NOTIZEN

Zur γ -Radiolyse des Schwefelwasserstoffs in allen Aggregatzuständen

G. MEISSNER und A. HENGLEIN

Hahn-Meitner-Institut für Kernforschung Berlin,
Berlin-Wannsee

(Z. Naturforschg. 20 b, 1005—1006 [1965]; eingeg. am 4. September 1965)

Die Strahlenchemie des H_2S , insbesondere der flüssigen Substanz, ist von Interesse im Hinblick auf die weitgehend aufgeklärte Strahlenchemie des Wassers, weil die beiden Dihydride H_2O und H_2S sich in manchen Eigenschaften ähnlich sind. Während im Wasser hauptsächlich OH-Radikale und hydratisierte Elektronen und in geringem Maße freie Wasserstoffatome intermediär gebildet werden, ist über ähnliche Zwischenkörper der Radiolyse des H_2S bisher nichts bekannt geworden.

Tab. 1 zeigt strahlenchemische Ausbeuten aus H_2S , der in verschiedenen Aggregatzuständen ^{60}Co - γ -Strahlung ausgesetzt worden war. Die Analyse der Produkte geschah folgendermaßen: Wasserstoff wurde nach Ab-

Temperatur [°C]	Aggregatzustand	$G(\text{H}_2)$	$G(\text{S})$	$G(\text{H}_2\text{S}_2)$
25	flüssig	9,4	5,5	3,9
-78	flüssig	9,4	6,0	3,4
-184	fest	7,9		
25	Gas (1 atm)	9,3		
25	Gas (5 atm)	10,6		
25	Gas (15 atm)	10,9		

Tab. 1. γ -strahlenchemische Ausbeuten aus H_2S in verschiedenen Aggregatzuständen.

saugen der mit flüssiger Luft gekühlten Probe mit Hilfe einer Töpler-Pumpe in ein McLeod-Manometer übergeführt. Anschließend wurde der H_2S aus dem Bestrahlungsgefäß in eine tiefgekühlte Vorlage, die 5 cm^3 Aceton enthielt, im Hochvakuum langsam überkondensiert. Im Bestrahlungsgefäß blieb der Schwefel zurück, während das Disulfan mit dem H_2S überging. Der Schwefel wurde in der Wärme in Aceton aufgelöst und durch Titration mit einer 0,05-m. Natriumcyanid-Lösung in Isopropanol-Wasser bestimmt; als Indikator auf überschüssiges Natriumcyanid diente Bromkresol purpur¹. Nach langsamem Verdampfen des H_2S blieb das Disulfan im Aceton der oben erwähnten Vorlage zurück und wurde hier zu Schwefel und H_2S zersetzt. Der so gebildete Schwefel wurde wieder mit Hilfe von Natriumcyanid bestimmt.

¹ D. A. SKOOG u. K. BARTLETT, Analytic. Chem. 27, 369 [1955].

² G. MEISSNER u. A. HENGLEIN, Ber. Bunsenges. phys. Chem. 69, 3 [1965].

Man erkennt, daß reiner H_2S in allen drei Aggregatzuständen mit einer Ausbeute von 8–10 Molekeln pro 100 eV zersetzt wird, während im Falle des Wassers erhebliche Unterschiede in dieser Hinsicht bestehen. (In Gegenwart von geeigneten Fängern wird Wasser in der Gasphase mit etwa 10 Molekeln/100 eV und in der flüssigen Phase mit etwa 4 Molekeln/100 eV durch γ -Strahlung zersetzt. Im reinen Wasser ist in allen Phasen kaum eine Zersetzung durch γ -Strahlung nachweisbar, weil die Reaktionsprodukte sehr schnell zurückreagieren.) Im wesentlichen ist dies darauf zurückzuführen, daß intermediäre Produkte wie H-Atome und HS-Radikale keine Gelegenheit haben werden, zu H_2S zu rekombinieren, weil H_2S selbst ein hervorragender Fänger für freie Wasserstoffatome ist:

Da die Reaktion nach Gl. (1) eine Geschwindigkeitskonstante von ca. $10^9 \text{ mol}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ besitzt², erscheint es ausgeschlossen, daß zusätzliche Fänger in kleiner Konzentration in diese H_2 -Bildung eingreifen können.

Wie Abb. 1 zeigt, wird $G(\text{H}_2)$ in flüssigem H_2S durch Zusatz von Tetrachlorkohlenstoff und von Schwefelkohlenstoff bis auf etwa 5,5 erniedrigt. Methyl-

Abb. 1. Die Wasserstoffausbeute aus flüssigem H_2S als Funktion der Konzentration einiger gelöster Stoffe.

methacrylat drückt $G(\text{H}_2)$ ebenfalls herab, es ist jedoch nicht so wirksam wie die beiden oben genannten Substanzen. Wasserstoff wird demnach aus flüssigem H_2S durch mindestens zwei Arten von Prozessen gebildet: a) durch nicht beeinflussbare Reaktionen, wie $\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\gamma} \text{H} \cdot + \text{SH} \cdot$, gefolgt von der Reaktion nach Gl. (1), oder durch molekulare Abspaltung von H_2 nach $\text{H}_2\text{S} \xrightarrow{\gamma} \text{H}_2 + \text{S}$, die mit $G = 5,5$ ablaufen, b) durch Reaktionen, bei denen abfangbare Zwischenkörper mit $G = 9,4 - 5,5 = 3,9$ auftreten.

Weil erst bei relativ hohen Fängerkonzentrationen erhebliche Änderungen von $G(\text{H}_2)$ beobachtet werden, ist anzunehmen, daß die abfangbaren Zwischenkörper

im flüssigen H_2S viel kürzer leben als abfangbare Zwischenprodukte aus flüssigem Wasser (hier sind meist Fängerkonzentrationen von 10^{-4} Mol/l ausreichend). Ob es sich um positive Ionen, solvatisierte Elektronen oder angeregte Molekeln handelt, läßt sich gegenwärtig nicht sicher entscheiden. Unter den Fängern nach Abb. 1 reagieren Tetrachlorkohlenstoff, Schwefelkohlenstoff und Distickstoffmonoxyd sehr schnell mit Elektronen, wie aus Versuchen mit wäßrigen Lösungen³ und organischen Gläsern⁴ wohl bekannt ist. Im Falle des flüssigen H_2S erniedrigen aber nur die beiden erstgenannten Fänger die H_2 -Ausbeute, während N_2O völlig unwirksam ist (aus den N_2O -haltigen Lösungen wurde nur so viel Stickstoff entwickelt, wie auf Grund der direkten Strahlenabsorption des gelösten N_2O zu erwarten war). Wir haben ebenfalls Versuche mit gasförmigem H_2S durchgeführt, dem kleine Mengen Stickstoffmonoxyd zugefügt waren. Die N_2 -Ausbeute aus einer gasförmigen Mischung ist bei gleichem N_2O -Gehalt mehr als zehnmal so groß als aus einer flüssigen Mischung. Demnach ist N_2O in der Gasphase offenbar fähig, Elektronen in Gegenwart von H_2S abzufangen. Die N_2O -Experimente sind am besten zu verstehen,

wenn man annimmt, daß freie Elektronen im flüssigen H_2S mit dem Lösungsmittel selbst reagieren:

Diese beiden Prozesse besitzen eine Aktivierungsenergie von 2,2 eV in der Gasphase⁵. In Flüssigkeiten hoher DK (z. B. in wäßriger Lösung) wird die Aktivierungsenergie durch Solvatationseffekte kompensiert². Die DK des flüssigen H_2S dürfte hoch genug sein, um beide Prozesse rasch ablaufen zu lassen. Bei dieser Erklärung der Versuche mit N_2O bleibt allerdings die Frage offen, wie CCl_4 und CS_2 die H_2 -Ausbeute in flüssigem H_2S herabdrücken. Daß ionisierter H_2S an der H_2 -Bildung beteiligt ist, erscheint sehr unwahrscheinlich, weil der aus der Massenspektrometrie⁶ bekannte Prozeß

schnell zur Stabilisierung der positiven Ladung führen wird (das auch im unbestrahlten H_2S vorhandene $\text{H}_3\text{S}^\oplus$ neutralisiert anschließend mit $\text{SH}^\bullet$ gemäß dem Gleichgewicht $\text{H}_3\text{S}^\oplus + \text{SH}^\bullet \longleftrightarrow 2 \text{H}_2\text{S}$).

³ S. GORDON, E. J. HART, M. S. MATHESON, J. RABANI u. J. K. THOMAS, *Discuss. Faraday Soc.* **36**, 193 [1963].

⁴ J. P. GUARINO, M. R. RONAYNE u. W. H. HAMILL, *Radiat. Res.* **17**, 379 [1962].

⁵ K. KRAUS, *Z. Naturforsch.* **16 a**, 1378 [1961].

⁶ F. H. FIELD u. F. W. LAMPE, *J. Amer. chem. Soc.* **80**, 5583 [1958].

Zur Frage des Mesomeriegleichgewichtes bei der Solvatochromie einfacher Merocyanin-Farbstoffe *

S. DÄHNE, D. LEUPOLD, H.-E. NIKOLAJEWSKI
und R. RADEGLIA

Institut für Optik und Spektroskopie und Arbeitsgruppe für Physikalische Methoden der Analytischen Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin,
Berlin-Adlershof

(*Z. Naturforsch.* **20 b**, 1006—1007 [1965]; eingeg. am 6. August 1965)

Bekanntlich hängt die Lage der langwelligsten UV/S-Absorptionsbande der unsymmetrisch substituierten Polymethine ** I, $\text{X} \neq \text{X}'$,

sehr stark von der Polarität *** des verwendeten Lösungsmittels ab¹. Im Falle der einfachen Merocyanin-Farbstoffe I $\text{X} = \text{N}$, $\text{X}' = \text{O}$, $n = \text{ungeradzahlich}$, wird die Absorption mit steigender Polarität des Lösungsmittels

nach Rot verschoben. Man spricht von positiver Solvatochromie. Als Ursache dieser Bathochromie nahm man bisher an^{1, 3}, daß die Lösungsmittel mit steigender Polarität das Mesomeriegleichgewicht II zunehmend in Richtung polarer Grenzstruktur verschieben.

Die Ausschließlichkeit dieser Vorstellung wird in neuerer Zeit von verschiedenen Autoren in Frage gestellt^{4, 5}, vgl. auch l. c.¹. Wie LIPTAY explizit ausführte, lassen gewisse experimentelle und theoretische Ergebnisse die Schlußfolgerung zu, daß die energetische Beeinflussung des Grund- und Anregungszustandes von Dipolmolekülen infolge von Polarisations- und Dispersions-Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel zur Erzeugung der Solvatochromie ausreicht, ohne daß die Elektronen- und Kernkonfiguration der Farbstoffe im Grundzustand merklich geändert wird⁴.

* Vorgetragen auf der Chemiedozententagung der Chemischen Gesellschaft in der DDR, Potsdam, 3.—8. Juli 1965.

** Bezüglich der erweiterten Definition des Polymethinbegriffs vgl. l. c.².

*** Definition der Lösungsmittelpolarität vgl. REICHARDT¹.

¹ CH. REICHARDT, *Angew. Chem.* **77**, 30 [1965].

² S. DÄHNE u. D. LEUPOLD, *Angew. Chem.*, im Druck; vgl. auch *Z. Naturforsch.* **18 a**, 881 [1963].

³ H. A. STAAB, Einführung in die theoretische Organische Chemie, Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1962, 3. Auflage, S. 336.

⁴ W. LIPTAY, 2. Internat. Farbensymposium, April 1964, Schloß Elmau/Obb.

⁵ A. SCHWEIG, Dissertation, Universität Marburg/Lahn 1964.