

Untersuchungen an eingefrorenen, reaktionsfähigen Substanzen*

Von ERNST SCHUMACHER

Anorganisch-Chemisches Institut der Universität Zürich

Summary

Low temperature free radical studies are at present interesting from three points of view:

- 1) Chemistry of the interstellar space.
- 2) Preparation and conservation of high energy fuels for rocket propulsion.
- 3) General chemistry of molecular systems of a small number of atoms which are highly reactive and unsaturated.

After a brief survey of these three sides of the problem some results of pertinent studies from our laboratory are discussed. From a beam of S₂ molecules it is possible to condense films at low temperatures which still contain a small amount of S₂ which is identified by an infrared induced transition. With the help of this observation one can study the range of stability and the rate of transformation of S₂ containing sulphur films. An outlook towards the general methods of production, stabilization and use of free radicals terminates this exposé.

I. Einleitung: Irdische, kosmische Chemie und Raketentreibstoffe

Der größte Teil der Kenntnisse, welche heute das Studium der Chemie so faszinierend machen, ist durch die Beschäftigung mit beständigen Substanzen entstanden. Das sind Stoffe, die man aufbewahren kann und die sich den meist lange dauernden Bemühungen des forschenden Chemikers geduldig unterwerfen. Aus dieser Arbeit und ihren Früchten sind die meisten der bekannten chemischen Gesetzmäßigkeiten hervorgegangen, welche es gestatten, aus der übergroßen Mannigfaltigkeit möglicher Atomverbände diejenigen herauszustellen, welche im angedeuteten Sinne bestandfähig sind. Das Prädikat «unbeständig» gehört zu den Pejorativen der Chemiebücher, sofern es nicht bei Zwischenprodukten interessanter Synthesen auftritt.

Auch in unserer Umgebung sehen wir auf der Erdkruste praktisch nur die stabilen Endresultate chemischer Vorgänge, die sich alle zwischen etwa -50°C und einigen 1000°C abgespielt hatten. Lediglich die Biosphäre stellt einen wenn auch mengenmäßig äußerst geringen Teil der Materie vor, zu dessen Wesen es gehört, sich aus der Umwandlung unbeständiger Stoffe in seiner Eigenart zu erhalten. Wenn wir nun kurz in kosmische Weiten blicken, so erkennen wir wohl die interessante-

sten chemischen Laboratorien im interstellaren Gas, in der Atmosphäre kalter Sterne und im Sonnensystem in den Kometen und verwandten Erscheinungen. Das interstellare Gas ist das größte Materiereservoir, in dem chemische Prozesse im Weltall in signifikanter Weise ablaufen. Für unser Thema ist es wertvoll, einige Eigenschaften dieses Systems und die daran knüpfenden Fragestellungen zu streifen: In unserem Milchstraßensystem befindet sich eine den Sternen etwa ebenbürtige ungefähr 10 Milliarden Sonnenmassen betragende Materiemenge im interstellaren Raum, besonders in der Gegend der Spiralarme, weniger im Zentrum¹. Aus der Lichtabsorption und -polarisation dieser Materie schließen die Astrophysiker auf die Anwesenheit von diffusem Gas und von größeren Teilchen, sogenanntem Staub. Charakteristisch ist die äußerst geringe Materiedichte, im Durchschnitt 1 H-Atom/cm³, selten 10 bis 100 H-Atome/cm³. Die Häufigkeiten der übrigen Elemente folgen der bekannten durchschnittlichen kosmischen Häufigkeitskurve²: H : He : O : N : C : Σ = 10⁴ : 10³ : 5 : 2 : 1 : 2 Σ (alle übrigen Elemente), siehe Abb. 1. Zwischen diesen Teilchen können sich chemische Reaktionen abspielen. Da das System aber nicht im thermodynamischen Gleichgewicht ist, wissen wir nicht ohne weiteres, welche Atomverbände entstehen können. Aus der 21-cm-Strahlung der Wasserstoffatome und aus anderen Beobachtungen kann man die kinetische Temperatur des Gases ermitteln³.

Tabelle 1: Temperaturen im interstellaren Raum °K

Schwarze Strahlung	3°
Farbtemperatur der Strahlung . .	5000° IR, 15 000° UV
Vibrationstemperatur von Molekeln	3°
Anregungstemperatur von Atomen	3°
Kinetische Temperatur des Gases, HI-Regionen	100°
Kinetische Temperatur des Gases, HII-Regionen	1000 bis 10 000°
Temperatur der Staubteilchen . .	20°

¹ J. A. GREENSTEIN, *Interstellar Matter in Astrophysics* (J. A. HYNEK ed.), S. 256 (1951). L. H. ALLER, *Astrophysics—Nuclear Transformation, Stellar Interiors and Nebulae*, New York 1954. M. WALDMELER, *Einführung in die Astrophysik*, III. Band, Basel 1948.

² H. SUESS und H. C. UREY, *Rev. Mod. Physics* 28 (1956) 53. B. STROMGREN, *Astrophys. J.* 108 (1948) 242.

³ J. DUFAY, *Galactic Nebulae and Interstellar Matter*, New York 1957, S. 237.

* Nach einem Vortrag vor der Basler Chemischen Gesellschaft am 18. Mai 1961.

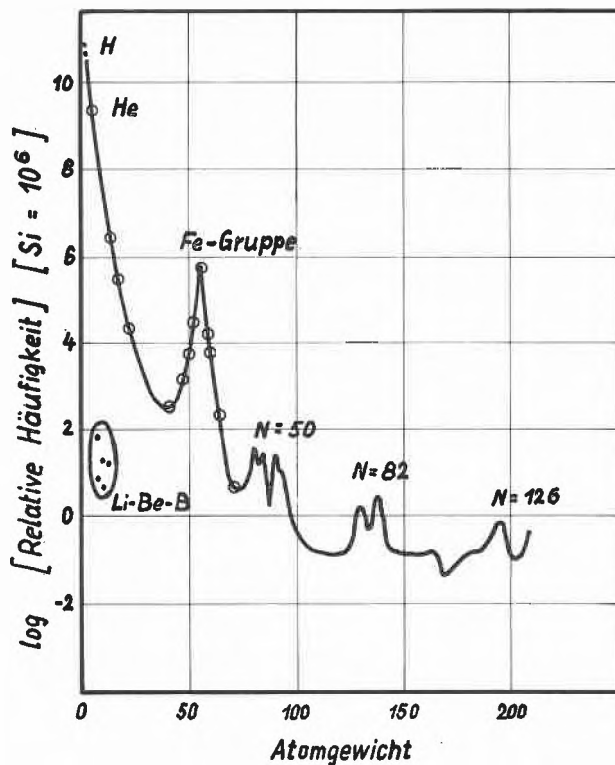


Abb. 1. Kosmische Häufigkeit der Atome als Funktion des Atomgewichtes nach SUESS und UREY

Sie beträgt nur wenige Grad K, im Durchschnitt etwa 100°K für die Atome und Molekeln, etwa 20°K für die Staubteilchen. Wir haben es also mit Tieftemperaturchemie in einem äußerst verdünnten Gas zu tun, in dem sehr reaktionsfähige Teilchen, freie Atome, weitaus die Hauptmenge ausmachen. Spektroskopisch sind CH- und CN-Radikale⁴ nachgewiesen in der Menge von 10^{-8} Teilchen/cm³, in den Kometen außerdem noch C₂-, C₃-, NH-, NH₂-, OH-, Na-, Fe-, Ni-Atome⁵. Die merkwürdigsten Teilchen sind aber die Staubteilchen, die verantwortlich sind für eine Polarisation des Sternlichtes, das durch sie scheint. Man hat diesen Befund mit magnetischen, nichtkugelsymmetrischen Teilchen erklärt, die in interstellaren Magnetfeldern teilweise ausgerichtet werden: Die Beobachtungen können beschrieben werden mit $\frac{1}{10} \mu$ -Teilchen und einer Häufigkeit von $10^3/\text{km}^3$ bis $10^6/\text{km}^3$ in dichteren Wolken⁶. Als Substanz hat man Eisen oder Eisenoxid (magnetisch!) angenommen, bis J. R. PLATT⁷ eine viel plausible Sorte von Teilchen erfand: Aus C-, N-, O- und H-Atomen, entsprechenden Ionen und freien Elektronen entstehen durch Kollision Aggregate von etwa 10 bis 100 Å Größe, die einige 100 bis einige 10000 Atome enthalten. Das Wachstum bei tiefen Tempera-

turen erfolgt weitgehend ungeordnet und führt zu einem stark ungesättigten System mit nur teilweiser Auffüllung des obersten Energiebandes: Daher besitzen sie eine hohe Extinktion, ein magnetisches Dipolmoment und statistische Fluktuationen in der Form. Damit können die astronomischen Beobachtungen zwanglos beschrieben werden.

Was sagt der Experimentalchemiker dazu? Zunächst sehr wenig: Erst im letzten Jahrzehnt sind Methoden entstanden wie die Flash-Photolyse⁸ und die Molekelmassenspektroskopie⁹, die Informationen über die möglichen unstabilen und kleinen Atomverbände zwischen H, C, N und O liefern. Sind diese aber in hochverdünntem Zustand und bei tiefen Temperaturen ausfrierbar und im festen Zustand längere Zeit haltbar, selbst in Gegenwart eines Strahlungsfeldes und bei Kollisionen mit anderen Teilchen? Diese Fragen sind von enormer Bedeutung, weil eine beinahe lückenlose Argumentkette besteht, die uns glauben läßt, daß sich durch die Akkumulation und Reaktionen derartiger Teilchen die Himmelskörper gebildet haben – unser Planet eingeschlossen¹⁰.

Von den Raketentechnologen ist vor etwa sechs Jahren das gleiche Problem gestellt worden: Ist es möglich, Atome oder ganz unbeständige Atomverbände, z. B. freie Radikale, in größerer Konzentration als solche zu stabilisieren? Man würde dadurch Treibstoffe gewinnen, die den konventionellen chemischen bis um den Faktor 10 überlegen wären¹¹.

Tabelle 2: Konventionelle flüssige Raketentreibstoffe

Treibstoff	Energie/g kcal	Wirkungsgrad	Spezifischer Impuls sec	Ausströmgeschwindigkeit km/sec
N ₂ O ₄ -N ₂ H ₄	1,59	61 %	293	2,87
fl. O ₂ -H ₂	3,15	51 %	376	3,68
fl. F ₂ -H ₂	3,16	59 %	402	3,94
fl. O ₃ -H ₂	3,83	50 %	408	4,00
<i>Vorgeschlagene, energiereiche Treibstoffe</i>				
H	52,1	50 %	1520	14,7
CH	10,9	50 %	714	7,0
N	8,0	50 %	595	5,8
NH	5,2	50 %	465	4,6
HeH			2400	
10 % H in H ₂			500	4,8
20 % H in H ₂			660	6,4

⁸ z. B. G. PORTER, *Disc. Faraday Soc.* 9 (1950) 60, 14 (1953) 23.

⁹ z. B. J. D. WALDRON (ed.), *Advances in Mass Spectrometry*, Pergamon 1959. J. H. BEYNON, *Mass Spectrometry*, Elsevier 1960.

¹⁰ H. C. UREY und B. DONN, *Astrophys. J.* 124 (1956) 307. B. DONN und H. C. UREY, *Astrophys. J.* 123 (1956) 339; *Mém. Soc. Roy. Sci. Liège* 18 (1957) 124.

¹¹ M. W. WINDSOR, *Trapped Radicals in Propulsion*, chapter 13 in A. N. BASS und H. P. BROIDA (ed.), *Formation and Trapping of Free Radicals*, New York 1960.

⁴ D. R. BATES und L. SPITZER, *Astrophys. J.* 113 (1951) 441.

⁵ P. SWINGS und L. HASER, *An Atlas of Representative Cometary Spectra*, Institut d'Astrophysique, Liège 1956.

⁶ H. C. VAN DE HULST, *Recherche Astron. Observatoire Utrecht* 11 (1949) part 2.

⁷ J. R. PLATT, *Astrophys. J.* 123 (1956) 486. J. R. PLATT und B. DONN, *Astron. J.* 61 (1956) 11.

Die Möglichkeit des Einfangens und Stabilisierens von kleinen, instabilen Atomverbänden im festen Zustand besitzt also kosmologische und technologische Bedeutung. Uns ist sie wichtig als ein Mittel zur Untersuchung der einfachsten Partikeln der Chemie und ihrer Umsetzungen zu den uns bekannten stabilen Verbänden. Unter den Bedingungen, die freie Radikale längere Zeit bestehen lassen, ist es wohl auch möglich, ihre Umsetzungen im Zeitlupentempo zu verfolgen.

2. Reproduktion interstellarer Bedingungen

Die laboratoriumsmäßige Reproduktion der kosmischen Tieftemperaturlaboratorien, etwa der Kometen, stößt auf ein Hauptproblem: Es sind gegenwärtig keine Verfahren bekannt, bei so kleinen Drucken, wie sie im interstellaren Gas herrschen, chemische Reaktionen im Gas zu verfolgen. Die Ultrahochvakuumtechnik führt bis jetzt zu tiefsten Drucken von etwa 10^{-12} mm Hg, entsprechend 10^5 Teilchen/cm³ bei 100°K, vielleicht sind vereinzelt schon Drucke von 10^{-14} mm Hg erreicht worden, die etwa der oberen Grenze von interstellaren Bedingungen entsprechen. Die dabei sich abspielenden Prozesse sind aber völlig verschieden. Sie gehen wegen der geringen Stoßwahrscheinlichkeit der Teilchen im Raum nämlich fast ausschließlich zwischen adsorbierten oder chemisorbierten Partikeln auf der Wand des Vakuumsystems vor sich und sind so langsam, daß man nur mit mikroskopischen Methoden und der Massenspektrometrie Information über sie erhalten kann. Auf diese Möglichkeiten komme ich etwas später zurück. Die Haupterfahrungen, die heute über gefangene freie Radikale bestehen, sind durch optische Methoden und Elektronen-Spin-Resonanz-Messungen erhalten worden an Systemen, die bei viel höheren Drucken hergestellt worden sind: Hierbei hat eine Arbeitsgruppe um BASS und BROIDA im National Bureau of Standards, Washington, Pionierarbeit geleistet¹². Wir haben versucht, mit den einfachen uns zur Verfügung stehenden Hilfsmitteln einen Weg zu diesen Untersuchungsverfahren zu finden. Dazu wurde ein einfaches Modellsystem gewählt: der elementare Schwefel¹³. Jeder Chemiestudent erfährt am Anfang seines Curriculums die phänomenologischen Unterschiede im Verhalten des Sauerstoffes und des Schwefels. Man erzählt ihm, σ , π -Doppelbindungen seien in der zweiten und in höheren Perioden nicht mehr stabil, so daß der Schwefel die Bildung von cyclo-S₈-Molekeln oder größeren Fadenmolekeln gegenüber dem Sauerstoffhomologen S₂ mit einer S-S-Doppelbindung bevorzugt. Das Auftreten von kleineren als S₈-Molekeln ist aber aus der Untersuchung der Dampfgleichgewichte zwischen

etwa 400° und 1200°C wohlbekannt: Verschiedene Autoren fanden damit S₆-, S₄-, S₂-Molekeln und bei sehr hohen Temperaturen auch S-Atome¹⁴. Es ist unglaublich, daß nur geradzahlige Molekeln erscheinen; denn wenn der S₈-Ring aufspringt und durch Stoß S₆ + S₂ oder S₄ + S₄ entstehen, so ist die Bildung von S₅ + S₃ oder S + S₇ nach bekannten statistischen Gesetzen über den Abbau von Fadenmolekeln ebenfalls zu erwarten. Erst eine massenspektrometrische Dampfuntersuchung¹⁵ hat den Nachweis von S₃, S₅, S₇ und S₉ im Dampf erbracht.

3. Modellversuche mit S₂; Apparatives und qualitative Ergebnisse

Wir setzten uns zum Ziel, die Partikel S₂ zu isolieren und ihre Eigenschaften zu untersuchen. Dieses Problem ist natürlich nicht neu. Als V. HENRI 1924 im Zürcher Universitätsinstitut das Elektronenübergangsspektrum des S₂ im Schwefeldampf untersuchte (Prädissoziation?)¹⁶, führte H. STAUDINGER an der ETH¹⁷ Experimente zum Ausfrieren von S₂ in einem heiß-kalten Quarzrohr nach St. CLAIRE-DEVILLE aus. Er erwartete violette, S₂-haltige Kondensate, die aber nicht auftraten. Erst 1953 beobachtete F. O. RICE gefärbte Schwefelkondensate aus thermolytisch dissoziiertem Schwefeldampf beim Abschrecken auf flüssige Lufttemperatur¹⁸. Er ordnete violette Kondensate ausgefrorenem S₂ zu, grüne paramagnetischen S₈-Kettenmolekeln.

Nun besteht Schwefeldampf bei etwa 600°C und Drucken von etwa 0,1 mmHg zu über 99,9% aus S₂-Molekeln. Falls man diesen Dampf unter Molekularstrahlbedingungen (also bei einer sehr großen mittleren freien Weglänge) auf eine kalte Fläche schießt, müßte es möglich sein, eine hohe Ausbeute von S₂-Molekeln zu erhalten und diese durch ihr Absorptionsspektrum und andere Eigenschaften zu charakterisieren.

Die dazu nötigen Geräte und Bedingungen werden folgendermaßen gewählt: Das Schwefelreservoir wird etwas über dem Schmelzpunkt des Schwefels, bei 140°C, gehalten, wo der Sättigungsdampfdruck 0,1 mmHg beträgt. Durch einen Ofen erfolgt die Thermolyse bei z. B. 600°C, und durch eine kleine Düse wird aus dem Gleichgewichtsdampf ein Molekularstrahl in den auf unter 10^{-3} mmHg evakuierten Vakuumtopf geschossen, in dem sich eine geeignete Kühlfläche befindet, deren Temperatur variabel ist.

Abb. 2, Teil 2a, zeigt ein Modell der verwendeten Molekularstrahlöfen, die aus Reservoir, Ofen und Düse bestehen, wobei das Oberflächen-Düsenöffnungs-Ver-

¹² Zusammenfassende Literatur: A. N. BASS und H. P. BROIDA (ed.); *Formation and Trapping of Free Radicals*, Academic Press, 1960. J. L. FRANKLIN und H. P. BROIDA, Trapped Free Radicals, *Ann. Rev. Physic. Chem.* 10 (1959) 145.

¹³ B. MEYER und E. SCHUMACHER *Nature (London)* 186 (1960) 801; *Helv. Chim. Acta* 43 (1960) 1333. B. MEYER, Diss. Universität Zürich 1960.

¹⁴ H. BRAUNE, S. PETERS und V. NEVELING, *Z. Naturforsch.* 6a (1951) 32, daselbst ältere Literatur.

¹⁵ P. BRADT, F. L. MOHLER und V. H. DIBELER, *J. Res. Nat. Bur. Stand.* 57 (1956) 223. P. GOLDFINGER und M. JEUNEHOMME in J. D. WALDRON, S. 9, S. 534.

¹⁶ V. HENRI, *C. R. Acad. Sci.* 177 (1923) 1037.

¹⁷ H. STAUDINGER und W. KREIS, *Helv. Chim. Acta* 8 (1925) 71.

¹⁸ F. O. RICE und C. SPARROW, *J. Amer. Chem. Soc.* 75 (1953) 848, 6066.

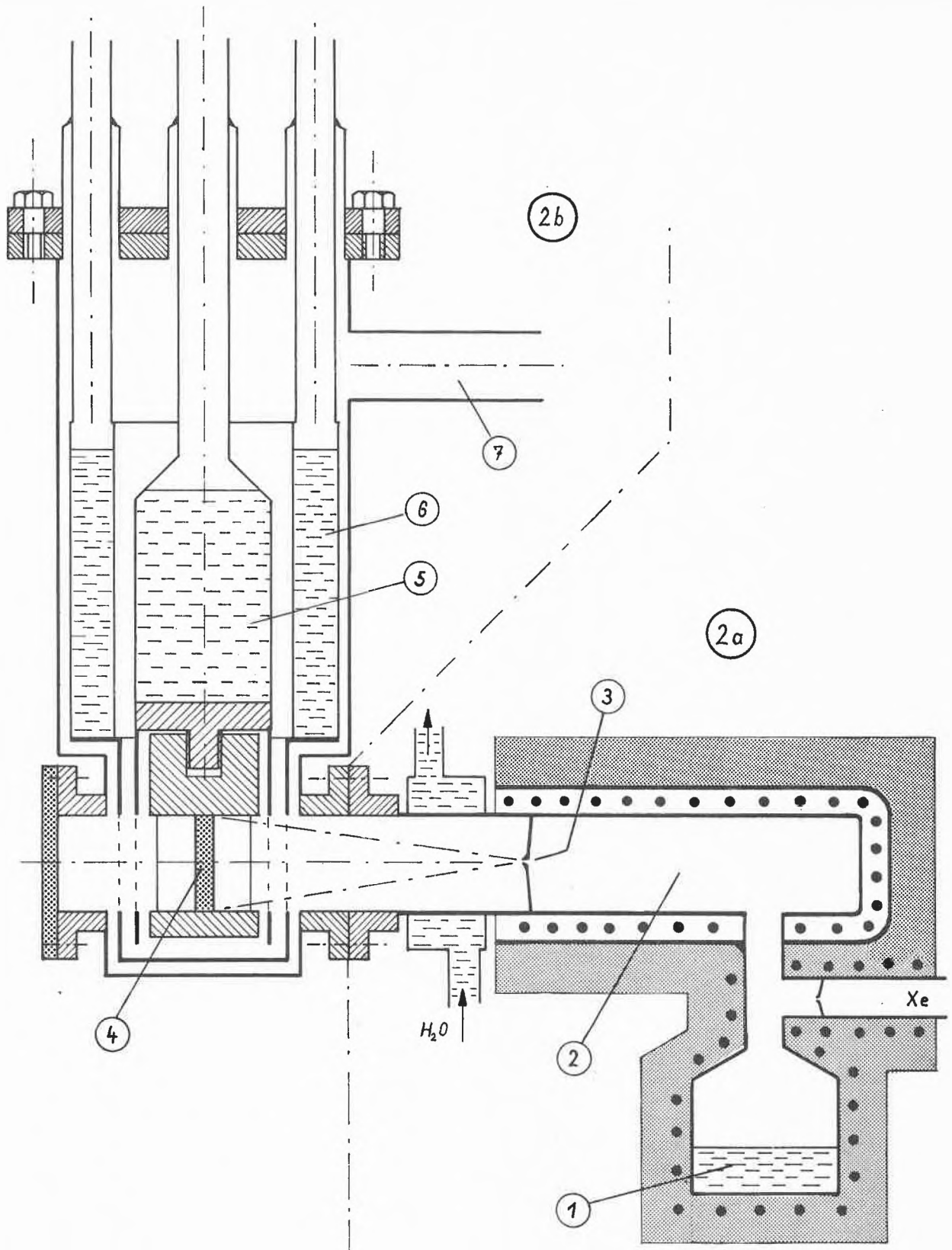


Abb. 2. Apparatur zur Erzeugung und Kondensation von S_2 -Molekularstrahlen und die optische Beobachtung der entstehenden S_2 -Filme bei tiefer Temperatur. - Teil 2a: Molekularstrahllofen mit Schwefelreservoir (1) Heizungssofen (2), und Molekularstrahldüse (3). - Teil 2b: Vakuumtopf mit Zielscheibe (4), fl. H_2 oder fl. He-Reservoir (5) und fl. N_2 -Reservoir (6) sowie Vakuumleitung (7). Die Kühlgefäße sind nach unten mit entsprechenden Strahlungsschildern verlängert. Senkrecht zur Abbildung befinden sich unten am Topf noch zwei Kochsalzfenster zur Beobachtung der in den Strahlengang drehbaren Zielscheibe am Infrarotspektrograph

hältnis 10^6 beträgt, was thermisches Gleichgewicht im Dampfraum gewährleistet.

Abb. 2, Teil 2b, gibt den Schnitt eines der verwendeten Vakuumtöpfe wieder, wie sie zur qualitativen Beobachtung der Farberscheinungen und zur Aufnahme von Absorptionsspektren dienen. Die Apparatur ist auf einem Wagen montiert; sie ist auf Kugellagerschienen ausfahrbar zur Untersuchung im Infrarotspektrographen.

Die Ergebnisse lassen sich anhand einiger Bilder und Tabellen diskutieren:

Tabelle 3: Eigenschaften von molekular aufgedampften S-Filmen bei -188°C

S-Reservoir $^\circ\text{C}$	Ofen $^\circ\text{C}$	Kühlfläche $^\circ\text{C}$	mg S/cm ² min	Farbe des Kondensats 10 μ dick Aufsichts- Durchsichts- Farbe	
160	200	-188	0,3	gelblich-grün	
160	275	-188	0,3	dunkelgrün	rotbraun
160	300	-188	0,3	blaugrün	rot
160	380	-188	0,3	violett	gelbrot
105	600	-188	0,01	grün	rötlich
145	600	-188	0,2	dunkelgrün	rot
200	600	-188	1,6	violett	gelbrot

Bei konstantem Gasdruck ist die Farberscheinung von der Überhitzungstemperatur des Molekularstrahles abhängig, tiefe Temperaturen ergeben den gewöhnlichen Schwefel, bei höheren Temperaturen entsteht eine zunehmende Farbvertiefung. Hält man die Ofentemperatur konstant und damit die Zusammensetzung des Gleichgewichtschwefeldampfes, so ergibt eine Variation der Reservoirtemperatur eine über den Faktor 160 variierte Depositionsrates, was im Gegensatz zu den Befunden RICES zu Farbänderungen Anlaß gibt. Zu beachten ist noch die Beobachtung, daß die Schwefelkondensate in Aufsicht und Durchsicht ungefähr komplementäre Farberscheinungen zeigen und ein trübes, rauhes Aussehen aufweisen. Mit ähnlichen Beobachtungen, wenn auch nicht unter vergleichbar definierten Bedingungen gewonnen, schließt RICE auf die Anwesenheit von S_2 in den violetten, auf catena- S_8 in den grünen Kondensaten. Dies ist offenbar nicht zugänglich, da die gleiche Gaszusammensetzung bei variiertem Kondensationsgeschwindigkeit, aber gleichbleibender Kondensationstemperatur ganz verschiedene Farberscheinungen erzeugt.

4. Spektroskopie der Tieftemperaturkondensate

Wir wollen uns deshalb die spektroskopischen Resultate ansehen: Im Sichtbaren ist nichts Wesentliches zu erfahren. Eine breite Bande mit Maximum bei $500\text{ m}\mu$ bestätigt nur die qualitativen Farbeindrücke. Interessanter ist das Infrarotspektrum. Wir finden im ganzen Spektralbereich von 1 bis $25\ \mu$ im kalten Kondensat nur eine einzige Absorptionsbande bei etwa $15\ \mu$ (Abb. 3a). Diese verschwindet in dem auf Zimmertemperatur auf-

geheizten Kondensat und tritt bei erneutem Abkühlen nicht mehr in Erscheinung. Dabei gehen auch die abnormen Farbeffekte verloren. Die Bande ist recht scharf. Ihre Schultern sind je nach der Vergleichsstrahlkompensation verschieden stark geneigt, weil bei $15\ \mu$ die Eigenabsorption der Steinsalzfenster schon erheblich ist. Die IR-Bande fehlt bei einer Überhitzungstemperatur von nur 200°C , erscheint jedoch stets oberhalb 300°C (Abb. 3b). Dagegen tritt die Bande nur auf, wenn die Kühlfläche unterhalb -100°C gehalten wird (Abb. 3c). Heizt man ein kaltes Kondensat allmählich auf, so verschwindet die Bande nach und nach. Erwärmt man ein bei flüssiger Luft hergestelltes Kondensat auf die Siedetemperatur von Äthylen von -104°C und hält es dort über mehrere Tage, so verschwindet die Bande mit einer Halbwertszeit von 57 Stunden, währenddem sie bei flüssiger Lufttemperatur über eine Woche unverändert bleibt (Abb. 3d). Schließlich ist noch wesentlich, festzustellen, daß die Bande linear zunimmt mit der aufgedampften Menge (Abb. 3e); im linken Diagramm wird jeweils drei, im rechten bei einer tieferen Ofentemperatur zwei Minuten aufgedampft, dann die Kühleisfläche durch eine Blende vom Molekularstrahl abgeschirmt, in den IR-Strahlengang gedreht und die Bande aufgezeichnet. Es ist auch ersichtlich, daß bei 800° Ofentemperatur die pro Zeiteinheit entstehende Absorptionszunahme kleiner ist als bei 400° Ofentemperatur, obwohl die Kondensationsrate bei beiden Experimenten die gleiche ist.

Die Befunde ähnlicher Experimente bei Kühlflächen-temperaturen bis 4°K (flüssiges Helium) oder bei anderen Kühlflächenmaterialien wie (außer KBr und NaCl) Eis, Quarz ergeben keine neuen Effekte. Die Interpretation der Farb- und IR-Absorptionserscheinungen bedarf noch eines wesentlichen Experimentes: Während der Ausführung unserer Arbeit wurde aus den Resultaten der National-Bureau-Gruppe bekannt, daß es nicht gelingt, mehr als etwa 1% von unstablen Teilchen aus einem Gasstrahl unverändert auszufrieren. Wir vermischten daher Schwefeldampf von weniger als $0,01\text{ mm Hg}$ in der Apparatur mit dem etwa 500fachen Druck von Xenon, überhitzten das Gemisch im Ofen auf 600°C und kühlten den Molekularstrahl auf flüssige Wasserstofftemperatur von 22°K . Das dabei entstehende Kondensat war grün und zeigte die bekannte IR-Bande bei $15\ \mu$ (Abb. 3f). Bei der Einbettung in die 500fache Menge einer Xenonmatrix werden die S_2 -Molekeln im Mittel soweit voneinander entfernt eingefroren, daß eine Polymerisation zu Ketten ganz unwahrscheinlich ist. Wir beobachten somit die grüne Eigenfarbe der S_2 -Molekeln und die IR-Bande, die als die Valenzschwingung der S_2 -Molekel interpretiert werden muß. Eine wiederholte Reproduktion dieser und aller anderen Versuche führt zur Bestätigung der erwähnten Phänomene. Die Interpretation wird auf Tabelle 4 ersichtlich.

Induzierte IR-Banden sind auch bei H_2 , O_2 , N_2 im festen und teilweise im flüssigen Zustand seit einigen Jahren bekannt.

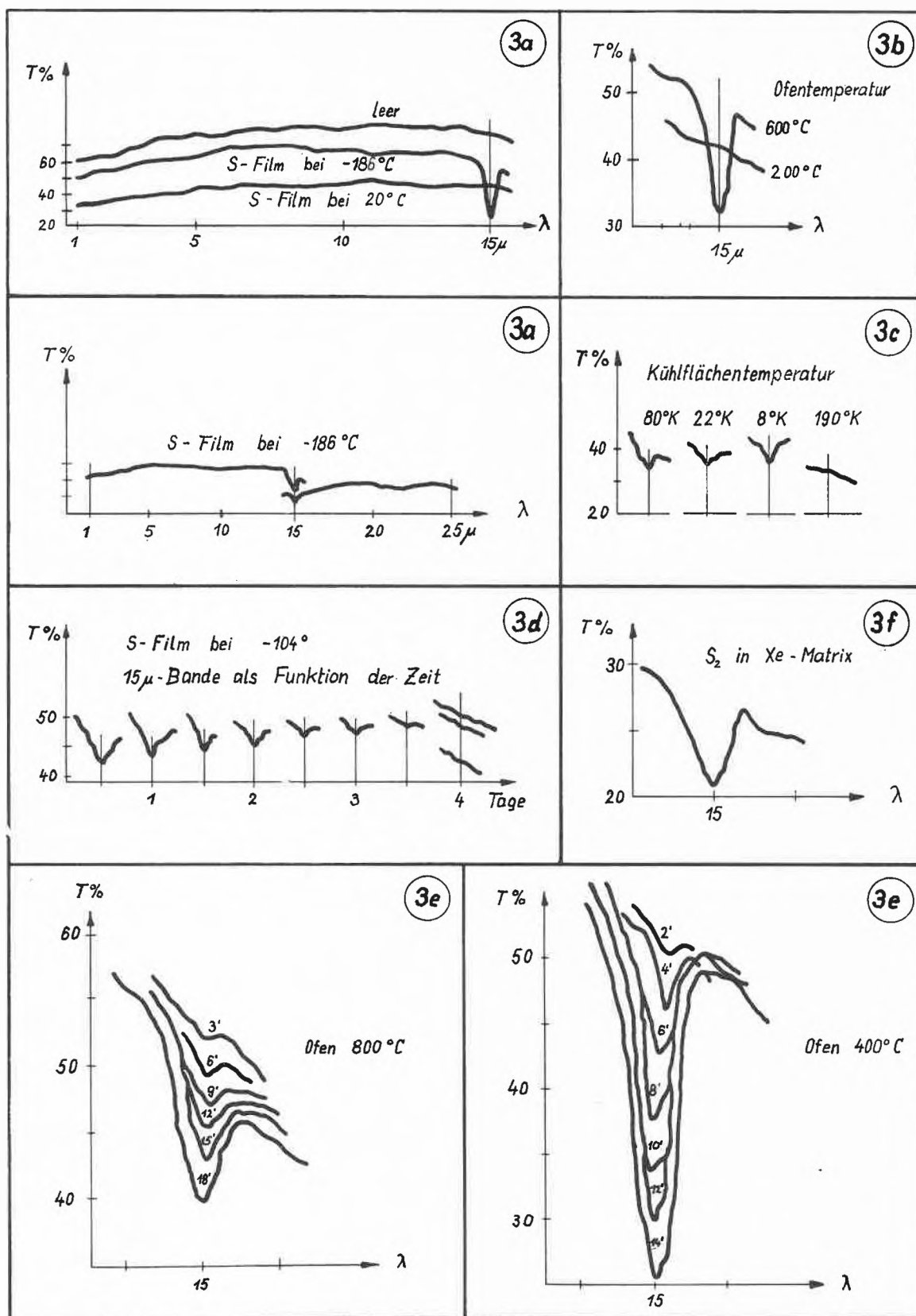


Abb. 3. Infrarotspektren von unter verschiedenen Bedingungen hergestellten und aufgedampften Schwefelfilmen. - 3e bezieht sich auf zyklisches Aufdampfen, bei dem unter stationären Ofen- und Reservoirbedingungen jeweils 2 bzw. 3 Minuten kondensiert und die Infrarotabsorption gemessen wurde. Die Erklärung der übrigen Spektren erfolgt im Text

Tabelle 4: Spektroskopische Daten zu S₂

Verdünntes Gas, Elektronenübergangsspektrum: Grundzustand $^3\Sigma_g^-$ $\omega_0 = 721,6 \text{ cm}^{-1}$ ¹⁹	
S ₂ in Xe- und S _x -Matrix, induzierter	
Schwingungsübergang	$\omega = 668,5 \text{ cm}^{-1}$
Verschiebung	$\Delta\omega = 53 \text{ cm}^{-1}$
Intensität unbekannt	

Schwieriger ist die Interpretation der Farberscheinungen: Wir schließen aus der IR-Absorptionsintensität auf einen S₂-Gehalt der Filme von höchstens 1%. 99 von 100 auftretende S₂-Molekeln müssen vor dem Einfrieren genügend Zeit haben, zweidimensional zu diffundieren und sich dabei zu S_x-Ketten, vielleicht zu Netzen oder großen Ringen zu vereinigen. Dies ist in Übereinstimmung mit ähnlichen kürzlich publizierten Daten an H, O, N, Atomen, NH, CH und anderen Radikalen¹². Etwa 1% der S₂-Molekeln werden an Orten auftreten, wo sich keine freien Enden von S_x-Ketten in genügender Nähe befinden und deshalb als solche eingefroren. Beim Aufwärmen wird die Matrix in der Gegend von -100° bis -80°C genügend beweglich, daß die S₂-Molekeln zu diffundieren vermögen, wodurch sie polymerisieren oder sich an Kettenenden anlagern. Da außer der $15\text{-}\mu$ -Bande keine IR-Absorption zu beobachten ist bis 25μ , können nur kleine Mengen oligo-Polymerer, wie S₃, S₄, S₆ usw., vorliegen, da S₃ drei, S₄ drei, S₆ sechs IR-Banden zeigen müßten, von denen höchstens eine ungefähr mit der S₂-Bande koinzidiert kann (S-S-Valenzschwingung! In aliphatischen Disulfiden liegt sie aber bei 400 bis 500 cm^{-1}). Wenn die Farbe also mit diesen zusammenhängt, müßten sie sehr hohe molare Extinktionen zeigen, worüber nur Vermutungen bestehen. Unsere Beobachtungen drängen den Schluß auf, daß die Farbe selektiver Lichtstreuung zuzuordnen ist und eine granulare Struktur der Kondensate vorliegt. Die Farberscheinungen und die Daten der Tabelle 3 bestätigen diese Interpretation. Die Inhomogenitäten müßten etwa 800 bis 1000 \AA Durchmesser haben. Elektronenmikroskopische Bilder, die wir durch Kohlebedampfung des kalten Kondensates gewonnen haben, scheinen diesen Schluß wahrscheinlich zu machen²⁰.

Die Farbe verschwindet bei etwa -80° in wenigen Minuten, wie auch die IR-Bande. Diese Temperatur beträgt 47% der absoluten Schmelztemperatur von α -Schwefel. Es ist eine bei vielen Systemen bestätigte Tatsache, daß man gestörte Kristallgitter ungefähr bei der halben Schmelztemperatur austempeln kann. In unserem System entsteht dann zunächst eine äußerst elastische Schwefelhaut, die bei Raumtemperatur in mehreren Tagen zum α -Schwefel kristallisiert.

Die ESR-Spektroskopie hat an einer 3 mg betragenden Menge von auf flüssige Lufttemperatur gekühltem S-Kondensat nicht zu einem meßbaren Signal geführt. Dieser Befund steht in Übereinstimmung mit den Resultaten an anderen Molekeln in Triplettzuständen. Seit dem Abschluß unserer Arbeit haben F. O. RICE und Mitarbeiter ganz breite ESR-Signale gefunden mit einer etwa 100 mal empfindlicheren Apparatur und wesentlich größerem Probenraum. Die Resultate bestätigen unsere Folgerungen aus den IR-Spektren²¹.

5. Weitere eingefrorene Partikeln

Es mag erstaunen, wieviel Arbeit nötig ist, um einen so einfachen Atomverband wie S₂ im festen Zustand einigermaßen sicherzustellen. Dies trifft jedoch für fast alle Arbeiten auf diesem Gebiet zu, die in den letzten Jahren publiziert worden sind¹². Während der Nachweis von freien Radikalen und anderen reaktionsfähigen Molekeln im Gasraum und unter extremen Anregungsbedingungen (Flash-Photolyse) relativ einfach ist bei geeigneten, oft recht komplizierten instrumentellen Einrichtungen, so sind viele widersprechende Befunde erhoben worden, bis es gelang, den eindeutigen Nachweis von ausgefrorenen H-, N-, O- und Halogen-Atomen zu erbringen. In keinem Fall konnten Konzentrationen höher als etwa 1% der festen Matrix erhalten werden. Unter den Molekeln ist bei den N-H-Radikalen noch eine Reihe von Problemen zu lösen: Das Imin-NH- und Amin-NH₂-Radikal sind aus Mikrowellenentladungen erst vor drei Jahren in einer Argonmatrix entdeckt worden²². Hierbei gelang es auch, beim Aufwärmen der -269°C kalten Schichten, neben Hydrazin N₂H₃, N₃H₃ und N₄H₄, das Triazen und das Tetrazen, nachzuweisen. Dies ist ein interessantes Ergebnis für die allgemeine Chemie, weil es zeigt, daß die Bildungstendenz länger-kettiger Stickstoffwasserstoffe nicht ganz fehlt. Noch verwickelter ist die Situation bei den Sauerstoff-Wasserstoff-Teilchen. OH- und OH₂-Radikale sind noch nicht mit Sicherheit eingefroren erhalten worden²³, wenn auch für OH mehr Evidenz vorliegt als für das im Gas schon seit langem bekannte HO₂-Radikal (M. BODENSTEIN). Hingegen haben sich beim Auftauen von Matrizen mit diesen Teilchen Hinweise auf Polyoxane H₂O₃ und H₂O₄ ergeben, so daß auch hier sich eine Lücke zu schließen beginnt.

6. Produktion und Anwendung unstabiler Atomverbände

Für die Produktion von unstabilen Atomverbänden im Gasraum und zum nachträglichen Einfrieren haben sich Thermolyse und Mikrowellenentladungen vor allem als geeignet erwiesen, währenddem die spektroskopischen

¹⁹ Vgl. G. HERZBERG, *Molekülspektren und Molekülstruktur*, Band I (1950).

²⁰ E. SCHUMACHER und T. STALDER, unpubliziert. Die Kritik «kolloidaler» Farberklärungen an farbigen S-Lösungen von H. LUX und H. ANSLINGER, *Ber. dtsh. chem. Ges.* 94 (1961) 1161, ist natürlich für die festen S-Filme nicht stichhaltig.

²¹ H. E. RADFORD und F. O. RICE, *J. Chem. Physics* 33 (1960) 774.

²² G. W. ROBINSON und M. MCCARTY jr., *J. Chem. Physics* 28 (1958) 349. S. N. FONER, E. L. COCHRAN, V. A. BOWERS und C. K. JEN, *Physic. Rev. Letters* 1 (1958) 91.

²³ C. K. JEN, S. N. FONER, E. L. COCHRAN und V. A. BOWERS, *Physic. Rev.* 112 (1958) 1169.

Methoden der Flash-Photolyse und der Schockwellen bei zu hohen Gasdrücken arbeiten, als daß es möglich wäre, die dabei entstehenden Teilchen ohne Zwischenreaktionen auszufrieren. Dafür lassen sie sich in Fließsystemen für chemische Umwandlungen heranziehen. – Zusammenfassend ist noch einmal zu betonen, daß in der Gasphase erzeugte Radikale höchstens mit Ausbeuten von 1% in festen Matrizen eingeschlossen worden sind. Von dieser Seite her sind mit der bisherigen Technik also keine präparativen Radikalanwendungen, z. B. zum Raketenantrieb oder zur chemischen Synthese, zu erwarten.

Höchst interessant sind deshalb Methoden zur Erzeugung und Stabilisierung von instabilen Teilchen durch Bestrahlung gekühlter Substrate *in situ*: G. N. LEWIS, mit LIPKIN und BIGELEISEN, waren anfangs der vierziger Jahre die ersten Forscher²⁴, die auf diese Weise durch Bestrahlung mit UV in organischen Tieftemperaturgläsern freie Radikalbildung und Stabilisierung nachgewiesen haben. Es besteht dann ein offensichtlicher Weg, die Radikalkonzentrationen zu erhöhen, darin, das feste «Lösungsmittel» bei tiefen Temperaturen wegzusublimieren. Heute ist dieses Gebiet Teil der Strahlenchemie geworden mit Einbezug von α -, β -, γ -, Neutronen- und Protonen-Strahlen als Radikalbildner. In präparativem Maßstab ist die Verwandlung von Kernenergie in chemische Molekelenergie beim chemonuclearen Reaktor von P. HARTECK gelungen²⁵. Dabei wird die Rückstoßenergie der Kernfragmente bei der Uranspaltung direkt zur Dissoziation von N_2 und O_2 und damit zur Synthese von NO verwendet. Dieses Verfahren zur Stickstoff-Fixierung soll bereits konkurrenzfähig neben der Haber-Bosch-Synthese und katalytischen NH_3 -Verbrennung bestehen können und eine bessere Rentabilität der Kernreaktoren ergeben als der Betrieb als Ofen einer thermischen Energieerzeugungsanlage. Man kann sich außerdem überlegen, daß eingefrorene freie Radikale als Katalysatoren industrielle Anwendung finden könnten. Vielleicht sind wir in der Lage, Kettenreaktionen selektiver Art auszulösen, die man mit den üblichen Katalysatoren nicht zustande bringt, z. B. bei Krack-, Isomerisations- und anderen Reaktionen. Leider ist aber für derartige Prognosen noch wenig bekannt über Radikalrekombinationen oder Radikalketten in den festen Matrixmischungen.

Es ist deshalb noch eine große wissenschaftliche Arbeit zu leisten: Der nächste Schritt ist die direkte Beobachtung der an der Wand von Ultrahochvakuumssystemen ausfrierbaren Radikale und ihrer Reaktionsprodukte. Als Untersuchungsmittel eignet sich dazu das Feldemissionsmikroskop²⁶. Damit können Radikalbedek-

kungen einer Metallspitze auf einer Fläche von wenigen 100 \AA^2 beobachtet und Umwandlungen verfolgt werden, wie sie beim Aufwärmen oder bei der Reaktion mit kollidierenden Molekeln auftreten. Außerdem kann durch Feldumkehr eine Desorption der adsorbierten oder chemisorbierten Teilchen als positive Ionen erzwungen werden, die hierauf im Massenspektrometer untersucht werden können²⁷. Unser Instrument²⁸ ist in der Lage, mit dem Elektronenvervielfacher-Auffänger noch einzelne Ionen und ihre Massen zu registrieren, falls etwa alle Minuten eines auf den Auffänger kommt. Gleichzeitig vermag eine Molekularstrahlquelle über die im Gasraum zum Aufdampfen oder zur Reaktion verwendeten Teilchen Aufschluß zu geben. Falls wir etwas größere Mengen von Reaktionsprodukten sammeln können, so werden sie in einem auch für tiefe Temperaturen anwendbaren Gas-Chromatographen charakterisiert.

Von der Untersuchung von kleinen Radikalen oder instabilen Molekeln führt der Weg zum Studium von Ionen, die massenspektroskopisch relativ leicht nachgewiesen werden können. Dabei interessiert z. B. die Chemie der Atmosphäre. Bei großen Mach-Zahlen treten in der Nähe der Oberfläche von Flugkörpern in der höheren Atmosphäre Temperaturen von einigen $10000^\circ K$ auf. Die Luftmolekeln werden unter diesen Bedingungen dissoziiert und ionisiert, so daß man die folgenden Partikeln neben O_2 und N_2 findet: O , N , O^+ , N^+ , NO , NO^+ , O^- , N_2^+ , O_2^+ , e^- . Diese hochenergetischen Teilchen rekombinieren katalytisch an der Oberfläche des Flugkörpers und übertragen auf diese Weise sehr wirksam Wärme auf ihn und korrodieren seine Oberfläche.

Es ist ferner bekannt, daß die Aktivierungsenergie für die Reaktion zwischen freien Radikalen bis zu den tiefsten Temperaturen praktisch Null ist. Bei Ionen oder Radikalionen ist dies ähnlich. Hingegen ist es eher leichter, sie in einer inerten Matrix festzuhalten wegen der stärkeren Wechselwirkungen mit den Matrixpartikeln und damit auch wegen der Existenz einer größeren Potentialschwelle für die Diffusion. Natürlich muß für die Neutralisation der akkumulierenden Raumladung gesorgt werden.

Das Arbeitsgebiet der instabilen Teilchen kombiniert somit die sehr raschen chemischen Vorgänge bei höchsten Temperaturen mit denen im Hochvakuum, und beide werden durch den Übergang zu tiefsten Temperaturen in der Form von ausgefrorenen Systemen der Untersuchung im Zeitlupentempo zugänglich. Die Chemie im Hochvakuum allein ist bereits ein aktives Feld und wird heute vor allem von den Massenspektroskopikern vorangetrieben²⁹. Schon jetzt zeigt sich, daß das

²⁷ M. G. INGRAM und R. GOMER, *Z. Naturforsch.* 10a (1955) 863.

²⁸ E. SCHUMACHER, *Helv. Chim. Acta* 42 (1959) 1248.

²⁹ «Komplexchemie» im Vakuum bei mittleren bis hohen Temperaturen: Studium von Festkörperreaktionen, die über die Gasphase ablaufen, vgl. *Symposium on High Temperature Technology, October 1959*, Stanford Research Institute, S. 338: M. G. INGRAM und J. DROWART, *Mass Spectrometry Applied to High Temperature Chemistry*.

²⁴ G. N. LEWIS und D. LIPKIN, *J. Amer. Chem. Soc.* 64 (1942) 2801. J. BIGELEISEN, *ibid.* 65 (1943) 2424.

²⁵ P. HARTECK und S. DONDES, *J. Chem. Physics* 23 (1955) 902, 27 (1957) 546; *Z. Elektrochem.* 64 (1960) 983.

²⁶ R. GOMER, *Field Emission and Field Ionization*, Harvard University Press, Cambridge/Massachusetts 1961.

hochverdünnte Gas wohl das einzige ideale Reaktionsmedium ist, in dem man frei von Lösungsmiteleinflüssen chemische Reaktionen an wenigen Partikeln genau studieren kann. Die Übertragung der Resultate auf die praktischen Belange der Lösungschemie kann einen wichtigen Beitrag zu den Problemen der Solvations-einflüsse leisten.

Das schwierige Problem der Korrelation von thermodynamischer Stabilität, Reaktionsbereitschaft und Bauverhältnissen von Atomverbänden bekommt durch derartige Arbeiten neue Anhaltspunkte.

Die hier erwähnten Arbeiten aus unserem Institut wurden von der Kommission für Atomwissenschaft des Schweizerischen Nationalfonds unterstützt.