

- [86] C. Jutz u. R. M. Wagner, *Angew. Chem.* 84, 299 (1972); *Angew. Chem. internat. Edit.* 11, 315 (1972); C. Jutz u. E. Schweiger, *Chem. Ber.* 107, 2383 (1974).
- [87] C. Reichardt u. K. Halbritter, DBP 2016990 (1971), Schering AG; *Chem. Abstr.* 76, 46229d (1972).
- [88] J. Elguero, R. Jacquier u. D. Tizane, *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1969, 1687.
- [89] B. Hirsch u. W.-D. Kaiser, *Z. Chem.* 7, 364 (1967).
- [90] M. Schmidt u. H. Schulz, *Z. Naturforsch.* 23b, 1540 (1968).
- [91] A. Silberg, A. Benkö u. G. Csodassy, *Chem. Ber.* 97, 1684 (1964).
- [92] O. Ceder, K. Rosen u. J. F. Witte, *Acta Chem. Scand.* 27, 1817 (1973).
- [93] M. E. Hultquist, R. O. Roblin, P. S. Winnek u. J. P. English, *J. Amer. Chem. Soc.* 64, 570 (1942); M. E. Hultquist, US-Pat. 2436360 (1948), American Cyanamide Corp.; *Chem. Abstr.* 42, 3438 (1948).
- [94] S. Yanagita, *Jap. Pat.* 6728 (1951); *Chem. Abstr.* 47, 11262c (1953).
- [95] R. M. Wagner u. C. Jutz, *Chem. Ber.* 104, 2975 (1971).
- [96] A. Holý u. Z. Arnold, *Collect. Czech. Chem. Commun.* 38, 1371 (1973).

- [97] H. Brederick, R. Gompper, H. G. v. Schuh u. G. Theilig in W. Foerst: *Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie*. Bd. III, Verlag Chemie, Weinheim 1961, S. 163.
- [98] V. I. Šeiko u. V. A. Čuiguk, *Ukr. Khim. Zh.* 39, 956 (1973); *Cheminform* 1973-50-382.
- [99] Übersicht bei M. Miocque, C. Fauran u. A. Y. Le Cloarec, *Ann. Chim. (Paris)* 7, 89 (1972); *Chem. Abstr.* 77, 61847i (1972).
- [100] W. G. H. Edwards u. V. Petrow, *J. Chem. Soc.* 1954, 2853.
- [101] Sandoz Ltd., *Brit. Pat.* 759105 (1956); *Chem. Abstr.* 51, 10590 (1957).
- [102] H.-W. Wanzlick u. W. Löchel, *Chem. Ber.* 86, 1463 (1953).
- [103] B. Eistert u. F. Haupter, *Chem. Ber.* 93, 264 (1960).
- [104] C. Reichardt, *Liebigs Ann. Chem.* 746, 207 (1971).
- [105] W. Ruske u. E. Hüfner, *J. Prakt. Chem.* 18, 156 (1962).
- [106] Übersicht bei G. A. Archer u. L. H. Sternbach, *Chem. Rev.* 68, 747 (1968).

## ZUSCHRIFTEN

### Chemilumineszenz der Abgase einer Verbrennungskraftmaschine

Von Joachim Stauff und Hartmut Fuhr<sup>[\*]</sup>

Bisher haben nur wenige Arbeiten<sup>[1, 2]</sup> die Möglichkeit diskutiert, daß Luftverunreinigungen in elektronisch angeregten Zuständen emittiert werden. Andererseits beschreiben Arbeiten über eine „Photochemie ohne Licht“<sup>[3]</sup> Effekte bei der Einwirkung von Molekülen, die durch chemische Reaktionen elektronisch angeregt wurden, auf andere Moleküle im Grundzustand, die normalerweise nur bei Bestrahlung des Reaktionsgemischs mit sichtbarem oder ultraviolett Licht auftreten. Wir fanden jetzt, daß im Abgas einer Verbrennungskraftmaschine (Otto-Motor) elektronisch angeregte Moleküle enthalten sind.

Wir benutzten ein Notstromaggregat mit einer Einzylinder-Briggs + Stratton-Viertakt-Maschine von 164 cm<sup>3</sup> Hubraum, die mit Normalbenzin betrieben wurde. Der angekoppelte Generator erzeugte Strom bis zu 1500 Watt. Verschiedene Belastungen konnten durch Einschalten verschieden großer Widerstände in den Generatorstromkreis erzeugt werden. Das Abgas passierte zunächst den zum Aggregat gehörenden Auspufftopf und wurde dann in ein Beobachtungssystem geleitet, das aus auswechselbaren Pyrex-Schliffrohren mit einem Durchmesser von 5 cm bestand. Die Lumineszenz wurde senkrecht zur Richtung des Gasstroms mit einem rot empfindlichen Photomultiplier (RCA 7265) mit anschließender Gleichstromverstärkung beobachtet.

Unmittelbar nach dem Start des Motors trat nur geringe Lumineszenz auf. Ihre Intensität nahm mit der Zeit zu und hing von der Belastung der Maschine ab. Nach Abschalten der Maschine verblieb ein 40 min andauerndes Nachleuchten. Spülung der Pyrex-Rohre mit N<sub>2</sub> oder O<sub>2</sub> hatte keinen Einfluß auf Intensität und Abklinggeschwindigkeit. Die Intensität steigt auf das 10- bis 20fache, wenn man das Abgas gegen eine im Winkel von 45° zur Strömungs- und Beobachtungsrichtung angebrachte Glasplatte strömen läßt. Die Abklingkurve der Lumineszenz gehorcht einer Kinetik 1. Ordnung mit einer Konstante von etwa 10<sup>-3</sup> s<sup>-1</sup> und einer Lebensdauer von 10<sup>3</sup> s (16 min). Die Lumineszenzintensität nimmt zunächst exponentiell, dann in geringerem Maß mit der Belastung des Motors zu.

Wahrscheinlich ist das energiereiche Verbrennungsprodukt Bestandteil der Rußpartikeln oder Teertröpfchen, die sich auf der Glasplatte oder an den Rohrwänden niederschlagen. Wird das Abgas-Aerosol durch ein Rohr mit sechs Abknickungen von je 90° geleitet, so wird keine Lumineszenz beobachtet. Mit einem Satz Kantenfilter ließ sich die spektrale Verteilung der Lumineszenz in groben Umrissen bestimmen. Das Maximum der Emission liegt zwischen 420 und 470 nm, was auf ein bemerkenswert hohes Energieniveau der lichterzeugenden Reaktion hinweist.

Extrahiert man die Ruß- oder Teer-Abscheidung auf der Glasplatte mit n-Heptan oder Benzol, so zeigen Fluoreszenzspektren dieser Extrakte Maxima im gleichen Bereich wie das Lumineszenzspektrum. Leitet man den Abgasstrom durch eine Lösung von 9,10-Diphenylanthracen in Dibutylphthalat, so beobachtet man eine Verstärkung der Lumineszenz um den Faktor 20 bis 30. Der gleiche Effekt trat mit Chlorophyll a in Dibutylphthalat und mit Rubren in Benzol auf.

Diese Beobachtungen zeigen, daß photodynamischen Effekten mehr Aufmerksamkeit entgegengebracht werden müßte, zumal bekannt ist, daß die carcinogene Wirkung elektronisch angeregter Moleküle wesentlich stärker ist als im Grundzustand<sup>[4]</sup>.

Leitet man den Abgasstrom durch eine Lösung von 9,10-Diphenylanthracen in Dibutylphthalat, so beobachtet man eine Verstärkung der Lumineszenz um den Faktor 20 bis 30. Der gleiche Effekt trat mit Chlorophyll a in Dibutylphthalat und mit Rubren in Benzol auf.

Diese Beobachtungen zeigen, daß photodynamischen Effekten mehr Aufmerksamkeit entgegengebracht werden müßte, zumal bekannt ist, daß die carcinogene Wirkung elektronisch angeregter Moleküle wesentlich stärker ist als im Grundzustand<sup>[4]</sup>.

Eingegangen am 24. Oktober 1974 [Z 128]

[\*] Prof. Dr. J. Stauff und Dr. H. Fuhr  
Institut für physikalische Biochemie und Kolloidchemie der Universität  
6 Frankfurt/M.-Niederrad 1, Sandhofstraße 3

- [1] J. Stauff, G. Reske u. I. Simo, *Z. Naturforsch.* 28c, 469 (1973).
- [2] H. H. Seliger, W. H. Biggley u. J. P. Hamman, *Science* 185, 253 (1974).
- [3] E. H. White, J. Wielko u. D. F. Roswell, *J. Amer. Chem. Soc.* 91, 5194 (1969).
- [4] L. Santamaria, G. G. Giordano, M. Alfisi u. F. Cascione, *Nature* 210, 824 (1966).