

Von Heinz Georg Wagner und Jürgen Wolfrum^[*]

In den letzten Jahren sind mehrere Methoden entwickelt worden, die eine quantitative Untersuchung der Reaktionen freier Atome in der Gasphase ermöglichen. Im vorliegenden Beitrag werden Reaktionen von Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Halogenatomen mit einfachen Molekülen besprochen. Die Ergebnisse solcher Untersuchungen sind für das Verständnis chemischer Umsetzungen und für viele technische Anwendungen – wie Explosions- und Verbrennungsprozesse, Halogenierungen, chemische Laser – von grundsätzlicher Bedeutung.

1. Einleitung

Reaktionen von Atomen gehören zu den einfachsten chemischen Prozessen. An ihnen lassen sich viele typische Eigenschaften von Reaktionen zwischen neutralen Teilchen gut beobachten, und auch für eine quantitative theoretische Behandlung bieten sie die besten Voraussetzungen. Zu diesen Eigenschaften zählen neben den Geschwindigkeitskonstanten und den scheinbaren (Arrhenius-)Aktivierungsenergien noch Informationen über den aktivierte Komplex, die „Bewegung“ der Reaktionspartner während des Reaktionsprozesses, die Wahrscheinlichkeit für verschiedene Reaktionskanäle, d. h. für die Bildung verschiedener Reaktionsprodukte, die Verteilung der Reaktionsenergie auf die Reaktionsprodukte etc. Auch lassen sich für Atome Unterschiede im Reaktionsverhalten bei Änderung des Elektronenzustandes oder bei hoher kinetischer Energie der Reaktionspartner leicht verfolgen.

Andererseits gehört die praktische Ausnutzung rasch ablaufender Reaktionen freier Atome und Radikale zur Erzeugung von Energie aus Verbrennungsprozessen zu den ältesten chemischen Techniken überhaupt. In neuerer Zeit wird immer deutlicher, daß die stürmische Ausweitung des Einsatzes von Verbrennungsprozessen einen Stand erreicht hat, bei dem bereits ein merklicher Einfluß auf die natürliche Atmosphäre ausgeübt wird. Eine möglichst vollständige Kenntnis der bei Explosions- und Verbrennungsvorgängen ablaufenden Elementarschritte (s. z. B. Abschnitte 2 und 4) ist daher nicht nur im Hinblick auf eine günstige Ausnutzung der Reaktionsenergie notwendig, sondern auch Voraussetzung für erfolgreiche Bemühungen, die Bildung unerwünschter Produkte wie CO, NO, O₃ und die unvollständige Verbrennung der verwendeten Kohlenwasserstoffe zu unterdrücken. Darüber hinaus spielen die Reaktionen freier Atome bei vielen photochemisch oder strahlenchemisch ausgelösten Prozessen technischer Art (z. B. Reaktionen von Halogen- und Wasserstoffatomen mit Kohlenwasserstoffen; s. Abschnitte 2.4 und 5.3) oder in der Erdatmosphäre eine wesentliche Rolle. In jüngster Zeit hat die intensive Erforschung von Atomreaktionen zur Entdeckung des chemischen Lasers geführt. Der chemische Laser, der noch am Anfang seiner Entwicklung steht, verspricht interessante Anwendungsmöglichkeiten

etwa bei der Erzeugung von Plasmen, zur Einleitung kontrollierter Kernfusionen und zur Lösung zahlreicher technischer Probleme. Einige für den chemischen Laser wichtige Atomreaktionen sollen im folgenden (s. Abschnitte 2.2 und 5.1) näher beschrieben werden.

Es ist seit langem bekannt, daß man auch durch sorgfältige Analyse der stabilen Ausgangs- und Endprodukte einer chemischen Umsetzung meist nur in sehr unzuverlässiger Weise auf Elementarreaktionen schließen kann. Dies ist der Ursprung zahlreicher Fehlinterpretationen von Reaktionsabläufen. Man muß deshalb versuchen, die interessierenden Elementarschritte aus den zusammengesetzten Reaktionsabläufen „herauszulösen“ und getrennt ablaufen zu lassen. Bei Temperaturen von einigen tausend Grad Kelvin, wobei die interessierenden Atome im thermischen Gleichgewicht mit stabilen Molekülen in merklicher Konzentration vorliegen, sind meistens nur wenige Stöße zu einer Weiterreaktion der Atome erforderlich (Reaktionszeiten bei Atmosphärendruck 10⁻⁸–10⁻⁷ s). Bei tieferen Temperaturen (200–1000°K) und verminderter Druck (einige Torr) stellen sich jedoch bequem messbare Reaktionszeiten (10⁻³–10⁻¹ s) ein. Methoden zur Erzeugung von Atomen unter solchen Bedingungen sind, z. B. in Form der elektrischen Entladung oder der Photolyse, schon länger bekannt. Zuverlässige quantitative Untersuchungsergebnisse konnten auf diesem Wege aber erst in den letzten Jahren mit einer wesentlich verbesserten Analysentechnik zur genauen Bestimmung von Atomen und Radikalen erreicht werden. Dazu gehören verschiedene spektroskopische Methoden, z. B. Elektronenspinresonanz- und Massenspektroskopie sowie der empfindliche Nachweis von Chemilumineszenz oder Resonanzfluoreszenz in Anwesenheit von Atomen. Ein bequemer Nachweis einzelner Atome gelang zuerst aufgrund der Oberflächenionisation (Langmuir-Taylor-Detektor) bei Alkalimetallatomen, deren Reaktionen mit Halogenverbindungen sehr detailliert in gekreuzten Molekularstrahlen untersucht werden konnten. Auf diese Weise lassen sich die wohl genauesten Informationen über den mikroskopischen Ablauf einer chemischen Reaktion neutraler Teilchen erhalten. Einige typische Belege für Reaktionen von Alkalimetallatomen sind kürzlich beschrieben worden^[1], eine ausführliche Darstellung findet sich z. B. in^[2–4].

Inzwischen sind Molekularstrahl-Streuexperimente auch mit anderen Atomarten bekannt geworden^[5], doch liegen bisher wenige Ergebnisse für die praktisch wichtigen Atomreaktionen im H-C-N-O-System vor. In diesem Fortschritts-

[*] Prof. Dr. H. Gg. Wagner und Dr. J. Wolfrum
Institut für Physikalische Chemie der Universität
34 Göttingen, Bürgerstraße 50

bericht sei darum auf Molekularstrahluntersuchungen nicht weiter eingegangen, sondern es sollen neuere Ergebnisse über Reaktionen von Wasserstoff-, Kohlenstoff-, Sauerstoff- und Halogenatomen^[1] mit einfachen Molekülen mitgeteilt und die dabei benutzten Untersuchungsmethoden erläutert werden. Die Auswahl der Beispiele ist natürlich mit einer gewissen Willkür behaftet. Es sind jedoch schon recht vollständige Sammlungen der gegenwärtig bekannten Geschwindigkeitskonstanten von Elementarreaktionen erschienen^[6–9].

2. Wasserstoffatome

2.1. Reaktion mit H₂

Die Austauschreaktion von Wasserstoffatomen mit Wasserstoffmolekülen ist das klassische Lehrbuchbeispiel für eine Atomreaktion. Diese Reaktion kommt dem Wunsch nach einer möglichst vollständigen theoretischen Behandlung eines chemischen Elementarprozesses am weitesten entgegen. Die ersten experimentellen und theoretischen Arbeiten dazu liegen bereits über 40 Jahre zurück, doch war lange Zeit ungeklärt geblieben, welcher Seite die Discrepanz der Resultate anzulasten war. Erst vor kurzem konnten auf beiden Seiten Fortschritte erzielt werden, die einen sinnvollen quantitativen Vergleich der Ergebnisse gestatten.

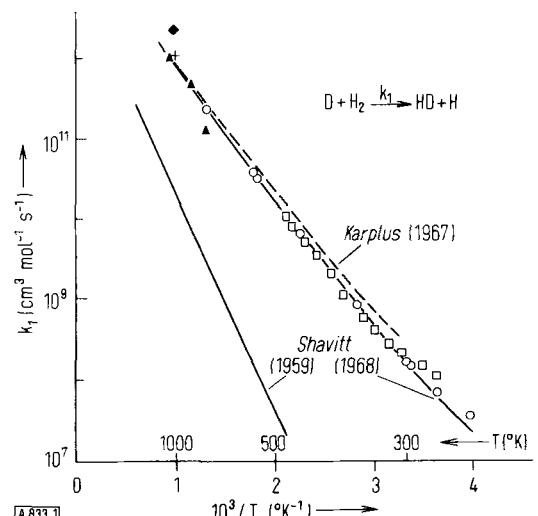
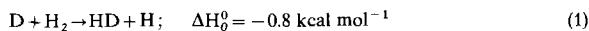


Abb. 1. Berechnete (Kurven) und gemessene (Punkte) Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion D + H₂.
 □ [10], ○ [11], + [12], ◆ [13], ▲ [14]; — [16, 17], --- [18].

Abbildung 1 zeigt in Arrhenius-Auftragung neuere Resultate^[10–18] aus Experimenten (Punkte) und Rechnungen (ausgezogene Linien) für die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion



Man erkennt deutlich, daß die direkte Beobachtung der Reaktion (leere Kreise und Quadrate) gegenüber früheren

[*] Über Reaktionen von N-Atomen und angeregten N₂-Molekülen berichteten G. R. Brown u. C. A. Winkler, Angew. Chem. 82, 187 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 181 (1970).

Messungen (volle Punkte), bei denen nur der Gesamtumsatz



untersucht werden konnte, einen wesentlich größeren Temperaturbereich umfaßt und genauere Werte der Geschwindigkeitskonstante ergibt.

Eine Anordnung, mit der sich in sehr übersichtlicher Weise die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (1) sowie anderer Atom-Molekül-Reaktionen direkt messen lassen, ist in Abbildung 2 wiedergegeben. Sie besteht aus einem Strömungssystem in Verbindung mit einem Elektronenspinresonanz(ESR)- und einem Massenspektrometer^[19].

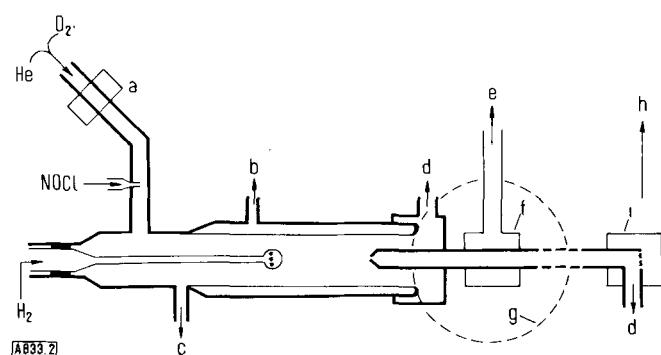


Abb. 2. Strömungsanordnung zur direkten Untersuchung von Atom-Molekül-Reaktionen [19].

Der Strömungsreaktor aus Quarz kann durch einen Thermostaten (b) oder einen Ofen auf Temperaturen zwischen 200 und 1100 K gebracht werden. Durch einen Seitenarm gelangen die zu dissoziierenden Gase (hier D₂) in einem Trägergas (Helium oder Argon) in eine elektrodenlose Mikrowellenentladung (a: Leistung 50–200 W). Den Atomen werden durch einen beweglichen Einlaß an verschiedenen Stellen im Strömungsreaktor stabile Reaktionspartner (hier H₂) zugemischt (Mischungszeit 10⁻³ s). Der Gesamtdruck (c: Manometer, d: Pumpe) liegt gewöhnlich zwischen 2 und 10 Torr, die Reaktionszeiten betragen ≈ 10⁻² s, die Lebensdauer der Atome bezüglich Rekombination an der Wand ist bei geeigneter Behandlung der Gefäßwände (z. B. Spülung mit 5-proz. HF-Lösung) 1–0.1 s. Aufgrund der geringen Atomkonzentration (Partialdruck der Atome 10⁻²–10⁻³ Torr) findet während der Reaktionszeit keine nennenswerte Rekombination der Atome untereinander statt. Mit einer Quarzsonde werden dem Strömungsreaktor in der gewünschten Phase der Reaktion Gasproben entnommen, die auf 0.1 Torr entspannt und schnell durch den Resonator (f) des ESR-Spektrometers (e) gesaugt werden (g: Magnetpole). Hier sind Atome noch bei einem Partialdruck von 10⁻⁵ Torr quantitativ nachweisbar. Anschließend können stabile Komponenten (Rekombination der Atome an der Wand) z. B. mit einem Massenspektrometer (h) oder einem Gaschromatographen analysiert werden (i: Ionquelle).

Während bei den klassischen Versuchen von Wood-Bonhoeffer zum Nachweis der Atome nur unspezifische Methoden (Messung der Rekombinationswärme der Atome an Metallocberflächen; Diffusionsspaltrohr) zur Verfügung standen, ermöglicht nunmehr die ESR-Spektroskopie einen genauen spezifischen Nachweis der Atome (die Atome absorbieren aufgrund unterschiedlicher Linienaufspaltung bei verschiedenen Magnetfeldstärken). Atomare H-D-Austauschprozesse wie Reaktion (1) können mit diesem Verfahren besonders gut beobachtet werden.

Den Messungen der Geschwindigkeitskonstanten stehen vielfältige Versuche einer rein theoretischen Berechnung gegenüber. Grundlage solcher Berechnungen ist eine möglichst genaue Kenntnis der Kräfte, die während der Reaktion zwischen den Reaktionspartnern wirken. Diese Kräfte

lassen sich durch eine oder – falls während der Reaktion ein Wechsel des Elektronenzustandes eintritt – durch mehrere „Potentialflächen“ darstellen. Diese „Energiehyperflächen“ geben die potentielle Energie eines Moleküls^[*] in Abhängigkeit von den Lagen aller Atome für einen bestimmten Elektronenzustand an. Für ein zweiatomiges Molekül entsprechen sie den bekannten Potentialkurven, für ein dreiatomiges Molekül hängen sie bereits von drei Abständen ab. Eine Vereinfachung ergibt sich, wenn man bei der Reaktion zwischen einem Atom und einem Molekül nur den Fall betrachtet, in dem das reagierende Atom (A) unter einem konstanten Winkel auf das Molekül (BC) stößt. Die potentielle Energie des „Moleküls“ ABC hängt dann nur noch von zwei Abständen (r_{A-B} , r_{B-C}) ab und lässt sich als „Energiegebirge“ durch eine Höhenlinienkarte darstellen. Abbildung 3 zeigt eine derartige Karte für die Reaktion^[**] $H + H_2$ ^[20]. Sie wurde ohne Zuhilfenahme experimenteller Informationen quantenmechanisch berechnet, wobei die Wechselwirkung von insgesamt 15 Orbitalen (1 s, 1 s', 2 p_x, 2 p_y, 2 p_z für jedes H-Atom) berücksichtigt wurde. Im Gegensatz zu früheren Rechnungen findet sich kein Hinweis auf einen stabilen H_3 -Komplex, d.h. eine Potentialmulde auf dem „Paß“ des Potentialgebirges.

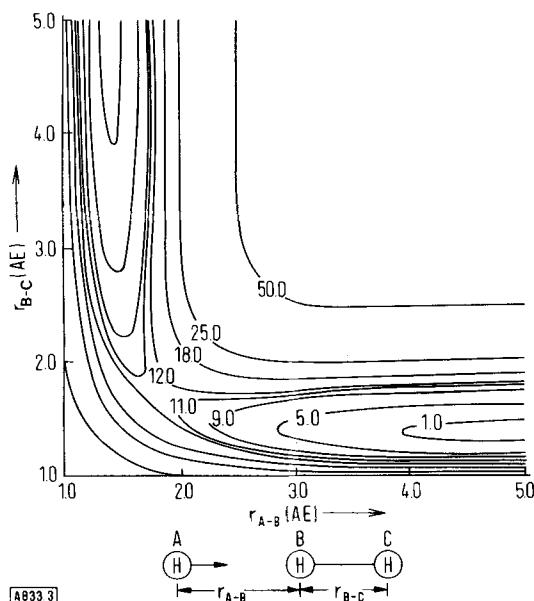


Abb. 3. Quantenmechanisch berechnete Potentialfläche für die Reaktion $H + H_2$ [20]. Höhenlinien in kcal mol^{-1} , Kernabstände in atomaren Einheiten ($1 \text{ AE} = 0.52 \text{ \AA}$).

Die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (1)^[***] kann mit Hilfe einer Potentialfläche nun auf zwei wesentlich verschiedenen Wegen erhalten werden. Zum einen lässt sich die Theorie des *Übergangszustandes*^[21] anwenden.

[*] Bei einer Reaktion fasst man alle Teilchen zu einer Art „Supermolekül“ zusammen.

[**] Für die Reaktion $H + H_2$ sind die linearen Stöße von H-Atom und H_2 -Molekül die wichtigsten, da dabei die niedrigste Energiebarriere überwunden werden muß.

[***] Die Form der Potentialfläche ändert sich nur geringfügig, wenn man von $H + H_2$ zur Reaktion $D + H_2$ übergeht. Es muß jedoch die Differenz der Nullpunktsenergien des H_3 - und des DH_2 -Komplexes berücksichtigt werden.

Dabei entnimmt man der Potentialfläche die Eigenschaften des aktivierte Komplexes und die Höhe der Potentialschwelle E_c ^[1], d.h. man benutzt nur einen kleinen Ausschnitt – die Umgebung des „Passes“ – der gesamten Fläche.

Abbildung 1 enthält die von Shavitt so für die Reaktion (1) erhaltenen Ergebnisse. Hierfür wurde zunächst eine von Boys und Shavitt^[15] quantenmechanisch berechnete Potentialfläche benutzt, die nur die Wechselwirkung von insgesamt 6 Orbitalen (1 s, 1 s' für jedes H-Atom) berücksichtigt; es resultierte eine zu hohe Potentialschwelle ($E_c = 15.4 \text{ kcal/mol}$) und damit eine recht unbefriedigende Übereinstimmung mit den experimentellen Daten^[16]. Wesentlich besser ist die Übereinstimmung^[17] bei Benutzung der in Abbildung 3 gezeigten Fläche, deren Berechnung insgesamt 15 Orbitale einbezieht.

Einen ganz anderen Weg beschritten Karplus et al.^[23]. Sie betrachteten nicht den Komplex, sondern verfolgten die Bewegung von drei H-Atomen auf der Potentialfläche

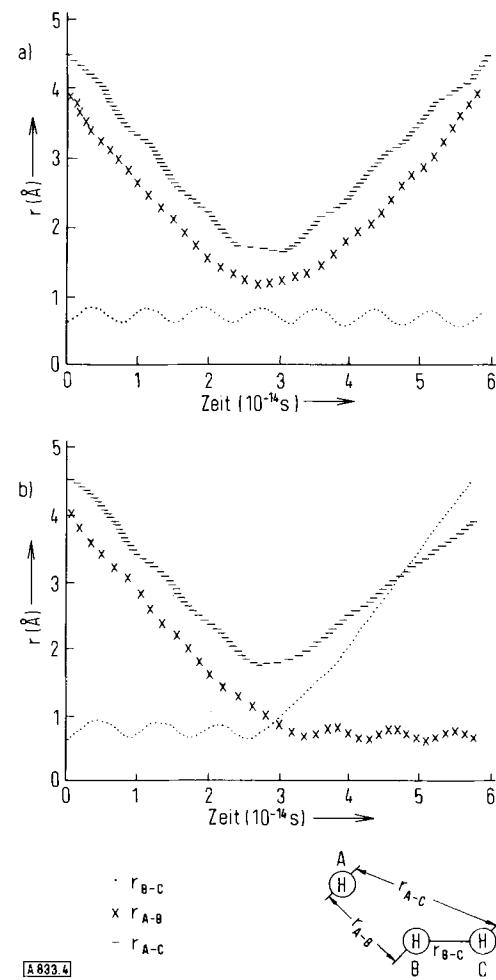


Abb. 4. Bewegung der drei H-Atomkerne bei der Reaktion $H + H_2$ [23].

durch schrittweise Integration der klassischen Bewegungsgleichung. Abbildung 4 gibt dafür zwei Beispiele. Es sind jeweils die Abstände der drei beteiligten Atome in Abhängigkeit von der Zeit aufgetragen. In einem Fall (Abb. 4a)

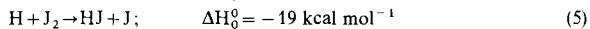
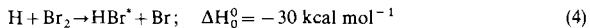
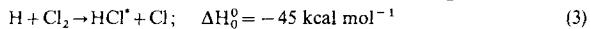
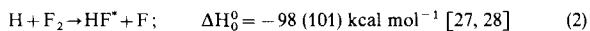
[*] Eine Diskussion der Zusammenhänge zwischen der Potentialschwelle (E_c), der Schwellenenergie (E_0) und der experimentell ermittelten Arrhenius-Aktivierungsenergie (E_{exp}) findet sich in [22].

findet beim Stoß des H-Atoms (A) mit dem H₂-Molekül (BC) keine Reaktion statt; das H₂-Molekül zeigt eine ungestörte Nullpunktsschwingung. Das zweite Bild (4b) zeigt, daß eine Reaktion erfolgt ist; das Molekül AB hat sich gebildet, und das Atom C entfernt sich von AB. Derartige Rechnungen wurden für verschiedene Anfangsbedingungen (Relativgeschwindigkeiten, Orientierungen der Stoßpartner, Rotationszustände von H₂) ausgeführt. Durch geeignete Mittelung über eine Maxwell-Boltzmann-Verteilung der Anfangsbedingungen der Reaktanden konnte dann die in Abbildung 1 gezeigte makroskopische Geschwindigkeitskonstante k₁ in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt werden.

Die Übereinstimmung mit den experimentellen Daten ist bei höheren Temperaturen gut. Bei tieferen Temperaturen (T < 300 °K) läßt sich diese weitgehend klassische Behandlung nicht mehr anwenden; hier muß der Tunneleffekt berücksichtigt werden^[24, 25].

2.2. Reaktionen mit Halogenen

Die Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Cl₂ und Br₂ spielen als Kettenschritte bei der Chlorknallgas- und der Bromwasserstoff-Reaktion eine große Rolle. Ihre Geschwindigkeitskonstanten sind schon seit langem recht gut bekannt. Kürzlich gelang es Talroze et al.^[26], auch die Reaktion mit F₂ direkt zu untersuchen. In Abbildung 5 sind die Geschwindigkeitskonstanten der vier Reaktionen^[*]



aufgetragen. Die Reaktionen sind alle sehr schnell, doch sei darauf hingewiesen, daß die Reaktion (2), die am stärksten exotherm ist, deutlich langsamer abläuft als die Reaktionen (3), (4) und (5)^[**].

In jüngster Zeit haben diese Reaktionen wieder besondere Aufmerksamkeit gefunden. Es zeigte sich, daß die entstehenden Halogenwasserstoff-Moleküle eine starke Schwingungs- und Rotationsanregung aufweisen, die sich durch Chemilumineszenz im Infraroten bemerkbar macht. Durch Beobachtung dieser Emission konnten Polanyi et al.^[36] z. B. für die Reaktion (3) nachweisen, daß ungefähr 45 Prozent der verfügbaren Reaktionsenergie in Schwingungsenergie des entstehenden HCl⁺ (mit 1 bis 6 Schwingungsquanten) umgewandelt wird. Auch die Verteilung der Rotationsenergie zeigt starke Abweichungen von der Gleichgewichtsbesetzung (Maximum bei J=12).

[*] Die Reaktionsenthalpien sind, wenn nicht anders vermerkt, nach JANAF-Thermochemical Tables (Dow Chemical Company, Midland, Mich. 1965; First Addendum 1966) berechnet.

[**] Das Beispiel zeigt, daß man bei der Anwendung der empirischen Regel von Polanyi et al. [33, 34], wonach in einer homologen Reihe exothermer Elementarschritte der Art A+BC→AB+C die Aktivierungsenergie bei den stärker exothermen Reaktionen abnimmt, sorgfältig den Typ der Reaktion berücksichtigen muß. Die Regel versagt, wenn innerhalb der homologen Reihe zwei Atome oder charakteristische Gruppen variiert werden. Das ist bei den Reaktionen (2–5) der Fall (gleichzeitige Änderung von B und C) [35].

Diese experimentell bestimmte Verteilung der Reaktionsenergie auf die Reaktionsprodukte ermöglicht einen Einblick in die Gestalt der für die Reaktion maßgebenden

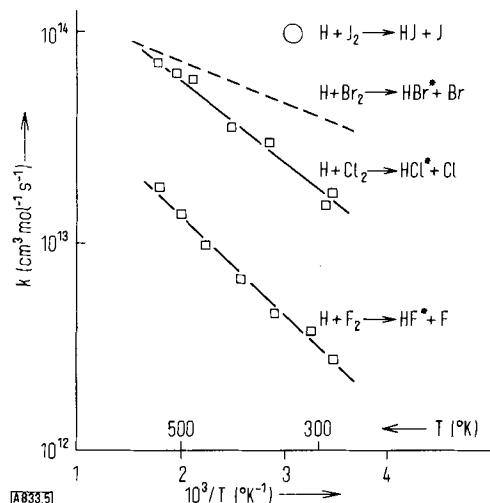


Abb. 5. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Halogenmolekülen.

□ [26], ○ [31, 32]; --- [29, 30].

Potentialfläche und zeigte außerdem eine interessante Möglichkeit zur Umwandlung chemischer Energie in Strahlungsenergie in einem chemischen Laser auf.

Der Zusammenhang zwischen der Form der Potentialfläche und der Schwingungsanregung der Reaktionsprodukte soll anhand von Abbildung 6 erläutert werden.

Für die Reaktion zwischen einem Atom (A) und einem Molekül (BC) sind zwei verschiedene Potentialflächen dargestellt. Der Einfachheit halber wird wiederum die lineare Anordnung von A und BC gewählt. Der Annäherung von A an BC, d. h. Verkleinerung des Abstandes r_{A-B}, entspricht im Höhenliniendiagramm die Bewegung eines Punktes entlang der gezeigten Linie („Reaktionskoordinate“) in einem Tal von rechts nach links. Im ersten Fall (Abb. 6a), bewegt sich der Punkt bergauf, wobei mit steigender Höhe der Weg geringster potentieller Energie immer mehr in y-Richtung führt, d. h. eine Verringerung von r_{A-B} ist mit einer Vergrößerung des Abstandes r_{B-C} der Atome im Molekül BC verbunden. Bei ausreichender kinetischer Energie der Stoßpartner wird schließlich ein Paß überquert. Der Punkt bewegt sich dann rasch abwärts in ein Tal, das bei einer exothermen Reaktion um den Betrag der Reaktionswärme tiefer liegt als das Eingangstal. Der Abstand zwischen dem neugebildeten Molekül AB und dem Atom C vergrößert sich, ohne daß eine Änderung des Abstandes r_{A-B}, d. h. eine Anregung der Schwingung des Produktmoleküls AB, erfolgt. Die Reaktionswärme wird dabei erst sehr spät, d. h. am Ende des Reaktionsweges, freigesetzt.

Ein anderes Bild erhält man, wenn die Reaktion auf einer Potentialfläche der in Abb. 6b gezeigten Form abläuft. Der Annäherung von A entspricht die Bewegung eines Punktes in einem flachen Tal von rechts nach links, d. h. bei der Reaktion ist keine oder nur eine kleine Energieschwelle zu überwinden. Das Tal fällt dann plötzlich sehr stark ab,

so daß sich der Punkt rasch abwärts bewegt und sehr kleine Abstände r_{A-B} erreicht, d.h. das Atom A wird von B „herangezogen“ und kann daher näher an B gelangen als es dem Gleichgewichtsabstand im Produktmolekül AB entspricht. Die weitere Bewegung zeigt, daß in diesem Fall die Vergrößerung des Abstandes zwischen dem neuen Molekül AB und dem Atom C mit einer gleichzeitigen periodischen Änderung des Abstandes r_{A-B} , d.h. mit einer Schwingungsanregung des Produktmoleküls AB, verbunden ist.

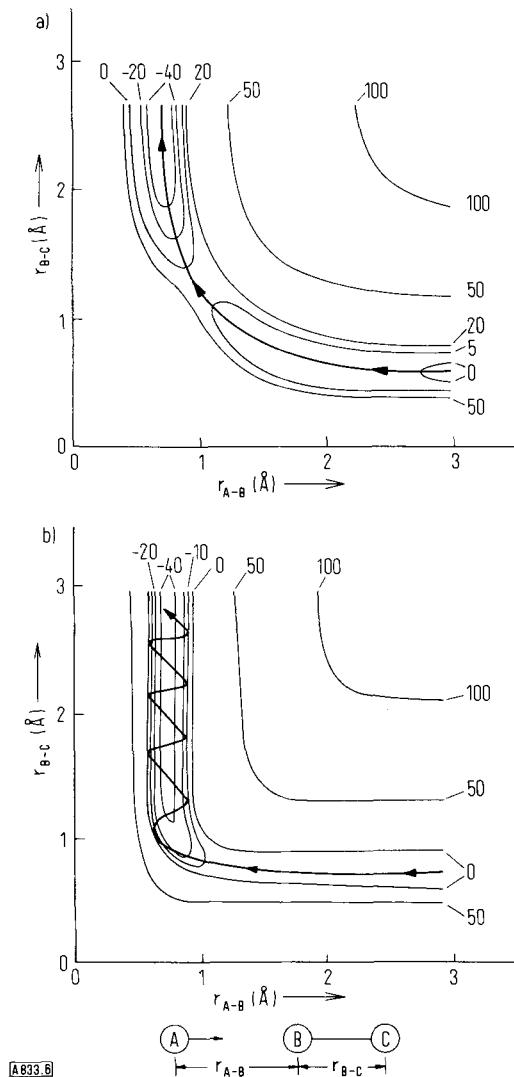


Abb. 6. Zusammenhang zwischen Gestalt der Potentialfläche und Schwingungsanregung des Produktmoleküls für eine exotherme Reaktion $A + BC \rightarrow AB + C$. Höhenlinien in kcal mol^{-1} .

Diese Beispiele geben zwei Extremfälle an, zwischen denen man für eine bestimmte Reaktion die quantenmechanisch („ab initio“) oder mit halbempirischen Methoden konstruierten Potentialflächen modifizieren kann, bis eine Übereinstimmung von gemessener und berechneter Verteilung der Energien in den Reaktionsprodukten erreicht ist. Berechnungen für die Reaktion (3) siehe [37–39].

Für den Betrieb des ersten chemischen Lasers benutzten Pimentel et al. [40, 41] ebenfalls die Reaktion (3). Hierzu

wurde die Chlorknallgasreaktion in einem Quarzrohr durch Blitzlichtphotolyse ausgelöst (s. Abb. 7).

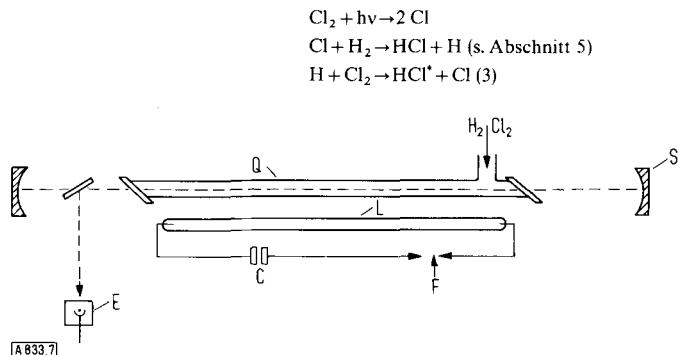
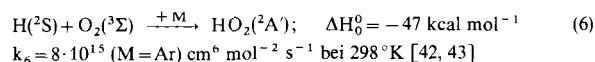


Abb. 7. Schema der HCl-Laser-Anordnung nach Pimentel et al. [40]. Q: Quarzrohr ($d = 14 \text{ mm}$, $L = 600 \text{ mm}$) mit im Brewster-Winkel angesetzten NaCl-Fenstern, L: Xenon-Blitzlampe, C: Kondensator ($E = 2000 \text{ Ws}$), F: Funkenstrecke, S: Hohlspiegel, E: InSb-Photodetektormodul.

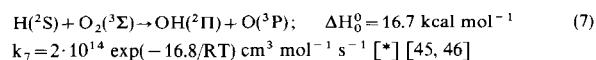
An den Enden des Reaktionsrohrs befanden sich schräg angebrachte NaCl-Fenster, die einen verlustfreien Austritt der IR-Emission des HCl^* -Moleküls erlauben. Diese Emission wurde durch zwei Laserspiegel in das Reaktionsrohr zurückreflektiert; sie bewirkt von einer gewissen Intensität an eine gemeinsame Emission der in der Reaktion (3) gebildeten HCl^* -Moleküle.

2.3. Reaktion mit O_2 und NO

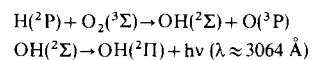
Für die Reaktion von Wasserstoffatomen mit O_2 gibt es zwei Möglichkeiten. Bei niedriger Temperatur ($T < 500^\circ\text{K}$) kommt es in Gegenwart eines Dreierstoßpartners (M) zur Anlagerung des H-Atoms.



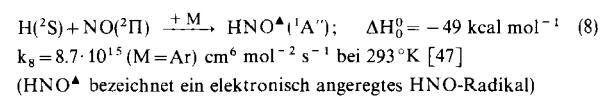
Bei der Knallgasexplosion tritt dieser Reaktionsweg längs der zweiten Explosionsgrenze in Konkurrenz zu der für Verbrennungsvorgänge wohl wichtigsten Reaktion zur Erzeugung von O-Atomen und OH-Radikalen.



Während für H-Atome im Grundzustand (^2S) die Reaktion (7) bei Raumtemperatur sehr langsam abläuft ($k_7 < 10^3 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), setzen sich H-Atome im ersten angeregten Zustand (^2P) mit O_2 sehr rasch zu elektronisch angeregten OH-Radikalen um [44].

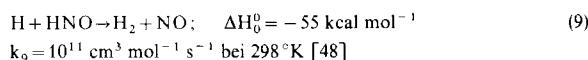


Ähnlich wie O_2 verhält sich auch NO:



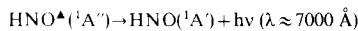
[\star] Die scheinbare Aktivierungsenergie (E_{exp}) ist hier und im folgenden in kcal mol^{-1} angegeben.

Das primär entstehende HNO-Radikal vermag schnell mit H-Atomen weiterzureagieren,



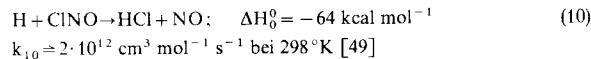
so daß eine homogene Rekombination der H-Atome zu H_2 stattfindet. Diese Eigenschaft zeigt Stickstoffoxid auch bei der Reaktion mit anderen Atomen (O, Halogene u. a.). Das erklärt die wichtige Rolle, die NO als Radikalfänger in der klassischen Kinetik spielt.

In neuerer Zeit wird NO außerdem zum wenig kostspieligen quantitativen Nachweis mancher Atomarten benutzt. Für H-Atome geschieht das in folgender Weise: Das bei der Reaktion (8) entstehende elektronisch angeregte HNO-Molekül (HNO^Δ) kann durch Lichtemission in den Grundzustand übergehen.



Die Intensität der Lumineszenz (I_{HNO^Δ}) ist proportional zu $[\text{H}]$ und $[\text{NO}]$ und läßt sich über ein geeignetes Filter mit einem Photomultiplier quantitativ erfassen^[49]. Bei konstanter NO-Konzentration kann die Lumineszenz so ein Maß für die relative Konzentration an H-Atomen sein.

Zur Bestimmung der Absolutkonzentration der H-Atome benutzt man das HNO-Leuchten als „Indikator“ für eine „Titration“ der H-Atome in der Gasphase. Hierzu werden die H-Atome z. B. mit NOCl umgesetzt:



Dabei wird H verbraucht und NO erzeugt, das nach obigem Schema in Anwesenheit von H zur HNO-Emission führt. Entspricht die zugesetzte NOCl -Menge genau der ursprünglichen H-Konzentration, so verschwindet das Leuchten vollständig, da sämtliche H-Atome verbraucht wurden. Der „Äquivalenzpunkt“ kann daher mit dem Photomultiplier genau bestimmt werden. Ebenso wie bei einer normalen Titration muß man natürlich auch hier darauf achten, daß keine anderen Reaktionen stören.

Weitere Titrations- und Indikator-Reaktionen sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1. Quantitativer Nachweis von Atomen durch Titration in der Gasphase.

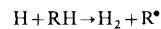
Atom	Indikatorreaktion	Emission	Titrationreaktion	Lit.
H	$\text{H} + \text{NO} \rightarrow \text{HNO}^\Delta$	$I_{\text{HNO}^\Delta} \sim [\text{H}] \cdot [\text{NO}]$	$\text{H} + \text{CINO} \rightarrow \text{HCl} + \text{NO}$	[49]
N	$\text{N} + \text{N} \rightarrow \text{N}_2^\Delta$	$I_{\text{N}^\Delta} \sim [\text{N}]^2$	$\text{N} + \text{NO} \rightarrow \text{N}_2 + \text{O}$	[50]
O	$\text{O} + \text{NO} \rightarrow \text{NO}^\Delta$	$I_{\text{NO}^\Delta} \sim [\text{O}] \cdot [\text{NO}]$	$\text{O} + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO} + \text{O}_2$	[51]
Cl	$\text{Cl} + \text{Cl} \rightarrow \text{Cl}_2^\Delta$	$I_{\text{Cl}^\Delta} \sim [\text{Cl}]^2$	$\text{Cl} + \text{CINO} \rightarrow \text{Cl}_2 + \text{NO}$	[52]

2.4. Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen

Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Kohlenwasserstoffen fällt bei deren Oxidation, Pyrolyse, Radiolyse und Photolyse eine wichtige Rolle zu. Bei der Umsetzung von H-Atomen mit Kohlenwasserstoffen steigt zumeist schon nach wenigen Schritten die Zahl der Produkte und mög-

lichen Folgereaktionen sehr stark an, so daß eine zuverlässige Ermittlung der Primärschritte lange Zeit nicht möglich war. Es sollen hier neuere Ergebnisse für einige typische Beispiele angeführt werden, die bei Kenntnis der Bindungsenergien die Verhältnisse der Reaktionen von H-Atomen mit Kohlenwasserstoffen zu verstehen gestatten.

Bei der Reaktion von H-Atomen mit Paraffinen bilden sich im ersten Reaktionsschritt H_2 und das entsprechende Alkyradikal^[n].



Ungesättigte Kohlenwasserstoffe zeigen erwartungsgemäß ein anderes Reaktionsverhalten. Hier kommt es zuerst zu einer Addition des H-Atoms, wobei meistens eine wesentlich geringere Aktivierungsschwelle überwunden werden muß als für eine Bildung von H_2 im ersten Schritt (s. Abb. 8).

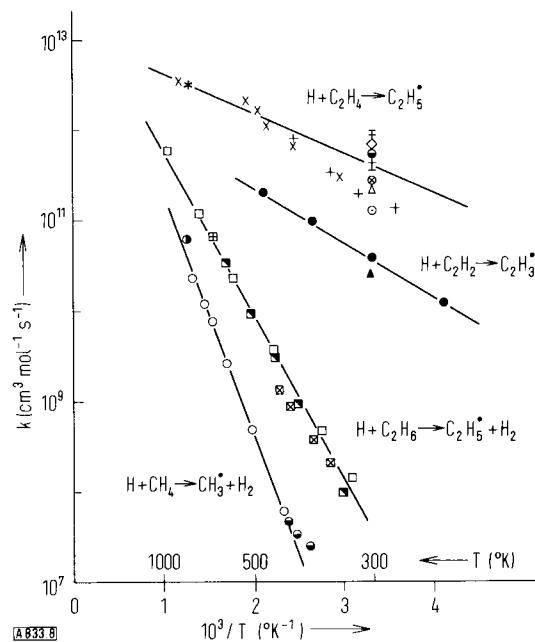
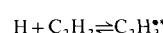


Abb. 8. Arrhenius-Darstellung gemessener Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Wasserstoffatomen mit einfachen Kohlenwasserstoffen.

○ [66], ● [68], ⊖ [67], ⊕ [71], □ [69], ■ [70], ▨ [72], ● [64], ▲ [65], * [55], × [56], + [54], ○ [57], Δ [58], ⊗ [60], δ [61–63], ♀ [59].

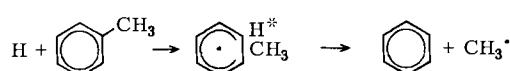
Durch die Addition des H-Atoms entsteht zunächst ein schwingungsmäßig hoch angeregtes Radikal.



[*] Mit Isotopen (z. B. Tritiumatome hoher kinetischer Energie) lassen sich auch Austauschreaktionen nachweisen [53].

Für die Weiterreaktion solcher Radikale gibt es mehrere Möglichkeiten:

1. Sie zerfallen, wie im obigen Schema bereits angedeutet, wieder in die Edukte.
2. Es findet Substitution statt; so verläuft z. B. die Reaktion von H mit Toluol bei 390°K nach



3. Sie werden durch Stöße bis unterhalb der Dissoziationsgrenze desaktiviert und reagieren dann weiter.

Welche dieser Möglichkeiten dominiert und den weiteren Reaktionsablauf bestimmt, hängt entscheidend von den äußeren Bedingungen (Druck, Konzentration der Reaktionspartner) ab.

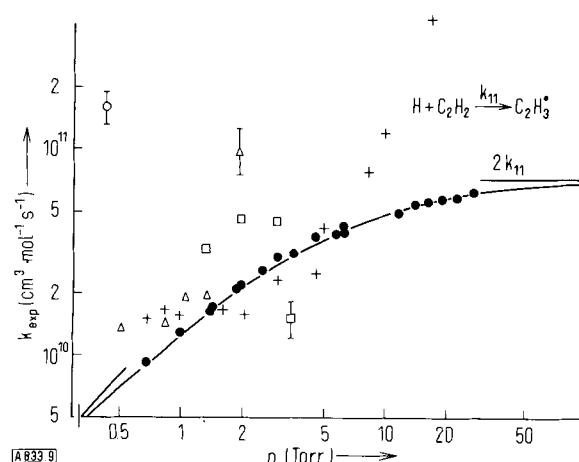
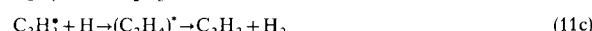
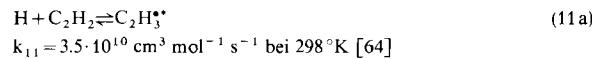


Abb. 9. Abhängigkeit der gemessenen Geschwindigkeitskonstanten (k_{exp}) für die Reaktion $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2$ vom Druck ($T = 298^\circ\text{K}$).
+ [77], Δ [73], \square [65], ∇ [78], \triangleleft [79], \triangle [76], ● [64].

Bei der homogenen Reaktion von Acetylen mit H-Atomen findet man die in Abbildung 9 gezeigte Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante vom Druck. Unter den angegebenen Bedingungen wird kein C_2H_2 verbraucht, die H-Atome erscheinen als H_2 . Ihre Konzentration verringert sich nach

$$\frac{d[\text{H}]}{dt} = -k_{\text{exp}} [\text{C}_2\text{H}_2] [\text{H}]$$

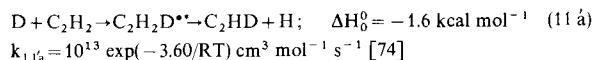
Untersuchungen mit Isotopen ergaben folgenden typischen Mechanismus:



Bei Drücken oberhalb 50 Torr (s. Abb. 9) werden praktisch alle schwingungsangeregten Vinylradikale (Anregungsenergie $E^* \approx 39 \text{ kcal mol}^{-1}$) bis unterhalb der Dissoziationsgrenze desaktiviert und reagieren mit H weiter^[1], so

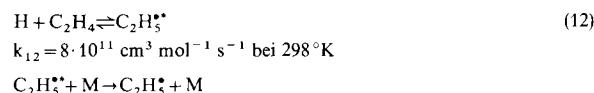
[*] Das schwingungsangeregte Äthylen (C_2H_4)^{*} in (11c) reagiert hingegen praktisch sofort weiter, zu seiner Stabilisierung sind wesentlich höhere Drücke erforderlich.

dass der Reaktionsablauf nur durch den ersten Schritt (k_{11}) bestimmt wird und die gemessene Reaktionsgeschwindigkeit (k_{exp}) nicht mehr vom Druck abhängt. Lässt man die Reaktion mit D- statt mit H-Atomen ablaufen, so beobachtet man bei $p < 1$ Torr vorwiegend eine Substitution (Fall 2):



Die Lebensdauer von $\text{C}_2\text{H}_2\text{D}^*$ bezüglich der exothermen Abspaltung eines H-Atoms (Unterschied der C—H und C—D-Nullpunktsenergien!) ist wesentlich kürzer als für die Rückbildung von D.

Bei der Reaktion von H-Atomen mit einem Alken, hier sei Äthylen betrachtet, verlaufen die ersten beiden Schritte wie beim Acetylen^[60].



Im folgenden Reaktionsschritt^[1] wird, anders als beim Vinylradikal, die C—C-Bindung gespalten^[75].



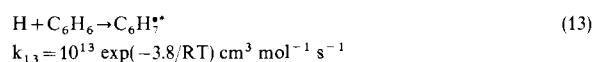
Für die Messung der Geschwindigkeitskonstante der Reaktion (12) wurden verschiedene moderne Methoden angewandt. Es scheint aber erst kürzlich gelungen zu sein, die Ursache der starken Streuung der Meßergebnisse – die starke Druckabhängigkeit der Folgereaktionen – richtig in Rechnung zu stellen^[61, 63].

Bei Kenntnis des Äthylenwertes (k_{12}) lassen sich über die photochemisch bestimmmbaren relativen Verhältnisse von Geschwindigkeitskonstanten auch die Absolutwerte für die Addition von H-Atomen an andere Olefine angeben (s. Tabelle 2).

Tabelle 2. Relative Geschwindigkeitskonstanten (bezogen auf Äthylen) für die Addition von Wasserstoffatomen an Olefine bei Raumtemperatur [80].

Olefin	$k_{(\text{Olefin})}/k_{(\text{C}_2\text{H}_4)}$
Äthylen	≈ 1.00
Propen	1.53
1-Buten	1.58
Isobuten	3.85
2-cis-Buten	0.72
2-trans-Buten	0.90
1,3-Butadien	7.5
1-Penten	1.36
Trimethyläthylen	1.57
2-cis-Penten	0.60
2-trans-Penten	0.67
Tetramethyläthylen	1.28

Bei der Reaktion von H-Atomen mit Benzol gibt es noch mehr Reaktionswege.



[*] Die Reaktion (14) ist auch bei der Umsetzung von H-Atomen mit Äthan ($\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^* + \text{H}_2$) der erste Folgeschritt.

Im ersten Schritt entstehen Cyclohexadienyl-Radikale^[81]. Durch weitere Reaktion mit H-Atomen können dann sowohl H₂ sowie verschiedene cyclische C₆-Kohlenwasserstoffe (Cyclohexan, Cyclohexen, Cyclohexadien) als auch unter Ringspaltung die entsprechenden nichtcyclischen C₆-Kohlenwasserstoffe gebildet werden^[82, 83].

Die angeführten Beispiele zeigen, daß der weitere Ablauf der Reaktionen von Wasserstoffatomen mit Kohlenwasserstoffen wesentlich durch das Verhalten der primär gebildeten angeregten Radikale bestimmt wird. Bei Kenntnis der Bindungsenergien ist die Theorie der unimolekularen Reaktionen^[84] ein gutes Werkzeug zur Bestimmung der Reaktionswahrscheinlichkeiten in die verschiedenen Kanäle unter den gegebenen Bedingungen (Druck, Temperatur). Bei hohen Temperaturen ($T > 1000^\circ\text{K}$) muß außerdem beachtet werden, daß Anlagerung und Abstraktion miteinander in Konkurrenz treten können.

3. Kohlenstoffatome

Reaktionen freier Kohlenstoffatome sind zwar mehrfach qualitativ untersucht worden, die Messung von Reaktionsgeschwindigkeiten steht jedoch noch am Anfang^[85–87].

Eine wesentliche Schwierigkeit bei der Untersuchung der Reaktionen von C-Atomen ist ihre Erzeugung. Wolfgang et al.^[85] erhielten sehr empfindlich nachweisbare radioactive ¹¹C-Atome über den Kernprozeß ¹²C(γ , n) → ¹¹C, die durch Inertgaszusatz (Ne) auf thermische Energie gebracht wurden. Skell und Engel^[86] verwendeten C-Atome aus einem im Vakuum brennenden Kohlelichtbogen, deren Reaktionspartner bei 77°K an den Wänden des Vakuumgefäßes kondensiert waren. Diese Verfahren haben Aussagen über Reaktionsmechanismen ermöglicht. Als Endprodukte wurden bei den Reaktionen der ¹¹C-Atome mit Kohlenwasserstoffen hauptsächlich Acetylen und Äthylen, nach der zweiten Methode vorwiegend höhere Kohlenwasserstoffe gefunden, die durch „Einschiebung“ des C-Atoms in Bindungen des Substratmoleküls entstehen.

Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten wurden bisher zwei weitere Methoden herangezogen. Wolf et al.^[88] erzeugten ¹⁴C-Atome durch Dissoziation von ¹⁴C₃O₂ in einer Mikrowellenentladung. Braun et al.^[89] konnten nach der Blitzphotolyse von C₃O₂ Kohlenstoffatome im Grundzustand C(³P) und in angeregten Zuständen C(¹D) ($E^* = 30 \text{ kcal mol}^{-1}$) und C(¹S) ($E^* = 62 \text{ kcal mol}^{-1}$) anhand ihrer Absorption im Vakuum-UV nachweisen. Tabelle 3 zeigt zum Vergleich Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von C-Atomen in verschiedenen Elektronenzuständen.

Tabelle 3. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von Kohlenstoffatomen in verschiedenen Elektronenzuständen [88–91].

Reaktion	$k (298^\circ\text{K}) (\text{cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1})$		
	C(³ P)	C(¹ D)	C(¹ S)
C(X) + H ₂ (¹ S) → CH + H	< 10 ⁶	2.5 · 10 ¹³	2.3 · 10 ¹²
C(X) + O ₂ (³ S) → CO + O	2 · 10 ¹³	3 · 10 ¹²	—
C(X) + NO(² P) → CN + O	6.6 · 10 ¹²	6 · 10 ¹³	—
C(X) + CH ₄ (¹ A ₁) → C ₂ H ₂ + H ₂	< 10 ⁸	1.9 · 10 ¹³	—

Die Ergebnisse für die Reaktion mit H₂ lassen sich gut an dem in Abbildung 10 wiedergegebenen Korrelationsdiagramm veranschaulichen^[92]. Die Umsetzung zu CH(²P) und H(²S) ist für C(³P)-Atome endotherm ($\Delta H_0^0 = +20 \text{ kcal mol}^{-1}$) und daher bei Raumtemperatur sehr langsam^[93]. Für C(¹D) ist die Bildung von CH(²P) und H(²S) exotherm und verläuft mit hoher Geschwindigkeit, während die um über 30 kcal mol⁻¹ stärker exotherme Umsetzung von C(¹S) um mindestens eine Größenordnung langsamer abläuft. Das Beispiel zeigt, daß für eine Vorhersage der Geschwindigkeit einer Elementarreaktion Energie- und Spinbetrachtungen (C(¹D) und C(¹S)) besitzen den gleichen Spinzustand, die Umsetzung mit H₂(¹S) zu CH(²P) und H(²S) ist „spinerlaubt“ allein oft nicht ausreichen. Das Ergebnis läßt sich jedoch aufgrund von Symmetrieverlegungen verstehen. Hiernach existiert keine „durchgehende“ (adiabatische) Potentialfläche für die analoge Reaktion der C(¹S)-Atome (s. Abb. 10).

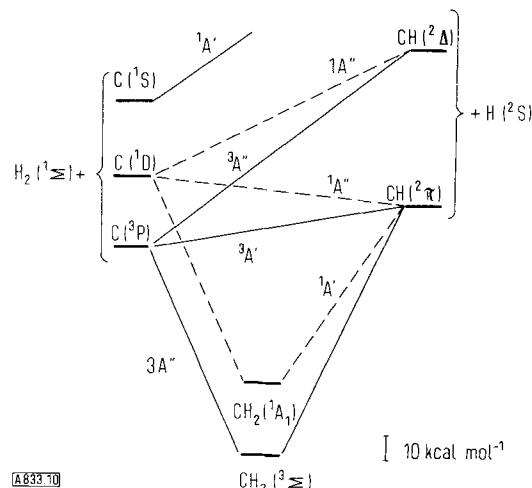


Abb. 10. Korrelationsdiagramm für die Reaktionen von H₂ mit Kohlenstoffatomen in verschiedenen Elektronenzuständen [92].

Für die Umsetzung eines Moleküls O₂ mit C(³P)-Atomen zu CO und O sind nur 10 gaskinetische Stöße notwendig. Eine Bildung von CO₂ durch „Einschiebung“ von C(³P) konnte auch bei hohem Druck und in der flüssigen Phase nicht beobachtet werden. Es wird daher angenommen, daß der Angriff des C-Atoms am Ende und nicht an der π -Bindung des O₂-Moleküls erfolgt^[85].

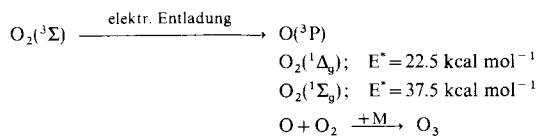
Überraschenderweise reagieren C(³P)-Atome bei Raumtemperatur verhältnismäßig langsam mit Kohlenwasserstoffen. Die Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion mit CH₄, C₂H₂ und C₂H₄ liegen unterhalb von 10⁷ cm³ mol⁻¹ s⁻¹^[88]. Schnell sind die entsprechenden Umsetzungen von C(¹D); die Reaktion mit CH₄ führt direkt zur Bildung von C₂H₂ (s. Tabelle 3).

4. Sauerstoffatome

Reaktionen freier Sauerstoffatome bestimmen den Ablauf zahlreicher Oxidations- und Verbrennungsprozesse^[94]. Als Biradikale weisen sie dabei eine große Vielfalt von Reaktionsmöglichkeiten auf, so daß die Primärprodukte vieler ihrer Reaktionen erst in jüngster Zeit durch direkte Untersuchungen eindeutig bestimmt werden konnten.

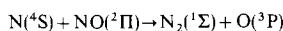
4.1. Erzeugung von O(³P)- und O(¹D)-Atomen

Werden O-Atome durch eine elektrische Entladung in molekularem Sauerstoff erzeugt,

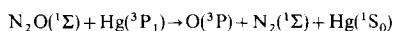


so erhält man neben O-Atomen im Grundzustand O(³P) auch metastabile Sauerstoffmoleküle in elektronisch angeregten Zuständen, die sehr unempfindlich gegen Wandstöße sind und daher, wenn auch nicht im gleichen Maße wie bei N₂, zu störenden Parallelreaktionen führen können^[95, 96]. Außerdem bildet sich bei Anwesenheit von O₂ auch Ozon.

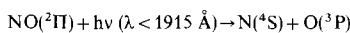
In einer von molekularem Sauerstoff freien Atmosphäre entstehen O(³P)-Atome jedoch bei der schon erwähnten „Titrationreaktion“ (vgl. Tabelle 1),



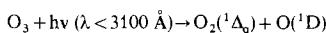
bei der Hg-sensibilisierten Photolyse von N₂O



oder bei der Vakuum-UV-Photolyse von NO^[97].



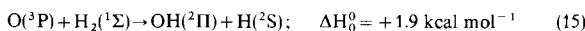
O-Atome im ersten elektronisch angeregten Zustand (O(¹D); E^{*}=45 kcal mol⁻¹) lassen sich durch Photolyse von Ozon,



N₂O (λ<2200 Å) oder O₂ (λ<1760 Å) herstellen. Ihre Strahlungslebensdauer ist sehr hoch (τ≈110 s), doch können sie schnell durch O₂, N₂ u. a. deaktiviert werden^[98].

4.2. Reaktion mit H₂

Die Umsetzung von atomarem Sauerstoff mit H₂



ist als Kettenverzweigung bei der Knallgasreaktion und zahlreichen anderen Oxidationsreaktionen von Bedeutung. Noch vor wenigen Jahren wurden hierfür scheinbare Aktivierungsenergien zwischen 6 und 12 kcal mol⁻¹ angegeben^[99, 100]. Abbildung 11 zeigt, daß sich die mit neueren Verfahren (Stoßwellen, Explosionsgrenzen, Rührreaktor, Strömungssystem) ermittelten Geschwindigkeitskonstanten in einem weiten Temperaturbereich (320–2500°K) sehr gut durch einen Arrhenius-Ausdruck

$$k_{15} = 1.5 \cdot 10^{13} \exp(-9.4/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

darstellen lassen.

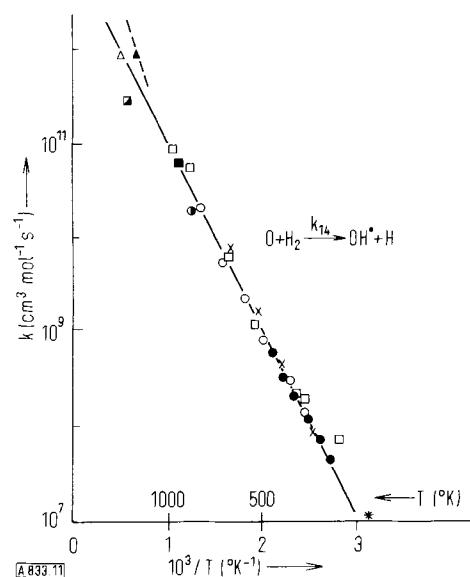


Abb. 11. Zwischen 320 und 2500°K gemessene Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktion O + H₂.

○ [106], □ [107], ● [108], × [104], * [109], ◐ [105], ■ [103], ✗ [110], -△- [101], - - ▲ - [102].

4.3. Reaktionen mit Alkanen

Analog zur Reaktion mit H₂ wird auch von gesättigten Kohlenwasserstoffen offenbar ein H-Atom auf das angreifende O(³P)-Atom übertragen,

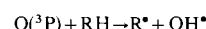


Tabelle 4. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von O(³P)-Atomen mit Alkanen [111, 112].

$\text{O}(^3\text{P}) + \text{RH} \rightarrow \text{R}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	A-Faktor (cm ³ mol ⁻¹ s ⁻¹)	E _{exp} (kcal mol ⁻¹)
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$10^{13.3}$	9.2
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$10^{13.4}$	6.1
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{n-C}_4\text{H}_{10} \rightarrow \text{i-C}_4\text{H}_9^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$10^{13.8}$	5.1
$\text{O}(^3\text{P}) + \text{n-C}_7\text{H}_{16} \rightarrow \text{i-C}_7\text{H}_{15}^\bullet + \text{OH}^\bullet$	$10^{14.0}$	4.3

wobei die scheinbaren Aktivierungsenergien (E_{exp}) mit abnehmender H—R-Bindungsstärke geringer werden (s. Tabelle 4). Die Geschwindigkeit des Bruttoverbrauches an O-Atomen steigt bei höheren Paraffinen proportional zur Art und Zahl der C—H-Bindungen an. Für den Angriff von O-Atomen an primären, sekundären und tertiären C—H-Bindungen der Alkane können folgende Arrhenius-Ausdrücke (jeweils pro C—H-Bindung) einen großen Teil der experimentellen Ergebnisse beschreiben^[112].

$$\begin{aligned} k_{\text{primär}} &= 5 \cdot 10^{12} \exp(-5.8/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{\text{sekundär}} &= 1.3 \cdot 10^{13} \exp(-4.5/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \\ k_{\text{tertiär}} &= 1.6 \cdot 10^{13} \exp(-3.3/RT) \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned}$$

Der Angriff von O(¹D)-Atomen hingegen erfolgt ohne Aktivierungsschwelle unter Einschiebung von O(¹D) in die CH-Bindung.



Das entstehende Alkoholmolekül ist stark schwingungsangeregt und kann nur bei hohem Druck oder in der flüssigen Phase stabilisiert werden (s. Tabelle 5).

Allen vorliegt. Erst bei sehr hohem Druck ($p > 500$ atm) oder in einer Argon-Matrix^[122] (20°K) kommt es zur Stabilisierung des $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})^*$ -Komplexes zu Keten.

Tabelle 5. Reaktionen angeregter Sauerstoffatome mit Alkanen.

$\text{O}(\text{I}\text{D}) + \text{RH} \rightarrow \text{ROH}^*$	Bedingungen	Lit.
$\text{O}(\text{I}\text{D}) + \text{CH}_4$	$\xrightarrow{+M} \text{CH}_3\text{OH}^* (70\%)$ $\xrightarrow{\quad} \text{CH}_3^* + \text{OH}^* (30\%)$	87°K , flüss. Ar
$\text{O}(\text{I}\text{D}) + \text{C}_2\text{H}_6$	$\xrightarrow{+M} \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}^* (97\%)$ $\xrightarrow{\quad} \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2\text{O} (3\%)$	87°K , flüss. Ar
$\text{O}(\text{I}\text{D}) + \text{i-C}_4\text{H}_8$	$\xrightarrow{+M} \text{i-C}_4\text{H}_7\text{OH}^* (90\%)$ $\xrightarrow{+M} \text{t-C}_4\text{H}_7\text{OH}^* (10\%)$	$300^\circ\text{K}, 1200$ Torr N_2

4.4. Reaktion von $\text{O}(\text{I}\text{P})$ -Atomen mit Acetylen

Die wichtigsten bei der Reaktion von $\text{O}(\text{I}\text{P})$ mit C_2H_2 auftretenden Elementarschritte und ihre Geschwindigkeitskonstanten sind in Abbildung 12 angegeben.

Neben den in Abbildung 12 gezeigten Reaktionen treten in geringem Maße auch die Zerfallswege (a) und (b) sowie Reaktionen, die zur Bildung von freien Elektronen und Ionen und zur Chemilumineszenz von CO , OH , CH und C_2 führen, in Erscheinung^[123-125].

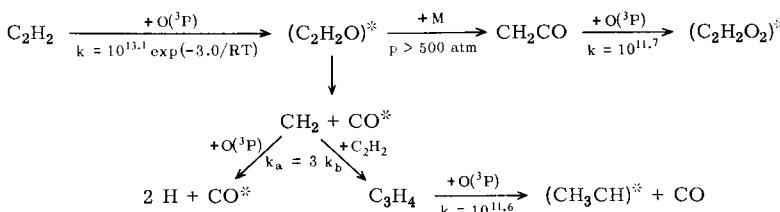
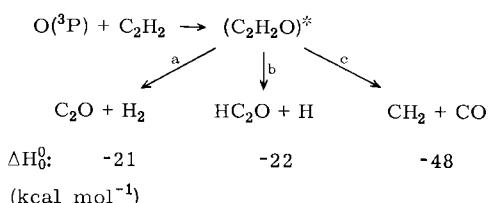


Abb. 12. Elementarschritte bei der Reaktion von Sauerstoffatomen mit Acetylen. Geschwindigkeitskonstanten bei $T = 298^\circ\text{K}$ in $\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$.

Zunächst bildet sich ein Additionskomplex $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})^*$. Die hierfür notwendige scheinbare Aktivierungsenergie ($E_{\text{exp}} = 3.0 \text{ kcal mol}^{-1}$; s. Abb. 13) stimmt gut mit dem bei der Addition von H-Atomen (s. Abschnitt 2.4) an C_2H_2 erhaltenen Wert überein. Während jedoch die angeregten C_2H_3^* -Radikale nur unter Umkehrung ihrer Bildungsreaktion zerfallen können, sind für den $(\text{C}_2\text{H}_2\text{O})^*$ -Komplex mehrere Zerfallswege denkbar.



Der am stärksten exotherme Zerfall (c) in: CH_2 und CO^* dominiert. Die bei der Weiterreaktion des Methylen mit $\text{O}(\text{I}\text{P})$ -Atomen entstehenden beiden Wasserstoffatome lassen sich leicht mit dem ESR-Spektrometer (s. Abb. 2) quantitativ nachweisen^[117]. Für das CO^* findet man eine starke Schwingungsanregung ($\nu \leq 15$)^[121].

Bei einem Überschuß an C_2H_2 bildet das Carben mit Acetylen C_3H_4 , das im wesentlichen als Methylacetylen und

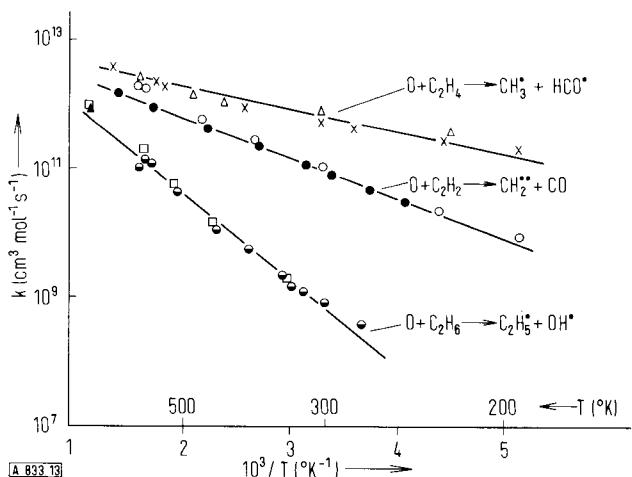


Abb. 13. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von Sauerstoffatomen mit C_2 -Kohlenwasserstoffen.

\triangle [120], \times [119], \circ [118], \bullet [117], \blacktriangle [116], \square [111], \ominus [107].

4.5. Reaktionen mit Olefinen

Die Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Olefinen ähneln weitgehend den entsprechenden Reaktionen des zu O isoelektronischen CH_2 -Radikals^[126, 127].

Die Addition von O(³P)-Atomen verläuft nicht stereospezifisch. Nach Cvetanovic^[126] entstehen dabei zunächst Triplett-Biradikale, deren Lebensdauer vergleichbar mit der Rotationsperiode um die C—C-Bindung ist und die durch Ringschluß sowie Wanderung von H-Atomen oder Alkylgruppen zu Epoxiden, Aldehyden und Ketonen isomerisieren. Scheer et al.^[128] kommen aufgrund von Untersuchungen über die Addition von O(³P)-Atomen an kondensierten Olefine (90°K) zu der Ansicht, daß Isomerisierung und Lokalisierung des O-Atoms sich gleichzeitig vollziehen müssen. Informationen hierüber sollten in Zukunft Messungen der Geschwindigkeitskonstanten von Reaktionen der O(³P)-Atome mit den entsprechenden deuterierteren Verbindungen ergeben.

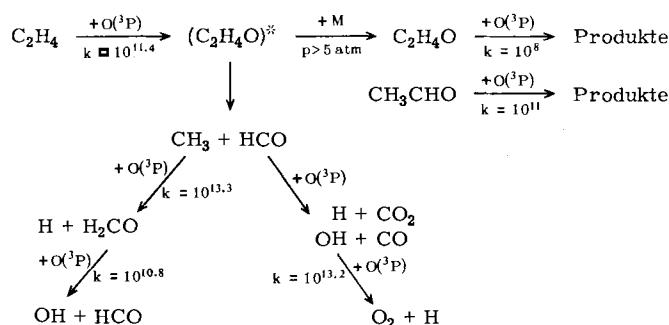


Abb. 14. Elementarschritte bei der Reaktion von Sauerstoffatomen mit Äthylen. Geschwindigkeitskonstanten bei T = 298°K in cm³ mol⁻¹ s⁻¹.

Abbildung 14 zeigt die bei der Reaktion von O(³P)-Atomen mit Äthylen auftretenden Elementarschritte. Wie bei der Reaktion von H-Atomen (s. Abb. 8), ist auch bei der Addition von O(³P)-Atomen an Äthylen eine geringere Energieschwelle zu überwinden als im Falle von Acetylen (s. Abb. 13). Die Stabilisierung des (C₂H₄O)*-Komplexes zu Äthylenoxid und Acetaldehyd erfolgt bereits bei Atmosphärendruck in merklichem Ausmaß. Diese Verbindungen reagieren relativ langsam mit O(³P) weiter und lassen sich daher gut als Endprodukte nachweisen und zur Bestimmung relativer Geschwindigkeitskonstanten heranziehen. In Tabelle 6 sind für einige Olefine relative Geschwindigkeitskonstanten angegeben. Man erkennt daran deutlich einen elektrophilen Charakter der O(³P)-Addition an Olefine, der auch bei den analogen Reaktionen von S(³P)- und Se(⁴P)-Atomen zum Ausdruck kommt.

Tabelle 6. Relative Geschwindigkeitskonstanten bei T = 298°K für die Addition von Sauerstoff-, Schwefel- und Selenatomen an Olefine [129 bis 132].

Olefin	O(² P)	S(³ P)	Se(⁴ P)
H ₂ C=CH ₂	≡ 1	≡ 1	≡ 1
H ₂ C=CH-CH ₃	5.8	7.8	2.6
H ₂ C=CH-CF ₃	0.06	—	—
H ₂ C=CH-C ₂ H ₅	5.8	11	7.1
H ₂ C=C(CH ₃) ₂	23	56	44.7
H ₂ C=C(CH ₃)CF ₃	0.5	—	—

4.6. Reaktionen mit Schwefelverbindungen

Bei der Oxidation einfacher Schwefelverbindungen (H₂S, CS₂, COS, S₂) läßt sich die Anwesenheit von O-Atomen an einer intensiven blau-violetten SO₂-Chemilumineszenz

erkennen, die bereits 1934 von Gaydon^[133] der Rekombination von SO mit O zugeordnet wurde. Eine eindeutige Identifizierung der Elementarschritte sowie die Bestimmung ihrer Geschwindigkeitskonstanten gelang jedoch erst durch isolierte Untersuchung dieser Reaktionen in einem Strömungssystem in Verbindung mit einem Massenspektrometer. Der massenspektrometrische Nachweis ist – im Gegensatz zu den anderen spektroskopischen Verfahren – nicht an spezielle Eigenschaften der nachzuweisenden Teilchen gebunden, so daß im Prinzip sämtliche stabilen und instabilen Anfangs-, Zwischen- und Endprodukte einer Reaktion mit hoher Absolutempfindlichkeit erfaßt werden können. Das Problem ist dabei der richtige „Umgang“ mit den instabilen Teilchen, die möglichst direkt, d. h. ohne Stöße mit Gefäßwänden, in die Ionenquelle gelangen müssen.

Die meisten Anordnungen zur Kombination eines Massenspektrometers mit einem Strömungsreaktor gehen auf ein zuerst von Eltenton^[134] angegebenes Prinzip zurück (s. Abb. 15a). In kurzem Abstand vom Ende des Strömungsrohres befinden sich eine Platte mit einer 10–100 µm weiten Öffnung (entsprechend der mittleren freien Weglänge im Rohr), durch die das Gas direkt in die Ionenquelle diffundieren kann. Es lassen sich so zwar Atome und Radikale nachweisen, doch gelangen Teilchen aus einem Gebiet in die Ionenquelle, in dem sich der Einfluß der Wand und der Strömungsgrenzschicht deutlich bemerkbar macht. Daraus können sich für instabile Teilchen starke Konzentrationsabweichungen gegenüber dem eigentlichen Reaktionsraum ergeben. Diese Nachteile werden vermieden, wenn man die Gasproben durch eine kegelförmige, der Strömung angepaßte Sonde^[135] entnimmt, deren Öffnung groß gegenüber der mittleren freien Weglänge im Strömungsrohr ist (s. Abb. 15b)^[136–138].

Das Reaktionsrohr befindet sich wärmeisoliert im Innern eines vakuumdichten Edelstahlmantels und ist elektrisch beheizbar. An die Absaugsonde (Quarzkegel) schließt sich

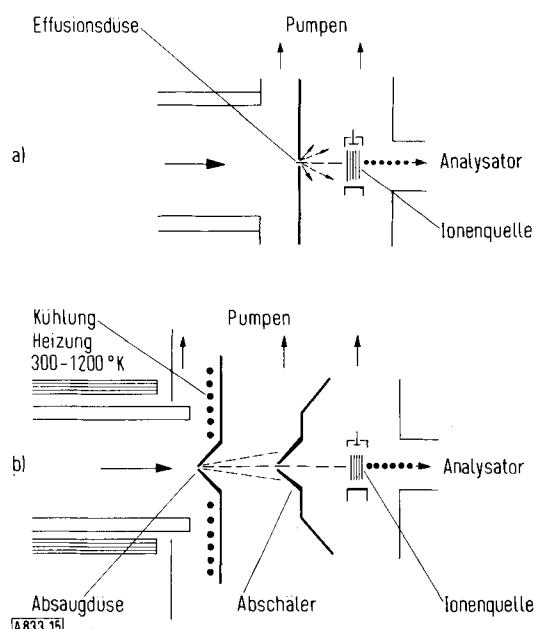


Abb. 15. Probenahme zur Analyse instabiler Teilchen mit dem Massenspektrometer.

- a) Effusionsanordnung nach [134];
b) Molekularstrahlabsaugung nach [136–138].

eine Zwischenvakuumkammer an, die mit einer Diffusionspumpe hoher Saugleistung evakuiert wird, so daß bei einem Druck im Strömungssystem von 1–20 Torr und einer Sondenöffnung von 1 mm sich hier ein Druck zwischen 10^{-3} und 10^{-4} Torr einstellt. Die Gasproben werden einem Bereich von mehreren mm Durchmesser vor der Sonden spitze entnommen, so daß nur ein sehr geringer Prozentsatz der eintretenden Teilchen mit der Wand in Berührung

kommt. Dichte und Translationstemperatur sinken in dem sich frei entspannenden Strahl innerhalb von einigen 10^{-6} s um Größenordnungen ab, was einem idealen „Einfrieren“ („quenching“) der abgesaugten Proben entspricht. Der Strahl trifft dann auf einen Kegel aus Edelstahl, den sogenannten „Abschäler“ („skimmer“), der den inneren Teil des Strahles „herausschält“. Der Öffnungswinkel des Kegels ist so gewählt, daß die Teilchen innerhalb des Kegels keine Stöße mit der Kegelwand erfahren und die an der Außenwand reflektierten Teilchen nicht wieder strahlabwärts gelangen. Bei optimalem Abstand zwischen Sondenöffnung und Abschäler (hier ≈ 10 mm) kommt ein scharf gebündelter Strahl hoher Dichte in die Ionenquelle.

Tabelle 7. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von O(³P)-Atomen mit einfachen Schwefelverbindungen bei Raumtemperatur [136–148].

Reaktion	$\log k$ ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	$-\Delta H_0^0$ (kcal mol ⁻¹)
O(³ P) + CS ₂ (¹ S) → CS(¹ S) + SO(³ S)	12.3	32
O(³ P) + OCS(¹ S) → SO(³ S) + CO(¹ S)	< 8	53
O(³ P) + OCS(¹ S) → CO ₂ (¹ S) + Si(³ P)	9.8	55
O(³ P) + OCS(¹ S) → CO ₂ (¹ S) + Si(³ P)	< 7	57
O(³ P) + SO ₃ (³ S) → SO ₂ (¹ A ₁) + O ₂ (³ S)	5.6	35
O(³ P) + H ₂ S(¹ A ₁) → OH(² P) + SH(² P)	10.3	14
O(³ P) + CS(¹ S) → CO(¹ S) + Si(³ P)	> 13	75
$(\text{cm}^6 \text{mol}^{-2} \text{s}^{-1})$		
O(³ P) + SO(³ S) + M → SO ₂ (¹ A ₁)	17.5	130
O(³ P) + SO ₂ (¹ A ₁) + M → SO ₃ (³ S)	15.0	83

kommen kann. Dichte und Translationstemperatur sinken in dem sich frei entspannenden Strahl innerhalb von einigen 10^{-6} s um Größenordnungen ab, was einem idealen „Einfrieren“ („quenching“) der abgesaugten Proben entspricht. Der Strahl trifft dann auf einen Kegel aus Edelstahl, den sogenannten „Abschäler“ („skimmer“), der den inneren Teil des Strahles „herausschält“. Der Öffnungswinkel des Kegels ist so gewählt, daß die Teilchen innerhalb des Kegels keine Stöße mit der Kegelwand erfahren und die an der Außenwand reflektierten Teilchen nicht wieder strahlabwärts gelangen. Bei optimalem Abstand zwischen Sondenöffnung und Abschäler (hier ≈ 10 mm) kommt ein scharf gebündelter Strahl hoher Dichte in die Ionenquelle.

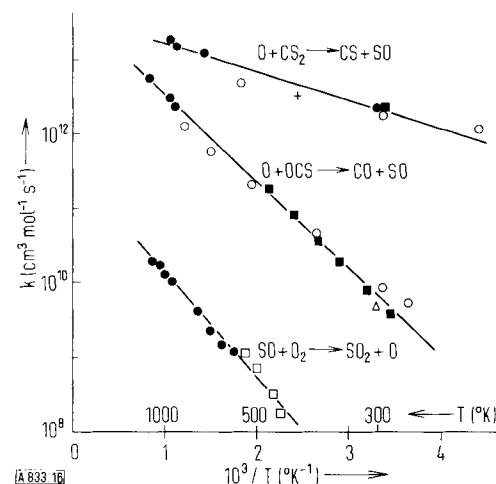


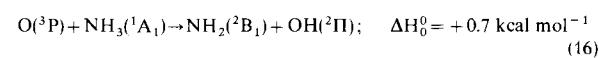
Abb. 16. Gemessene Geschwindigkeitskonstanten für Elementarschritte bei der Oxidation von Schwefelkohlenstoff und Carboxylsulfid. ● [137, 138], ■ [136], ○ [58], △ [140], + [143], □ [141].

Abbildung 16 zeigt in Arrhenius-Darstellung Ergebnisse (volle Punkte sind Messungen mit dem in Abb. 15b skizzierten Einlaßsystem) für einige bei der CS₂- und COS-Oxida-

tion besonders wichtige Elementarschritte. Obwohl bei der Umsetzung von O(³P)-Atomen mit CS₂ und COS vorwiegend die analogen Reaktionswege beschritten werden, findet man für die stärker exotherme Reaktion mit COS eine höhere Aktivierungsenergie. Einen Überblick über die bei Raumtemperatur für die Reaktionen von O(³P)-Atomen mit einfachen Schwefelverbindungen bestimmten Geschwindigkeitskonstanten gibt Tabelle 7.

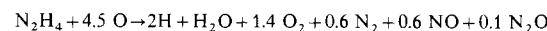
4.7. Reaktion mit Ammoniak und Hydrazin

Bei Raumtemperatur wird Ammoniak von O-Atomen ähnlich wie von H- und N-Atomen nur langsam angegriffen. Im Temperaturbereich von 300 bis 900 K ergaben sich für den wahrscheinlichen Primärschritt



die in Abbildung 17 aufgetragenen Geschwindigkeitskonstanten. Die Weiterreaktion ist relativ kompliziert. In Abwesenheit von O₂ werden pro Molekül NH₃ drei O-Atome verbraucht; dabei entstehen H-Atome, NO, H₂O und O₂ im Verhältnis 1.6:1:0.7:0.6. Als Zwischenprodukt konnten u. a. HNO-Radikale nachgewiesen werden.

Wie Abbildung 17 zeigt, reagiert Hydrazin schon bei tiefer Temperatur außerordentlich rasch mit atomarem Sauerstoff. Als Bruttoumsatz erhält man



Die bei dieser Reaktion im Primärschritt entstehenden Produkte konnten direkt mit einer Anordnung (s. Abb. 18) erfaßt werden, bei der das in Abbildung 15b gezeigte Probahmesystem so modifiziert worden war, daß in der Zwischenvakuumkammer der O-Atomstrahl aus dem Strömungssystem mit einem Hydrazinfreistrahル zur Reak-

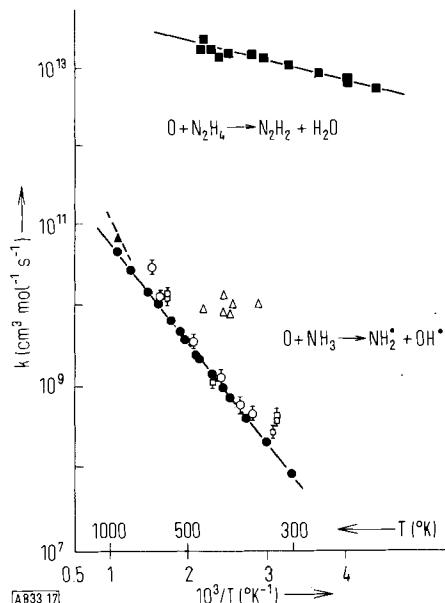


Abb. 17. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Sauerstoffatomen mit Ammoniak und Hydrazin.
△ [149], - - ▲ - [150], ○ [151], △ [153], ● [152], ■ [154].

tion gebracht wurde. Es ergab sich, daß die Reaktion direkt zu Diimin und Wasser führt.



Diese Reaktion erbrachte damit den ersten direkten Hinweis darauf, daß O({}^3\text{P})-Atome in einem Schritt zwei H-Atome aufnehmen können^[154, 155].

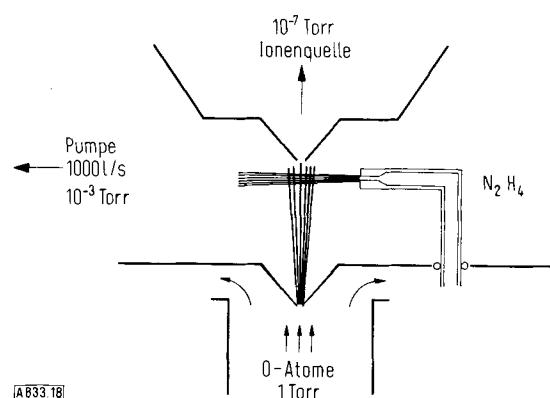


Abb. 18. Schema einer Anordnung zur direkten Bestimmung der Primärprodukte von Elementarschritten mit gekreuzten Freistrahlen [154].

5. Halogenatome

5.1. Reaktion mit H₂

Untersuchungen der Halogenwasserstoff-Reaktionen haben, beginnend mit den klassischen experimentellen Arbeiten von Bodenstein, wesentlich teil an der Entwicklung der Reaktionskinetik. Der Hinweis von Nernst, daß man die photochemische Chlorknallgasreaktion durch die Beteiligung von Chloratomen deuten kann, sowie der von Christiansen, Herzfeld und Polanyi unter Berücksichtigung der Reaktionen von H- und Br-Atomen angegebene Me-

chanismus der thermischen Bromwasserstoff-Reaktion, der die Bodenstein'schen Meßergebnisse zu erklären vermöchte, haben nicht nur die Beteiligung freier Atome an Gasphasenreaktionen klargestellt, sondern entscheidend zum Verständnis zusammengesetzter Reaktionen (offene Reaktionsfolge, geschlossene Folge, Kettenreaktion) beigetragen.

Halogenatome lassen sich aus den Molekülen photochemisch oder thermisch bei leicht zugänglichen Wellenlängen bzw. Temperaturen herstellen. Über die Reaktionen von Chlor-, Brom- und Jodatomen mit H₂ (s. Abb. 19) und anderen Reaktanden sind darum schon längere Zeit viele Informationen vorhanden^[156].

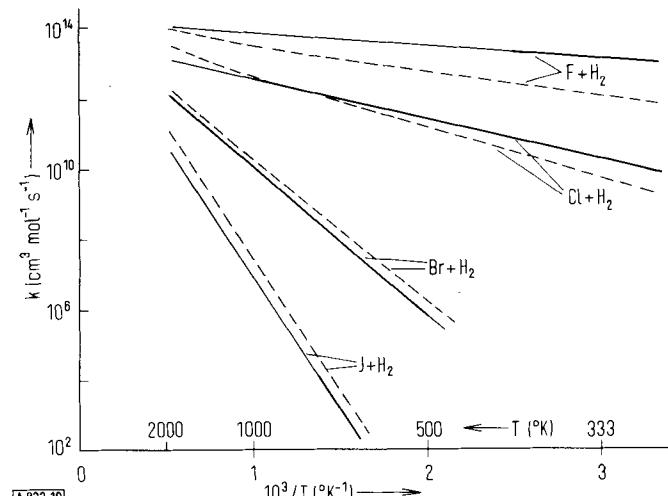
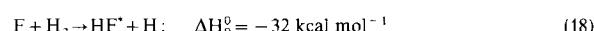
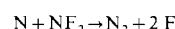


Abb. 19. Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen von Halogenatomen mit Wasserstoff.
— Experimentelle Werte [156, 165–168]; - - - berechnete Werte [162, 164].

Eine quantitative Untersuchung der Reaktion

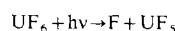


ist erst seit kurzem möglich. Hierzu mußten erst F-Atome ohne gleichzeitige Anwesenheit von F₂ erzeugbar werden, so daß die Reaktion (18) ohne Störung durch den Folgeschritt H + F₂ (s. Abschnitt 2.2) beobachtet werden kann. Durch die Reaktion



lassen sich im Strömungssystem F-Atome bei geringem F₂-Partialdruck ([F] ≈ 0.1 Torr, [F₂] ≈ 10⁻³ Torr) erzeugen und zum Studium der Reaktion (18) benutzen^[157].

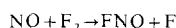
Für die Blitzphotolyse erfüllt der Prozeß



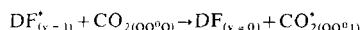
die genannte Forderung. Pimentel und Kompa^[158] lösten auf diesem Weg die Reaktion (18) in einer UF₆/H₂-Mischung aus. An der auftretenden pulsförmigen HF-Laseremission bei $\lambda = 2.7\text{--}2.9 \mu\text{m}$ läßt sich zeigen, daß bei der Reaktion (18) HF*-Moleküle bevorzugt im zweiten Schwingungszustand gebildet werden ($N_{v=2}/N_{v=1} = 3.5\text{--}5.5$)^[159].

Eine kontinuierliche HF-Laseremission von 475 W Strahlungsleistung erhielten Jacobs, Gross et al.^[160] mit einer Anordnung, bei der durch thermische Dissoziation von SF₆ F-Atome erzeugt werden ($0.03 \text{ mol} \cdot \text{s}^{-1}$), denen in einer Überschallströmung H₂ zugemischt wird. 12% der bei der Reaktion (18) freigesetzten Energie konnten so als Strahlungsenergie gewonnen werden.

Cool, Shirley und Stephens^[161] erzeugten F-Atome durch die Reaktion



und setzten sie in einer Strömungsapparatur mit D₂ zu DF* um. Bei Zusatz von CO₂ kann die Anregungsenergie des Deuteriumfluorids auf Kohlendioxid übertragen werden (s. Abb. 20).



Damit wurde der erste wirkliche „chemische Laser“ geschaffen, der ohne zusätzliche Energiequellen (elektrische Entladung, Lichtblitze usw.) auskommt. Bisher ist ein Wirkungsgrad von 4.6% und eine kontinuierliche Strahlungsleistung von 162 W bei 10.6 μm erreicht worden.

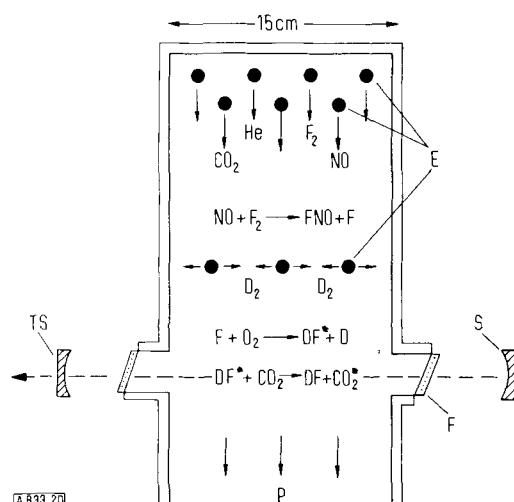
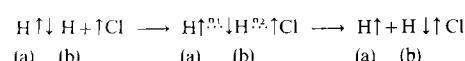


Abb. 20. Kontinuierlich arbeitender „rein chemischer“ Laser mit 162 W Strahlungsleistung [161].
E: Gaseinlaß, F: Brewster-Fenster, S: Hohlspiegel, TS: Teildurchlässiger Spiegel, P: Pumpe.

Abbildung 19 zeigt neben den experimentell bestimmten Geschwindigkeitskonstanten für die Reaktionen der Halogenatome mit H₂ auch die Ergebnisse von Berechnungen nach einem von Johnston et al.^[162, 164] angegebenen empirischen Verfahren. Dieses Verfahren („bond-energy-bond-order“-Methode) faßt Reaktionen, bei denen ein H-Atom übertragen wird, nach einem einfachen Valenzmodell auf. Es sei anhand der Reaktion



erläutert. Die Reaktion wird in linearer Anordnung betrachtet. Für das Elektron des übertragenen H-Atoms (b) wird eine Spinorientierung angenommen, die eine Bindung

der Ordnung n₁ mit dem zweiten H-Atom (a) und der Ordnung n₂ mit dem Cl-Atom ermöglicht. Zwischen dem Cl-Atom und dem zurückbleibenden H-Atom (a) besteht eine Antibindung. Vor der Reaktion ist n₁=1, n₂=0, nach der Reaktion n₁=0, n₂=1. Während der Reaktion soll stets n₁+n₂=1 gelten, d. h. maximale Bindung bestehen. Dieses Modell ermöglicht unter Verwendung der von Pauling^[163] angegebenen empirischen Beziehungen zwischen Bindungsordnung (n) und Bindungsenergie (E) eine wenig aufwendige Berechnung der potentiellen Energie des Systems entlang des Reaktionsweges.

Man erhält auf diese Weise zwar nicht die gesamte Potentialfläche für die Reaktion, doch können die für eine Berechnung der Geschwindigkeitskonstanten nach der Theorie des Übergangszustandes notwendigen Informationen (Höhe der Potentialschwelle, Eigenschaften des aktivierten Komplexes) erhalten werden.

Gemessen an dem geringen Rechenaufwand und dem einfachen Modell, resultiert oft eine überraschend gute Übereinstimmung mit den experimentellen Werten.

5.2. Reaktionen mit Kohlenwasserstoffen

Bei der Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten der Reaktionen von Halogenatomen mit Kohlenwasserstoffen wird die Reaktion mit H₂ meist als Vergleichsreaktion benutzt.

Tabelle 8 gibt einige Beispiele für Umsetzungen des Typs

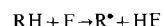


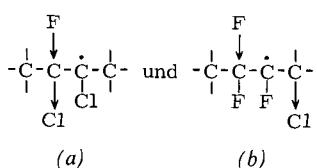
Tabelle 8. Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von F-Atomen mit Kohlenwasserstoffen [168].

Reaktion	$\log A$ (pro H-Atom) ($\text{cm}^3 \text{mol}^{-1} \text{s}^{-1}$)	E_{exp} (cal mol ⁻¹)
$\text{F}({}^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_3\text{Cl}$	13.5	1010
CH_2Cl_2	12.8	100
CHCl_3	12.9	600
CHCl_2F	13.5	1280
CHClF_2	13.1	1260
primäre C—H-Bindungen		
$\text{F}({}^2\text{P}_{3/2}) + \text{CH}_4$	14.5	1150
C_2H_6	13.4	220
C_3H_8	13.2	~60
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	13.1	~60
$\text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	13.1	~60
$\text{neo-C}_5\text{H}_{12}$	13.1	~60
sekundäre C—H-Bindungen		
$\text{F}({}^2\text{P}_{3/2}) + \text{cyclo-C}_3\text{H}_6$	13.2	~60
C_3H_8	13.2	~60
$n\text{-C}_4\text{H}_{10}$	13.1	~60
tertiäre C—H-Bindung		
$\text{F}({}^2\text{P}_{3/2}) + \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	13.3	~60

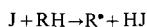
Die Daten zeigen, daß praktisch schon vom Äthan ab bei Raumtemperatur nahezu jeder Stoß eines F-Atoms mit RH zur Reaktion führt. Der Einfluß der Temperatur auf die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher sehr gering.

Aus Untersuchungen der Austauschreaktionen zwischen F-Atomen und halogenierten C₄-Kohlenwasserstoffen geht

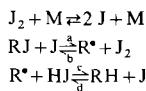
hervor, daß die Geschwindigkeit der Austauschreaktion praktisch unabhängig von der Position ist, an der das Cl-Atom eliminiert wird, d. h. die Reaktionen



verlaufen nahezu gleich schnell ($k_b/k_a = 1.6$). Die Verteilung der inneren Energie muß extrem rasch stattfinden^[169]. Reaktionen von J-Atomen mit Kohlenwasserstoffen



wurden in den letzten Jahren besonders von Benson et al.^[170] untersucht. Den Messungen liegt der folgende Mechanismus zugrunde:



Mit der plausiblen Annahme, daß $E_b = 0 \pm 1$ kcal/mol ist, konnten aus diesen Untersuchungen die Bildungsenthalpien zahlreicher Kohlenwasserstoffradikale bestimmt werden.

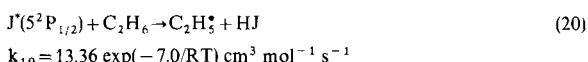
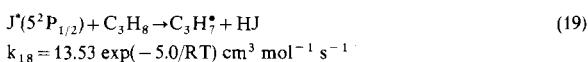
5.3. Angeregte Halogenatome

Bei Halogenatomen ist ein angeregter Zustand (${}^2P_{1/2}$) von Bedeutung, bei dem im Gegensatz zur bisher betrachteten Anregung der Atome keine Änderung des Spinzustandes gegenüber dem Grundzustand (${}^2P_{3/2}$), sondern eine Änderung des Gesamtdrehimpulses eintritt. Die Energiedifferenz zwischen den beiden Zuständen nimmt mit dem Atomgewicht zu (s. Tabelle 9).

Tabelle 9. Anregungsenergien für Halogenatome.

	F(${}^2P_{1/2}$)	Cl(${}^2P_{1/2}$)	Br(${}^2P_{1/2}$)	J(${}^2P_{1/2}$)
$E({}^2P_{3/2} \rightarrow {}^2P_{1/2})$ (kcal mol ⁻¹)	1.15	2.5	10.5	21.7

Die deutlichsten Unterschiede im Reaktionsverhalten zeigen sich daher bei J(${}^2P_{3/2}$)- und J(${}^2P_{1/2}$)-Atomen. So wird für die Umsetzungen mit C_2H_6 und C_3H_8 ^[171]



eine um 19.4 kcal mol⁻¹ kleinere Aktivierungsenergie gegenüber den analogen Reaktionen von Jodatomen im Grundzustand gefunden. In vielen Fällen kommt jedoch

die größere Reaktionsfähigkeit der angeregten Zustände nicht zur Geltung, da die Desaktivierung rascher als die Reaktion ist.

Ein eingegangen am 22. Dezember 1970 [A 833]

- [1] J. P. Toennies, Nachr. Chem. Techn. 17, 245 (1969).
- [2] D. R. Herschbach, Advan. Chem. Phys. 10, 319 (1966).
- [3] J. P. Toennies, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 927 (1968).
- [4] E. F. Greene u. J. Ross, Science 159, 587 (1968).
- [5] D. Beck, F. Engelke u. H. J. Loesch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1105 (1968); A. J. Fite, J. Chem. Phys. 52, 3296 (1970).
- [6] A. F. Trotman-Dickenson u. G. S. Milne, NSRDS-Nat. Bur. Std. (U. S.), Bd. 9 (1967); H. S. Johnston, ibid. Bd. 20 (1968).
- [7] A. R. Hochstim: Chemical Kinetics and Collision Processes. Plenum Publ. Corp., New York 1969.
- [8] D. L. Baulch, D. D. Drysdale u. A. C. Lloyd: High Temperature Reaction Rate Data. University Leeds, 1968–1970.
- [9] W. N. Kondratjew: Geschwindigkeitskonstanten von Gasreaktionen. Verlag Wissenschaft, Moskau 1970.
- [10] B. A. Ridley, W. B. Schulz u. D. J. LeRoy, J. Chem. Phys. 44, 3344 (1966).
- [11] A. A. Westenberg u. N. deHaas, J. Chem. Phys. 47, 1393 (1967).
- [12] G. Boato, G. Careni, A. Cimino, E. Molinari u. G. G. Volpi, J. Chem. Phys. 24, 783 (1956).
- [13] A. Farkas u. L. Farkas, Proc. Roy. Soc. (London) A 152, 124 (1935).
- [14] M. van Meersche, Bull. Soc. Chim. Belges 60, 99 (1951).
- [15] S. F. Boys u. I. Shavitt, Univ. Wisconsin, Naval Res. Lab., Tech. Rep. WIS-AF-13 (1959).
- [16] I. Shavitt, J. Chem. Phys. 31, 1359 (1959).
- [17] I. Shavitt: J. Chem. Phys. 49, 4048 (1968).
- [18] M. Karplus u. R. N. Porter, Discuss. Faraday Soc. 44, 164 (1967).
- [19] K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 599 (1967).
- [20] I. Shavitt, R. M. Stevens, F. L. Minn u. M. Karplus, J. Chem. Phys. 48, 2700 (1968).
- [21] S. Glasstone, K. J. Laidler u. H. Eyring: The Theory of Rate Processes. McGraw-Hill, New York 1941.
- [22] M. Menzinger u. R. L. Wolfgang, Angew. Chem. 81, 446 (1969); Angew. Chem. internat. Edit. 8, 438 (1969).
- [23] M. Karplus, R. N. Porter u. R. D. Sharma, J. Chem. Phys. 43, 3259 (1965).
- [24] K. A. Quickett u. D. J. LeRoy, J. Chem. Phys. 52, 856 (1970).
- [25] D. G. Truhlar u. A. Kuppermann, J. Chem. Phys. 52, 3841 (1970).
- [26] R. G. Albright, A. F. Dodonov, G. K. Lavroskaya, I. I. Morosov u. V. L. Tauroze, J. Chem. Phys. 50, 3632 (1969).
- [27] W. Strickler u. L. Krauss, Z. Naturforsch. 23a, 486 (1968).
- [28] J. J. De Corpo, R. P. Steiger, J. L. Franklin u. J. L. Margrave, J. Chem. Phys. 53, 936 (1970).
- [29] M. Bodenstein u. G. Jung, Z. Phys. Chem. 121, 127 (1926).
- [30] W. Jost, Z. Physik. Chem. B 3, 95 (1929).
- [31] B. de B. Darwent, R. L. Wadlinger u. M. J. Allard, J. Phys. Chem. 71, 2346 (1967).
- [32] R. D. Penzhorn u. B. de B. Darwent, J. Phys. Chem. 72, 1639 (1968).
- [33] R. A. Ogg u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 31, 604 (1935).
- [34] M. G. Evans u. M. Polanyi, Trans. Faraday Soc. 34, 11 (1938).
- [35] M. H. Mok u. J. C. Polanyi, J. Chem. Phys. 51, 1451 (1969).
- [36] K. G. Anlauf, P. J. Kuntz, D. H. Maylotte, P. D. Pacey u. J. C. Polanyi, Discuss. Faraday Soc. 44, 183 (1967).
- [37] P. J. Kuntz, E. M. Nemeth, J. C. Polanyi, S. D. Rosner u. C. E. Young, J. Chem. Phys. 44, 1168 (1966).
- [38] C. C. Rankin u. J. C. Light, J. Chem. Phys. 51, 1701 (1969).
- [39] D. Russel u. J. C. Light, J. Chem. Phys. 51, 1720 (1969); G. Miller u. J. C. Light, ibid. 54, 1643 (1971).
- [40] J. V. V. Kasper u. G. C. Pimentel, Phys. Rev. Lett. 14, 352 (1965).
- [41] K. L. Kompa: Chem. Ing. Tech. 42, 573 (1970); Angew. Chem. internat. Edit. 9, 773 (1970).
- [42] M. A. A. Clyne u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 275, 559 (1963).
- [43] W. P. Bishop u. L. M. Dorfman, J. Chem. Phys. 52, 3210 (1970).
- [44] T. S. Wanchoop u. L. F. Phillips, J. Chem. Phys. 47, 4281 (1967).

- [45] S. C. Kurzius u. M. Boudart, Combust. Flame 12, 477 (1968).
- [46] H. Eberius, K. H. Hoyermann u. H. Gg. Wagner, Symp. Combust., 13th, Pittsburgh 1971.
- [47] D. B. Hartley u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 297, 520 (1967).
- [48] E. M. Bulewicz u. T. M. Sugden, Proc. Roy. Soc. (London) A 277, 143 (1964); F. C. Kohout u. F. W. Lampe, J. Chem. Phys. 46, 4075 (1967).
- [49] M. A. A. Clyne u. D. H. Stedman, Trans. Faraday Soc. 62, 2164 (1966).
- [50] G. B. Kistiakowsky u. G. G. Volpi, J. Chem. Phys. 27, 1141 (1957).
- [51] F. Kaufman u. J. R. Kelso, J. Chem. Phys. 27, 1209 (1957).
- [52] M. A. A. Clyne u. D. H. Stedman, Chem. Phys. Lett. 1, 36 (1967).
- [53] C. C. Chou u. R. S. Rowland, J. Chem. Phys. 50, 2763, 5133 (1969).
- [54] J. H. Knox u. D. G. Dalglish, Int. J. Chem. Kinetics 1, 69 (1969).
- [55] R. R. Baldwin, R. F. Simmons u. R. W. Walker, Trans. Faraday Soc. 62, 2476, 2486 (1966).
- [56] K. Yang, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3795 (1962).
- [57] J. M. Brown u. B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc. 63, 630 (1967).
- [58] A. A. Westenberg u. N. deHaas, J. Chem. Phys. 50, 707 (1969).
- [59] V. P. Strunin, A. F. Dodonov, G. K. Lavrovskaya u. V. L. Talroze, Kinetika i Kataliz 7, 693 (1966).
- [60] H. Niki u. R. E. Weston, J. Chem. Phys. 52, 2079 (1970).
- [61] W. Braun u. M. Lenzi, Discuss. Faraday Soc. 44, 252 (1967); M. J. Kurylo, N. C. Peterson u. W. Braun, J. Chem. Phys. 53, 2776 (1970).
- [62] J. V. Michael u. D. T. Osborne, Chem. Phys. Lett. 3, 402 (1969); J. Chem. Phys. 52, 2079 (1970).
- [63] J. A. Eyre, T. Hikida u. L. M. Dorfman, J. Chem. Phys. 53, 1281 (1970).
- [64] K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 1004 (1968).
- [65] G. G. Volpi u. F. Zocchi, J. Chem. Phys. 44, 4010 (1966).
- [66] M. J. Kurylo u. R. B. Timmons, J. Chem. Phys. 50, 5076 (1969).
- [67] M. R. Berlie u. D. J. LeRoy, Can. J. Chem. 32, 650 (1954).
- [68] R. W. Walker, J. Chem. Soc. A 1968, 91.
- [69] J. E. Dove, noch unveröffentlicht.
- [70] W. W. Azatyan u. S. B. Filippow, Doklady Akad. Nauk SSSR 184, 625 (1969).
- [71] M. R. Berlie u. D. J. LeRoy, Discuss. Faraday Soc. 14, 50 (1953).
- [72] R. R. Baldwin u. A. Melvin, J. Chem. Soc. 1964, 1785.
- [73] J. V. Michael u. H. Niki, J. Chem. Phys. 46, 4969 (1967).
- [74] K. Hoyermann, H. Gg. Wagner, J. Wolfrum u. R. Zellner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 75, 22 (1971).
- [75] S. Toby u. H. J. Schiff, Can. J. Chem. 34, 1061 (1956).
- [76] D. J. LeRoy u. E. L. Tolleson, J. Chem. Phys. 16, 1057 (1948).
- [77] J. V. Michael u. R. E. Weston, J. Chem. Phys. 45, 3632 (1966).
- [78] J. R. Dingle u. D. J. LeRoy, J. Chem. Phys. 18, 1632 (1950).
- [79] H. Girouard, F. M. Graber u. B. F. Meyers, Gen. Dynamics-Astronautics Rep. No. N64-13061, San Diego 1963.
- [80] R. J. Cvetanovic u. L. C. Doyle, J. Chem. Phys. 50, 4705 (1969).
- [81] M. C. Sauer, jr. u. J. Mani, J. Phys. Chem. 74, 59 (1970).
- [82] K. Yang, J. Amer. Chem. Soc. 84, 3795 (1962).
- [83] M. Jeschke, Diplomarbeit, Universität Göttingen 1968.
- [84] J. Troe u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 937 (1967).
- [85] R. Wolfgang, Progr. Reaction Kinetics 3, 99 (1965).
- [86] P. S. Skell u. R. R. Engel, J. Amer. Chem. Soc. 87, 1135 (1965).
- [87] G. Stöcklin: Chemie heißer Atome. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [88] F. F. Martinotti, J. Welch u. A. P. Wolf, Chem. Commun. 1968, 115.
- [89] W. Braun, A. M. Bass, D. D. Davis u. J. D. Simmons, Proc. Roy. Soc. (London) A 312, 417 (1969).
- [90] W. Braun, A. M. Bass u. A. E. Ledford, Appl. Optics 6, 47 (1968).
- [91] G. M. Meaburn u. D. Perner, Nature 212, 1042 (1966).
- [92] R. J. Donovan u. D. Husain, Chem. Rev. 70, 489 (1970).
- [93] C. MacKay, J. Nicholas u. R. Wolfgang, J. Amer. Chem. Soc. 89, 5758 (1967).
- [94] W. Jost: Explosions- und Verbrennungsvorgänge in Gasen. Springer, Berlin 1939.
- [95] R. P. Wayne, Advan. Photochem. 7, 311 (1969).
- [96] U. Schurath, W. Groth u. K. H. Becker, Forschungsber. SH A 16, Inst. Phys. Chem. Univ. Bonn 1970.
- [97] H. Niki u. F. Stuhl, Chem. Phys. Lett. 7, 197 (1970).
- [98] E. J. Bair u. D. Biedenkapp, J. Chem. Phys. 52, 6119 (1970).
- [99] F. Kaufman, Progr. Reaction Kinetics 1, 3 (1961).
- [100] W. W. Azatjan, W. W. Woewodskij u. A. B. Nalbandjan, Doklady Akad. Nauk SSSR 132, 864 (1960).
- [101] D. L. Ripley u. W. C. Gardiner, Jr., J. Chem. Phys. 44, 2285 (1966).
- [102] D. Gutman u. G. L. Schott, J. Chem. Phys. 46, 4576 (1967).
- [103] W. W. Azatjan, W. W. Woewodskij u. A. B. Nalbandjan, Kinetics Catalysis (USSR) 2, 340 (1961).
- [104] E. L. Wong u. A. E. Potter, J. Chem. Phys. 43, 3371 (1965).
- [105] R. R. Baldwin, Trans. Faraday Soc. 52, 1344 (1956).
- [106] M. A. A. Clyne u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 275, 544 (1963).
- [107] A. A. Westenberg u. N. deHaas, J. Chem. Phys. 46, 490 (1967); 50, 2512 (1969).
- [108] K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 599 (1967).
- [109] I. M. Campell u. B. A. Thrush, Trans. Faraday Soc. 64, 1265 (1968).
- [110] C. P. Fenimore u. G. W. Jones, J. Phys. Chem. 65, 993 (1961).
- [111] J. T. Herron, Int. J. Chem. Kinetics 1, 527 (1969).
- [112] J. T. Herron u. R. E. Huie, J. Phys. Chem. 73, 3327 (1969).
- [113] W. B. De More u. O. F. Raper, J. Chem. Phys. 46, 2500 (1967).
- [114] W. B. De More, J. Phys. Chem. 73, 391 (1969).
- [115] G. Paraskevopoulos u. R. J. Cvetanovic, J. Chem. Phys. 50, 590 (1969).
- [116] W. W. Azatjan, A. B. Nalbandjan u. Ts'ui-Meng-Yuan, Doklady Akad. Nauk SSSR 147, 361 (1962).
- [117] K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Z. Physik. Chem. NF 63, 193 (1969).
- [118] A. A. Westenberg u. N. deHaas, J. Phys. Chem. 73, 1181 (1969).
- [119] A. A. Westenberg u. N. deHaas, Symp. Combust., 12th, Pittsburgh 1969, S. 289.
- [120] L. Elias, J. Chem. Phys. 38, 989 (1963).
- [121] P. N. Clough u. B. A. Thrush, Chem. Commun. 1968, 1351.
- [122] I. Haller u. G. C. Pimentel, J. Amer. Chem. Soc. 84, 2855 (1962).
- [123] D. G. Williamson u. K. D. Bayes, J. Amer. Chem. Soc. 89, 3390 (1967).
- [124] J. N. Bradley u. R. S. Tse, J. Chem. Phys. 49, 1968 (1968).
- [125] M. A. El-Dessouky, Dissertation, Universität Göttingen 1970.
- [126] R. J. Cvetanovic, Advan. Photochem. 1, 115 (1963); J. Phys. Chem. 74, 2730 (1970).
- [127] W. Kirmse: Carbene, Carbenoide und Carben-Analoge. Verlag Chemie, Weinheim 1969.
- [128] R. Klein u. M. D. Scheer, J. Phys. Chem. 72, 616 (1968); 74, 613, 2732 (1970).
- [129] A. B. Callear u. J. W. M. Smith, Trans. Faraday Soc. 65, 450 (1969); Nature 213, 382 (1967).
- [130] S. J. Moss u. K. R. Jennings, Symp. Combust., 12th, Pittsburgh 1969, S. 301.
- [131] H. E. Gunning u. O. P. Strausz, Advan. Photochem. 4, 143 (1966); R. J. Donovan, D. Husain, R. W. Flair u. O. P. Strausz, Trans. Faraday Soc. 66, 1635 (1970).
- [132] A. B. Callear u. W. J. Tyerman, Trans. Faraday Soc. 62, 2760 (1966).
- [133] A. G. Gaydon, Proc. Roy. Soc. (London) A 146, 901 (1934).
- [134] G. C. Eltenton, J. Chem. Phys. 15, 455 (1947).
- [135] K. H. Homann, M. Mochizuki u. H. Gg. Wagner, Z. Physik. Chem. NF 37, 299 (1963).
- [136] K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 71, 603 (1967).
- [137] K. H. Homann, G. Krome u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 72, 998 (1968).
- [138] K. H. Homann, G. Krome u. H. Gg. Wagner, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 654 (1970).
- [139] I. W. M. Smith, Trans. Faraday Soc. 64, 378 (1968).
- [140] J. O. Sullivan u. P. Warneck, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 69, 7 (1965).
- [141] D. J. Williams, Combust. Flame 12, 165 (1968).
- [142] G. Hancock u. I. W. M. Smith, Chem. Phys. Lett. 3, 583 (1969).
- [143] I. W. M. Smith, Discuss. Faraday Soc. 44, 196 (1967).
- [144] G. Liuti, S. Dondes u. P. Harteck, J. Amer. Chem. Soc. 88, 3212 (1966).

- [145] B. Weinstock, H. Niki u. R. B. Timmons, J. Phys. Chem. 74, 988 (1970); L. T. Cupitt u. G. P. Glass, Trans. Faraday Soc. 66, 3007 (1970).
- [146] E. L. Merryman u. A. Levy, Symp. Combust., 13th, Pittsburgh 1971.
- [147] M. A. A. Clyne, C. J. Halstead u. B. A. Thrush, Proc. Roy. Soc. (London) A 295, 363 (1966).
- [148] M. F. R. Mulcahy, J. R. Steven, J. C. Ward u. D. J. Williams, Symp. Combust., 12th, Pittsburgh 1969, S. 323.
- [149] L. I. Avramenko, R. V. Kolesnikova u. N. L. Kusnetsova, Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khim. Nauk 6, 983 (1962).
- [150] K. T. Aganessian u. A. B. Nalbandjan: Doklady Akad. Nauk SSSR 160, 165 (1965).
- [151] E. L. Wong u. E. A. Potter, J. Chem. Phys. 39, 2211 (1963); 43, 3371 (1965).
- [152] E. A. Albers, K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Symp. Combust., 12th, Pittsburgh 1969, S. 313.
- [153] M. J. Kurylo, G. A. Hollinden, H. F. Le Fevre u. R. B. Timmons, J. Chem. Phys. 51, 4497 (1969).
- [154] M. Gehring, K. Hoyermann, H. Gg. Wagner u. J. Wolfrum, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 73, 956 (1969).
- [155] S. N. Foner u. R. L. Hudson, J. Chem. Phys. 49, 3724 (1968); 53, 4377 (1970).
- [156] G. C. Fettis u. J. H. Knox, Progr. Reaction Kinetics 2, 3 (1964).
- [157] K. H. Homann, W. C. Solomon, H. Gg. Wagner, J. Warnatz u. C. Zetsch, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. 74, 585 (1970).
- [158] G. C. Pimentel u. K. L. Kompa, J. Chem. Phys. 48, 5273 (1968).
- [159] J. C. Polanyi u. D. C. Tardy, J. Chem. Phys. 53, 3385 (1970).
- [160] D. J. Spencer, T. A. Jacobs, M. Mirels u. R. W. F. Gross, Int. J. Chem. Kinetics 1, 493 (1969).
- [161] T. A. Cool, J. A. Shirley u. R. R. Stephens, Appl. Phys. Lett. 17, 278 (1970).
- [162] H. S. Johnston: Gas Phase Reaction Rate Theory. Ronald Press Comp., New York 1966.
- [163] L. Pauling, J. Amer. Chem. Soc. 69, 542 (1947).
- [164] S. W. Mayer u. L. Schieler, J. Phys. Chem. 72, 236 (1968).
- [165] J. H. Sullivan, J. Chem. Phys. 30, 1292 (1959).
- [166] S. W. Benson, F. R. Cruickshank u. R. Shaw, Int. J. Chem. Kinetics 1, 29 (1969).
- [167] D. D. Davis, W. Braun u. A. M. Bass, Int. J. Chem. Kinetics 2, 101 (1970).
- [168] R. Foon u. N. A. McAshitt, Trans. Faraday Soc. 65, 10, 74, 2083, 3005 (1969).
- [169] A. S. Rodgers, J. Phys. Chem. 72, 3407 (1968).
- [170] D. M. Golden u. S. W. Benson, Chem. Rev. 69, 125 (1969).
- [171] A. B. Callear u. J. F. Wilson, Trans. Faraday Soc. 63, 1983 (1967).

ZUSCHRIFTEN

Tetrakismethylmercurio-phosphonium-Salze^{**}

Von Dietrich Breitinger, Klaus Geske und
Walter Beitzelschmidt[†]

Untersuchungen an Methylmercurio-ammonium-Komplexen^[1, 2] haben wir auf Verbindungen mit Elementen der 5. Hauptgruppe ausgedehnt. Durch Einwirkung von Phosphan auf Methylquecksilber-Verbindungen CH_3HgX stellten wir Tetrakismethylmercurio-phosphonium-Salze $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{X}$, $\text{X} = \text{BF}_4^-$, PF_6^- , SbF_6^- , dar^[3].

Aus IR- und Raman-Spektren kann auf die Punktgruppe T_d für das Kation $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ geschlossen werden. Die Zuordnung der Schwingungen des zentralen PHg_4 -Tetraeders (entsprechende Daten für $[\text{N}(\text{HgCH}_3)_4]^+$ in Klammern) stützt sich auf Auswahlregeln, Banden-Intensität und -Form, Polarisationszustand im Raman-Effekt (RE) und Aufspaltungen im Festkörperspektrum (Site-Symmetrie-Effekte): $v_1(a_1)$ 119 cm⁻¹ (RE, polarisiert: $\rho \approx 0$) (141 cm⁻¹), $v_3(t_2)$ 354 cm⁻¹ (IR; RE, depolarisiert) (584 cm⁻¹), $v_4(t_2)$ 54 cm⁻¹ (—; RE) (66 cm⁻¹). Mit den $v_1(a_1)$ -Schwingungen können als Kraftkonstanten für die $\text{P}-\text{Hg}-(\text{N}-\text{Hg})$ -Bindung abgeschätzt werden: $f + 3f' = 1.77 \text{ mdyn}\cdot\text{\AA}^{-1}$ (2.52 mdyn·Å⁻¹). Die $\text{P}-\text{Hg}$ -Bindung ist offenbar schwächer als die $\text{N}-\text{Hg}$ -Bindung.

Im ¹H-NMR-Spektrum^[4] von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (Abb. 1) liegt das Hauptsignal bei $\tau = 9.28$ ppm (9.27 ppm). Das bedeutet gleichartige Verteilung der Kationen-Ladung auf die peripheren H-Atome im Phosphonium- und Ammonium-Komplex (Paulings Elektroneutralitätsprinzip). Die Konstanten für die Nahkopplung zwischen ¹H und ¹⁹⁹Hg ergeben sich entsprechend den verschiedenen Elektronega-

tivitäten der Zentralatome zu $^2J = J_{\text{HgCH}} = 155 \text{ Hz}$ (173 Hz). Kopplung zwischen den peripheren Protonen und dem zentralen P-Atom führt bei Hauptsignal und Satelliten zu einer Dublett-Aufspaltung mit $^3J = J_{\text{PHgCH}} = 4.8 \text{ Hz}$. Schließlich treten Fernkopplungseffekte in Erscheinung, die durch die verschiedenen Nuclid-Zusammensetzungen der Kationen $[\text{Y}^{199}\text{HgCH}_3)_n(^{200}\text{HgCH}_3)_{4-n}]^+$ ($\text{Y} = \text{N}, \text{P}; 0 \leq n \leq 4$; ²⁰⁰Hg repräsentiert alle nicht koppelnden Hg-

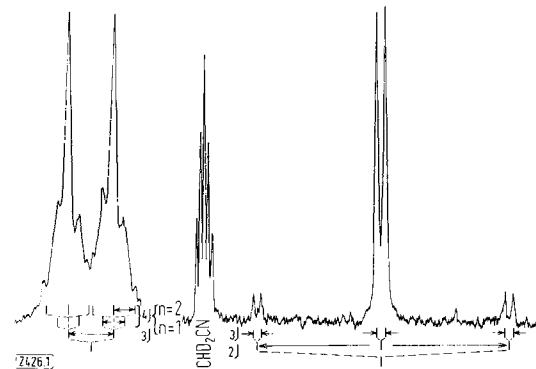


Abb. 1. ¹H-NMR-Spektrum von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ (gesättigte CD_3CN -Lösung; 90 MHz; CHD_2CN bei $\tau = 8.09$ ppm); links: Hauptsignal gespreizt.

Nuclide) bestimmt werden; es ergeben sich die Kopplungskonstanten $^4J = J_{\text{HgYHgCH}} = 2.3 \text{ Hz}$ (3.5 Hz).

An Einkristallen von $[\text{P}(\text{HgCH}_3)_4]\text{PF}_6$ konnten röntgenographisch die Raumgruppe $C_{2h}^5 - P2_1/c$ und die Gitterparameter $a = 8.28 \text{ \AA}$, $b = 16.59 \text{ \AA}$, $c = 12.15 \text{ \AA}$ und $\beta = 92.3^\circ$ ermittelt werden; mit $Z = 4$ ergibt sich $d_{\text{R0}} = 4.17 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ gegenüber $d_{\text{pyk}} = 4.12 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Die Verbindung erweist sich als isotop zum analogen Ammonium-Salz^[5]. Aus der Zahl der Formeleinheiten pro Elementarzelle, gruppentheoretischen Überlegungen und dem IR-Spektrum des

[*] Priv.-Doz. Dr. D. Breitinger, Dipl.-Chem. K. Geske und Dipl.-Chem. W. Beitzelschmidt
Institut für Anorganische Chemie der Universität
852 Erlangen, Fahrstraße 17

[**] Diese Arbeit wurde vom Fonds der Chemischen Industrie und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt.