \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ ) als auch die violette ( $\text{B}^2\Sigma \rightarrow \text{X}^2\Sigma$ ) CN-Bande sind in den bei diesen Reaktionen auftretenden Flammen beobachtet worden [70]; sie sind sehr eingehend untersucht worden, um aufzuklären, wie die betreffenden elektronisch angeregten Zustände des CN besetzt werden.

Wie bereits erwähnt ist die  $(\text{CN})_2$ -Ausbeute der meisten Reaktionen von Kohlenwasserstoffen mit aktivem Stickstoff gering. Die Intensität der Reaktionsflammen gibt aber nach Strutt nicht unbedingt einen Hinweis auf das Ausmaß der zu HCN führenden Hauptreaktionen [5, 8]. Dementsprechend haben Avramenko und Krasnen'kov zeigen können, daß die Bildungsgeschwindigkeiten von  $(\text{CN})_2$  und HCN nicht unmittelbar mit der Intensität der CN-, CH- und  $\text{C}_2$ -Emissionsspektren der Reaktionen von aktivem Stickstoff mit  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$  und  $\text{CCl}_4$  verknüpft sind [225].

[221] M. J. Sole u. P. A. Gartaganis, Canad. J. Chem. 41, 1097 (1963).

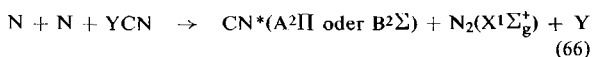
[222] P. A. Gartaganis, Canad. J. Chem. 43, 935 (1965).

[223] R. M. Lambert, M. I. Christie, R. C. Goldworthy u. J. W. Linnett, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 302, 167 (1968).

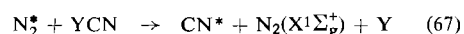
[224] G. R. Freeman u. C. A. Winkler, J. phys. Chem. 59, 780 (1955).

[225] L. I. Avramenko u. V. M. Krasnen'kov, Izvest. Akad. Nauk SSSR, Ser. Chim. 1966, 1911; Bull. Acad. Sci. USSR, Div. chem. Ser. (engl. Übersetzung) 1966, 1849.

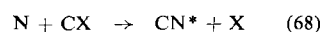
Die Besetzung elektronisch angeregter CN-Radikale bei Reaktionen des aktiven Stickstoffs geht kompliziert vonstatten. Intensitätsmessungen der CN-Emissionen bei Reaktionen mit Cyanderivaten oder halogenierten Kohlenwasserstoffen ergaben drei unterscheidbare Besetzungsverteilungen für die Vibrationsenergie in den beiden Zuständen  $\text{A}^2\Pi$  und  $\text{B}^2\Sigma$  [226], für die drei Bildungsweisen vorgeschlagen wurden. Die erste Besetzungsverteilung wurde vorwiegend bei Reaktionen mit Cyanderivaten YCN bei Drücken  $< 0.1$  Torr beobachtet und einer der folgenden Reaktionen zugeschrieben:



oder



Bei der zweiten Besetzungsverteilung, die mit halogenierten Kohlenwasserstoffen bei höheren Drücken und mäßig hoher Ausgangskonzentration beobachtet wird, wurde die CN-Anregung der Reaktion



zugeschrieben.

Eine dritte Besetzungsverteilung wurde bei den Reaktionen von Cyanderivaten und halogenierten Kohlenwasserstoffen unter den Bedingungen der Bildung „blauer“ Flammen, d. h. bei niedrigen Ausgangskonzentrationen, beobachtet, wenn noch das erste positive System des aktiven Stickstoffs sichtbar ist. Die Emission rührt von zuvor gebildeten CN-Molekülen, die nach



oder



angeregt worden sind. Nach Intensitäts- und kinetischen Messungen handelt es sich bei  $\text{N}_2^*$  in Reaktion (70) um  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ , möglicherweise auch um  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$  in einem hochangeregten Schwingungszustand (mit Energie  $> 149$  kcal/mol) [227].

Messungen der optischen Absorption von nicht-angeregtem CN in Flammen aktiven Stickstoffs bestätigen diese Vorstellungen [228].

## 6. Der $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ -Zustand

Reaktionen des aktiven Stickstoffs, die nicht befriedigend als Reaktionen von N-Atomen gedeutet werden konnten, sind früher häufig  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ -Molekülen zugeschrieben worden. Da der Übergang in den  $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ -Grundzustand durch Lichtemission spinverboten ist, sind die  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle relativ langlebig und könnten daher als weitere Reaktionsteilnehmer fun-

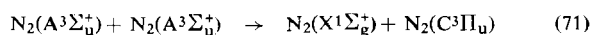
[226] T. Iwai, M. I. Savadatti u. H. P. Broida, J. chem. Physics 47, 3861 (1967).

[227] J. C. Boden u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A 305, 93 (1968).

[228] T. Iwai, D. W. Pratt u. H. P. Broida, J. chem. Physics 49, 919 (1968).

gieren<sup>[12a, 17]</sup>. Mehreren Autoren ist es kürzlich gelungen,  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Teilchen zu beachtlichen Konzentrationen in Gegenwart nur geringer Konzentrationen von N-Atomen anzureichern<sup>[53, 54, 143]</sup>.

Wie bereits erwähnt [Abschnitt 3, Gl. (5)], ist die wohl wichtigste Reaktion der  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle die schnelle Reaktion mit  $N(^4S)$ -Atomen unter Bildung schwingungsangeregter Moleküle im elektronischen Grundzustand<sup>[53]</sup>. Es ist interessant anzumerken, daß  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle in hohen Schwingungsniveaus nicht annähernd so schnell durch N-Atome gelöscht werden ( $k = 5 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[228a]</sup>. Durch den Prozeß



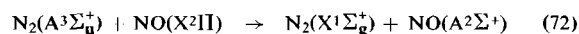
kann Energie gespeichert werden ( $k_{71} = 2.1 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molekül}^{-1} \text{ s}^{-1}$ )<sup>[228b]</sup>. Die anfängliche Bildung von H-Atomen in Reaktionen von aktivem Stickstoff mit organischen Verbindungen könnte durchaus auf Energieübertragung von  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  beruhen. Dieses Molekül mit einer Energie von 142–146 kcal/mol kann auch zur Besetzung von Triplettzuständen verhelfen (triplet sensitizer)<sup>[143]</sup>. Bei Reaktanden mit niedrig liegenden Triplett-niveaus, z. B.  $(CN)_2$ ,  $SO_2$  oder

[228a] M. P. Weinreb u. G. G. Mannella, J. chem. Physics 50, 3129 (1969).

[228b] D. H. Stedman u. D. W. Setser, J. chem. Physics 50, 2256 (1969).

$CS_2$ , führt die Reaktion mit  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  im allgemeinen zu einer Emission, die auf einem schnellen Triplett-Triplett-Übergang der Reaktanden beruht. Bei anderen Reaktanden, z. B.  $N_2O$  und  $O_2$ , bewirken die  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle eine teilweise Dissoziation<sup>[104, 143]</sup>.

Die Anregung von NO durch  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  erfolgt mit günstigem Wirkungsquerschnitt nach



Ungefähr die Hälfte der energieübertragenden Kollisionen von  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  mit NO führt zu dessen Anregung<sup>[229]</sup>.

Zum Nachweis von  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  ist die 2537-Å-Quecksilberemission vorgeschlagen worden<sup>[56, 230–232]</sup>.

Die Bedeutung der  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Moleküle in aktivem Stickstoff wird allerdings durch ihre relativ geringe Konzentration etwas herabgesetzt: größenordnungsmäßig kommt auf 1000 N-Atome nur ein  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ -Molekül.

Eingegangen am 24. März 1969 [A 744]  
Übersetzt von Dr. K. W. Böddeker, Karlsruhe

[229] R. A. Young u. G. A. St. John, J. chem. Physics 48, 898 (1968).

[230] A. Granzow, M. Z. Hoffman, N. N. Lichtin u. S. K. Wason, J. physic. Chem. 72, 3741 (1968).

[231] A. Granzow, M. Z. Hoffman, N. N. Lichtin u. S. K. Wason, J. physic. Chem. 72, 1402 (1968).

[232] R. A. Young u. G. A. St. John, J. chem. Physics 48, 2572 (1968); C. H. Dugan, Canad. J. Chem. 47, 2314 (1969).

## Struktur und Immunogenität synthetischer Modellantigene

Von Erwin Rüde<sup>[\*]</sup>

*Vollsynthetische Modellantigene werden in der immunologischen Forschung häufig verwendet. In den meisten Fällen handelt es sich um lineare oder verzweigte Polypeptide, die durch Polymerisation von N-Carboxy- $\alpha$ -aminosäureanhydriden oder durch Polymerisation definierter Oligopeptide hergestellt werden. Diese übersichtlich aufgebauten Antigene ermöglichen durch ihre große Variabilität ein systematisches Studium der chemischen und physikalischen Faktoren, die für die Immunogenität, d.h. die Fähigkeit einer Substanz, im höheren Organismus die Bildung von Antikörpern auszulösen, von Bedeutung sind. Die genetische Kontrolle der Immunantwort konnte mit sehr einfachen synthetischen Antigenen erstmals genauer analysiert werden. Die Ergebnisse lassen eine Reihe immunologischer Phänomene besser verstehen und tragen zur Aufklärung der komplexen Vorgänge bei, die unter dem Einfluß eines Antigens zur Bildung spezifischer Antikörper führen.*

### 1. Einleitung

Von sehr vielen Krankheitserregern – Bakterien und Viren – weiß man, daß sie im höheren Organismus nach überstandener Infektion eine spezifische Immunität hinterlassen können. Um 1890 entdeckten von

Behring und Kitasato<sup>[1]</sup>, daß Immunität mit dem Auftreten von Schutzstoffen im Serum – den Antikörpern – verbunden ist, die spezifisch gegen die ursprünglich eingedrungenen Mikroorganismen oder deren Toxine gerichtet sind.

Antikörper sind Serumproteine; sie konnten erst 1938 von Tiselius und Kabat<sup>[2]</sup> der Klasse der  $\gamma$ -Globuline

[\*] Dr. E. Rüde  
Max-Planck-Institut für Immunbiologie  
78 Freiburg-Zähringen, Stübeweg 51

[1] Siehe W. Hennessen, Dtsch. med. Wschr. 90, 2181 (1965).

[2] A. Tiselius u. E. A. Kabat, Science (Washington) 87, 372, 416 (1938); E. A. Kabat, J. exp. Medicine 69, 103, 119 (1939).