

# Chemilumineszenz der SO<sub>2</sub>-Oxidation

Chemiluminescence of SO<sub>2</sub>-Oxidation

Joachim Stauff

Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie der Universität Frankfurt a. Main und

Wolfgang Jaeschke

Institut für Meteorologie und Geophysik der Universität Frankfurt a. Main

Z. Naturforsch. **33b**, 293–299 (1978); eingegangen am 30. September/12. Dezember 1977

Sulfur Dioxide, Oxidation, Chemiluminescence, Reaction Kinetics, Analysis

The reactions of diluted aqueous solutions of SO<sub>2</sub> resp. HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> ions with MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> or Ce<sup>4+</sup> ions in the pH range 1–4 produce chemiluminescence in the spectral region of 450–600 nm. Measurements of the time course of the light emission and their simulation on an analog computer led to a reaction scheme in which a recombination product of primarily formed HSO<sub>3</sub> radicals – of a lifetime of about 1 second – appears as precursor of electronically excited SO<sub>2</sub> molecules. The participation of singlet oxygen can be excluded because at least the reaction with Ce<sup>4+</sup> ions proceeds also in the absence of oxygen.

## Einleitung

Bei der Oxidation von Sulfit-Ionen in wässriger Lösung mit molekularem Sauerstoff in Gegenwart katalytisch wirkender Übergangsmetallverbindungen tritt eine lang andauernde Chemilumineszenz auf [1]. Diese sollte von Singulett-Sauerstoff-Dimeren herrühren, da die Lumineszenzspektren teilweise mit den bekannten Banden dieser Spezies koinzidierten [2]. Inzwischen wurde auch eine Chemilumineszenz bei der Oxidation von HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Ionen u. a. durch MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>- oder Ce<sup>4+</sup>-Ionen entdeckt [3, 4], die so intensiv ist, daß sie zur quantitativen Bestimmung von SO<sub>2</sub> im ng-Bereich benutzt werden kann. Da zumindest eine dieser Reaktionen (Ce<sup>4+</sup>) auch unter O<sub>2</sub>-Ausschluß abläuft, muß eine Beteiligung angeregter O<sub>2</sub>-Spezies ausgeschlossen und die Frage neu gestellt werden, welches angeregte Molekül die Chemilumineszenz verursacht. Naheliegend ist, nach einem angeregten Zustand des SO<sub>3</sub> oder SO<sub>2</sub> zu suchen. Während von angeregten Zuständen des ersteren wenig bekannt ist [5], sind aus den Nachleuchtspektren der Gasreaktion SO + O Banden des angeregten SO<sub>2</sub> entdeckt worden [6].

Spektroskopische und reaktionskinetische Messungen sollen prüfen, ob eines dieser beiden Moleküle als emittierende Spezies in Frage kommt.

## Experimenteller Teil

Die Messung des zeitlichen Verlaufs der Chemilumineszenz im Sekundenbereich wurde mit einer

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. J. Stauff, Institut für Biophysikalische Chemie und Biochemie der Universität Frankfurt, Sandhofstraße, Geb. 75a, D-6000 Frankfurt.

bereits früher beschriebenen Apparatur vorgenommen [7]. Im ms-Bereich wurde eine „stopped-flow“-Apparatur (Durrum-Gibson) benutzt, die wahlweise die Absorption eingestrahlten Lichts oder die Lumineszenz der reagierenden Lösungen zu messen gestattete. Der Zeitablauf der Signale wurde mit einem Speicher-Oszillographen (Tektronix) registriert.

Lumineszenzspektren konnten wegen der zu geringen Intensität nur mit einer Reihe von Kantenfiltern (Schott u. Gen.) aufgenommen werden. Wegen der Bedeutung als analytische Bestimmungsmethode in Gasen wurden auch Lösungen von SO<sub>2</sub> in wässrigen Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-Lösungen untersucht, deren SO<sub>2</sub>-Gehalt nach der Methode von West und Gaeke [8] bestimmt worden waren.

Die Lösungen von KMnO<sub>4</sub> und Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> enthielten normalerweise 0,05 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, für die pH-Versuche auch andere, entsprechend gewählte Konzentration von H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Beim Vermischen von Bisulfit- und Oxidationsmittellösung in der Meßapparatur stellt sich ein bestimmter pH-Wert der Reaktionsmischung ein. Der pH-Wert wurde in Parallelversuchen festgestellt.

Das zur Herstellung der Lösungen des NaHSO<sub>3</sub> und der Oxidationsmittel verwendete Wasser wurde zweimal über KMnO<sub>4</sub> destilliert. Die KMnO<sub>4</sub>-Lösungen wurden mindestens eine Woche stehen gelassen, ehe sie mit Oxalat titriert wurden. Ce(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-Lösungen wurden iodometrisch eingestellt. Alle Chemikalien waren von der Qualität „zur Analyse“ (Merck).

## Ergebnisse

### a) Spektrum

Das mit Hilfe von Kantenfiltern aufgenommene Chemilumineszenzspektrum der HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Reaktion ist in Abb. 1 dargestellt. Zum Vergleich ist

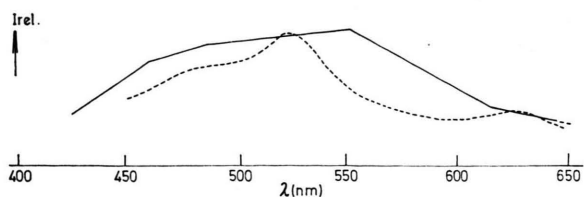


Abb. 1. Mit Kantenfiltern aufgenommenes Chemilumineszenz-Spektrum der Reaktion  $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-$  in  $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ , - - - - -: Spektrum der Reaktion  $\text{SO}_3^{2-} + \text{O}_2$  in Gegenwart von  $\text{Cu}^{2+}$  nach (2).

das Spektrum der SO<sub>2</sub>-Oxidation mit molekularem O<sub>2</sub> und Cu<sup>2+</sup> als Katalysator aus einer früheren Arbeit [2] mit eingezeichnet. Trotz der nur sehr groben Umrisse des Kantenfilterspektrums stimmen beide Spektren gut überein. Man kann daraus schließen, daß in beiden Fällen die gleiche Spezies für die Lumineszenz verantwortlich ist.

b) Zeitablauf der Chemilumineszenz. Oxidationsmittel:  $\text{KMnO}_4$

Abb. 2 zeigt den zeitlichen Verlauf der Chemilumineszenz der HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Reaktion für verschiedene MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Konzentrationen und gleichbleibendem SO<sub>2</sub>-Gehalt.

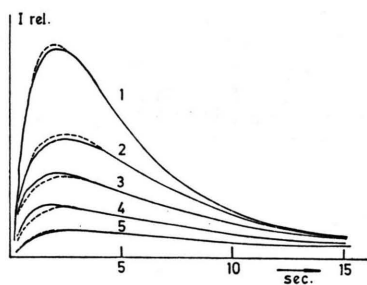


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Chemilumineszenz der Reaktion  $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{MnO}_4^-$  in  $0,1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$  bei verschiedenen Konzentrationen von  $\text{MnO}_4^-$ . Kurven Nr. 1:  $1 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ , 2:  $0,5 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ , 3:  $0,3 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ , 4:  $0,2 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ , 5:  $0,1 \cdot 10^{-5} \text{ N}$ . – Die gestrichelten Linien sind nach dem w. u. abgeleiteten Reaktionsschema im Analogrechner berechnet, sie fallen nur an den gestrichelten Stellen nicht mit den experimentell bestimmten Kurven zusammen.

Zum Vergleich sind auch die aus dem weiter unten abgeleiteten Reaktionsschema im Analogrechner berechneten Kurven mit eingezeichnet. Bei den dargestellten Versuchen mit Konzentrationen im Bereich  $10^{-5} \text{ M}$  ist die Lumineszenz in etwa 20 s abgeklungen. Bei Erhöhung der Konzentrationen auf  $10^{-4} \text{ M}$  dauert die Reaktion nur noch 0,1–1 s, weswegen hier die „stopped-flow“-Methode angewandt

werden mußte. Abb. 3 zeigt die Nachzeichnung einiger Oszillogramme, die mit der Durrum-Gibson-Apparatur erhalten wurden. Die Änderung der MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Konzentration während der Reaktion wurde durch Aufnahme der Transmissions-Zeit-Kurve bei 525 nm unter sonst gleichen Bedingungen ermittelt. Die auf Extinktionswerte umgerechnete Kurve ist ebenfalls in Abb. 3 dargestellt. Die Chemilumineszenz-Kurve entspricht reaktionskinetisch einer Zwischenprodukts-Kurve [9], somit dürfte die angeregte Spezies aus einem Zwischenprodukt der Gesamtreaktion entstehen.

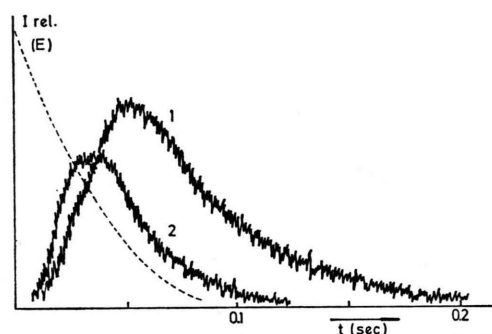


Abb. 3. Nachzeichnung eines Oszillogramms eines „stopped-flow“-Versuchs. Konzentrationen:  $\text{SO}_2(\text{aq})$ :  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{MnO}_4^-$ : Kurve 1,  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , Kurve 2,  $2 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ . - - - -: Extinktion von  $\text{MnO}_4^-$  (525 nm) während der Reaktion entsprechend Kurve 1.

Das Intensitätsmaximum  $I_m$  ist der SO<sub>2</sub>-Konzentration direkt proportional, komplizierter ist die Abhängigkeit von der MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Konzentration. Trägt man  $I_m/[\text{SO}_2]$  gegen  $[\text{MnO}_4^-]$  auf, so erhält man die in Abb. 4 dargestellte Kurve, die sich durch folgende Gleichung beschreiben läßt:

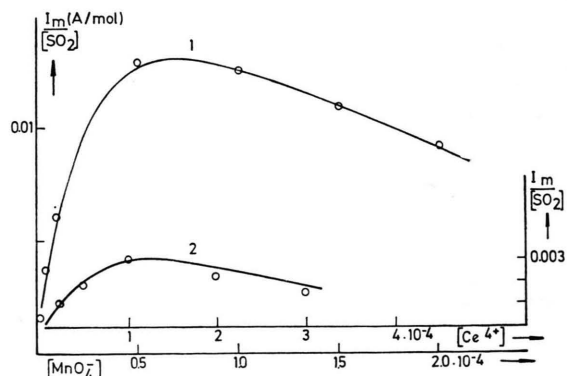


Abb. 4. Kurve 1: Darstellung der Gl. (1) für die  $\text{MnO}_4^-$ -Reaktion (vgl. Text), Kurve 2: desgl. Gl. (4) für die  $\text{Ce}^{4+}$ -Reaktion. Kreise: Gemessene Werte.  $I_m/[\text{SO}_2]$  in  $\text{A mol}^{-1}$ .

$$I_m/[SO_2] = \frac{[MnO_4^-]}{(6 \cdot 10^{-8} + 2 \cdot 10^{-3} [MnO_4^-] + 14 [MnO_4^-]^2)} \quad (1)$$

Nach dieser Gleichung wurde die Kurve 1 der Abb. 4 berechnet; die eingezeichneten Meßpunkte passen sich offensichtlich gut an. Für die Diskussion der Ergebnisse ist wichtig, daß Maximum und Abnahme von  $I_m$  mit steigender Konzentration durch das quadratische Glied von Gl. (1) verursacht wird.

Die abfallenden Äste der I-t-Kurven der Abbn. 2 und 3 verlaufen nach einem Exponentialgesetz

$$I = I_x \exp(-k_a t) \quad (2)$$

$$k_a = 1,8 \cdot 10^9 [SO_2]_0 [MnO_4^-]_0 + 0,1$$

$k_a$  ist eine Funktion der Ausgangskonzentration der Reaktanden und ändert sich praktisch nicht mit der Zeit. In Tab. I sind die nach Gl. (2) berechneten experimentell bestimmten Werte von  $k_a$  gegenübergestellt; die Übereinstimmung ist befriedigend. Bei sehr kleinen Konzentrationen ( $< 10^{-6}$  M) wird  $k_a$  praktisch nur noch durch  $b$  bestimmt und entspricht dann einer 1. Ordnung.

Definiert man eine relative Quantenausbeute der Chemilumineszenz

$$\Phi_r = \int I dt/[SO_2] \quad (3)$$

so erkennt man aus den in Tab. I aufgeführten Werten, daß sie mit fallender Konzentration der Reaktionspartner erheblich zunehmen. Für die analytische Bestimmung sehr kleiner SO<sub>2</sub>-Konzentrationen mit Hilfe der Chemilumineszenz-Methode (3) ist dies besonders günstig.

Um zu klären, ob bei der Reaktion Radikale als Zwischenprodukte auftreten, wurden zu einem Zeitpunkt, wo die Intensität bereits etwa zur Hälfte

abgeklungen war Radikalfänger wie Phenol oder Tri-*tert*-Butylphenol zugesetzt. In beiden Fällen sank die Intensität sofort auf Null herab.

Ein Zusatz von Mn<sup>2+</sup>-Ionen beschleunigt das Abklingen der Intensität.

### c) Oxidation mit Ce(IV)-Sulfat

Bei der Oxidation von NaHSO<sub>3</sub>-Lösungen mit Ce(IV)-Sulfat verläuft die Chemilumineszenz bei allen Konzentrationen in gleicher Weise. Im Vergleich zur Oxidation mit KMnO<sub>4</sub> sind die Intensitätsmaxima um etwa eine Größenordnung kleiner und die Abklinggeschwindigkeiten etwas geringer, auch ist die Intensität stark vom pH abhängig. Unterhalb von pH 1,5 und oberhalb von pH 2,5 ist sie am geringsten, dazwischen durchläuft sie ein Maximum. Der Grund hierfür ist einerseits die Abnahme der HSO<sub>3</sub><sup>-</sup>-Konzentration bei niedrigerem pH zugunsten von (SO<sub>2</sub>)<sub>aq.</sub> und andererseits die Abscheidung von unlöslichem Ce(IV)-Hydroxid oberhalb von pH 2,5.

Die Abklingkurven der Chemilumineszenz der Ce<sup>4+</sup>-Reaktion sind in Abb. 5 in halb-logarithmischer Auftragung dargestellt. Sie verlaufen nicht nach einem einheitlichen exponentiellen Gesetz, doch münden alle Kurven nach einiger Zeit in Geraden gleicher Neigung ( $0,13 \pm 0,02$  s<sup>-1</sup>) ein; das in diesem Bereich gebildete Produkt zerfällt somit nach einem Gesetz 1. Ordnung.

Abb. 5 enthält noch die Abklingkurve eines Versuchs der Ce<sup>4+</sup>-Reihe dem  $2,25 \cdot 10^{-5}$  M Mn<sup>2+</sup>-Ionen zugesetzt worden waren. Bei etwas verminderter Gesamtintensität verläuft diese Kurve nach einem streng exponentiellen Gesetz, was auf einen Einfluß der Mn<sup>2+</sup>-Ionen hinweist.

Tab. I. Gegenüberstellung der  $k_a$ -Werte.

Apparat (Typ)	[SO <sub>2</sub> ] · 10 <sup>4</sup>	[MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> ] · 2 · 10 <sup>3</sup>	$k_a(\text{gem.})$ s <sup>-1</sup>	$k_a(\text{ber.})$ s <sup>-1</sup>	$\Phi_r$	$t_m$ s	$x_m$
D	1	10	193	181	$1,3 \cdot 10^2$	$4 \cdot 10^{-3}$	0,8
D	1	2	36,5	37		$3 \cdot 10^{-2}$	0,83
D	1	1,5	26,3	27		$4 \cdot 10^{-2}$	0,86
D	1	1,0	18,2	19	$4 \cdot 10^3$	$5 \cdot 10^{-2}$	0,83
N	0,1	0,5	—	—	$1,5 \cdot 10^4$		
N	0,1	0,1	0,224	0,28	$6 \cdot 10^4$	$1 \pm 0,5^*$	$0,88 \pm 0,05$
N	0,1	0,05	0,158	0,19		$1,5 \pm 0,5$	$0,87 \pm 0,04$
N	0,1	0,03	0,140	0,16		$2 \pm 0,5$	$0,85 \pm 0,03$
N	0,1	0,01	0,12	0,12	$10^5$	$2 \pm 0,7$	$0,65 \pm 0,1$

D = Durrum-Gibson-Apparatur, N = Normal-Apparatur. \* Die große Fehlerbreite rührt von der langen Mischungszeit ( $\sim 1$  s) in der Normalapparatur her.  $k_a(\text{gem.})$ : Abklingkonstante der Chemilumineszenz der SO<sub>2</sub>/MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Reaktion, gemessene Werte,  $k_a(\text{ber.})$ : Abklingkonstante, nach Gl. (2) berechnet,  $\Phi_r$ : Relative Quantenausbeute,  $t_m$ : Zeit bis zum Erreichen des Maximums der Chemilumineszenzkurve,  $x_m$ : Umsatz zur Zeit des Maximums.

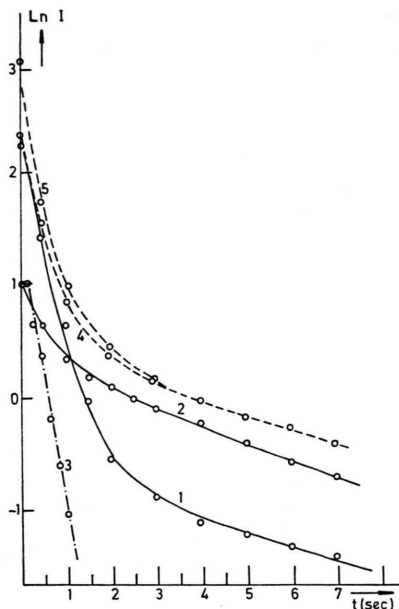


Abb. 5.  $\text{Ln } I$  vs.  $t$  der Reaktion  $\text{SO}_2(\text{aq}) + \text{Ce}^{4+}$  in  $0,05 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ . Konzentrationen:  $\text{SO}_2(\text{aq})$ :  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ ,  $\text{Ce}^{4+}$ : Kurve 1;  $1 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 2:  $0,5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ , 3: wie Kurve 1 +  $0,5 \cdot 10^{-3} \text{ M MnSO}_4$ , 4: wie Kurve 1, jedoch in  $0,2 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ , 5: wie Kurve 4, jedoch unter Luftausschluß ( $\text{N}_2$ -Atmosphäre).

$I_m/[\text{SO}_2]$  als Funktion von  $[\text{Ce}^{4+}]$  ist ebenfalls auf Abb. 4 dargestellt (Kurve 2). Für sie gilt ein Ausdruck, der Gl. (1) entspricht:

$$I_m/[\text{SO}_2] = \frac{[\text{Ce}^{4+}]}{(1,7 \cdot 10^{-6} + 1,7 \cdot 10^{-5}[\text{Ce}^{4+}] + 1,53 \cdot 10^2[\text{Ce}^{4+}]^2)} \quad (4)$$

Auch bei dieser Reaktion nimmt  $I_m$  bei höherer Konzentration des Oxidationsmittels ab.

Wegen der Ähnlichkeit des Chemilumineszenzspektrums (Abb. 1) der  $\text{SO}_2/\text{MnO}_4^-$ -Reaktion mit dem der  $\text{SO}_2/\text{O}_2$ -Reaktion war es wichtig zu wissen, ob Sauerstoff an den hier untersuchten Reaktionen teilnimmt. Hierzu wurden weitgehend  $\text{O}_2$ -freie Lösungen von  $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$  und  $\text{NaHSO}_3$  durch 14-stündiges Durchleiten von Stickstoff hergestellt. Überraschenderweise war die Leuchtintensität beim Zusammengeben dieser Lösungen etwa 1,5 mal größer als unter atmosphärischen Bedingungen (vgl. Abb. 5). Wurden die Lösungen unter sonst gleichen Bedingungen mit Sauerstoff gesättigt, war die Intensität kleiner als bei Luft sättigung. Hieraus geht hervor, daß  $\text{O}_2$  allenfalls als hemmender Faktor in das Geschehen eingreift.

Die relativen Quantenausbeuten  $\Phi_r$  sind bei den Reaktionen mit  $\text{Ce}^{4+}$  eine Größenordnung kleiner als bei den Reaktionen mit  $\text{MnO}_4^-$ . Ce-Salze sind

daher für  $\text{SO}_2$ -Analysen mit hoher Empfindlichkeit weniger geeignet.

#### d) Verschiedenes

In einigen Versuchen wurde die Größe  $\Phi_r$  in Lösungen des für die analytische Praxis wichtigen Komplexes des  $\text{SO}_2$  ( $\text{HSO}_3^-$ ) mit Tetrachloromercurat bestimmt. Im Bereich von  $[\text{MnO}_4^-]$  von  $10^{-5}$  und  $[\text{SO}_2]$  von  $10^{-6}$  bis  $10^{-8} \text{ M}$  stieg  $\Phi_r$  von  $1,2 \cdot 10^5$  auf  $4,3 \cdot 10^5$ : Auch bei komplex gebundenem  $\text{SO}_2$  steigt  $\Phi_r$  mit abnehmender Konzentration an.

Um zu prüfen, ob das aus  $\text{BaSO}_3$  und  $\text{MnO}_2$  herstellbare Dithionat Chemilumineszenz zeigt und etwa als Zwischenprodukt der  $\text{SO}_2$ -Oxidation in Frage kommt, wurde dies mit beiden Oxidationsmitteln zur Reaktion gebracht. Es zeigte dabei in beiden Fällen nicht das geringste Leuchten.

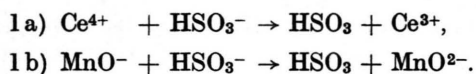
#### Diskussion

Singulett-Sauerstoff-Moleküle oder deren Dimere als Träger der Chemilumineszenz brauchen bei der hier untersuchten  $\text{SO}_2$ -Oxidation nicht in Betracht gezogen zu werden. Ganz sicher ist dies bei der Reaktion mit  $\text{Ce}^{4+}$ -Salzen, hier hat  $\text{O}_2$  eine deutlich hemmende Wirkung; würde es im Reaktionsverlauf angeregt werden, müßte das Gegenteil zu beobachten sein. Da bei der Oxidation mit  $\text{MnO}_4^-$  Sauerstoff entwickelt wird, kann hier dessen Einfluß experimentell nicht geprüft werden. Die weitgehende Gleichartigkeit des Ablaufs der Chemilumineszenz bei beiden Reaktionen läßt aber auf einen gleichen Mechanismus der lichterzeugenden Reaktion schließen. Nun sind von allen denkbaren, bei der Oxidation auftretenden Spezies allein  $\text{SO}_2$  und  $\text{SO}_3$  in angeregte Zustände überführbar. Diese müssen beim Übergang in den Grundzustand im Bereich von 450–600 nm Licht emittieren (vgl. Abb. 1).

Zur Erhärtung dieser Hypothese muß nun versucht werden, einen mit den gemessenen Daten vereinbaren Reaktionsmechanismus abzuleiten, der die Bildung von angeregtem  $\text{SO}_2$  oder  $\text{SO}_3$  ermöglicht.

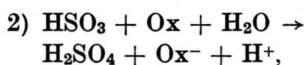
Die Reaktionspartner der Oxidation sind  $\text{HSO}_3^-$ -Ionen, denn die Chemilumineszenzintensität wird unterhalb pH 1 äußerst schwach und verschwindet vollständig oberhalb pH 6, wo praktisch nur noch  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen auftreten.

Da es sich offensichtlich um eine Radikalreaktion handelt, muß der erste Reaktionsschritt zur Bildung von  $\text{HSO}_3^-$ -Radikalen führen:

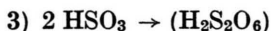


Reaktion 1 a) verläuft zwischen zwei entgegengesetzt geladenen Ionen sehr schnell im diffusionskontrollierten Bereich, während 1 b) naturgemäß langsamer sein muß; die Konstante  $k_{1b}$  konnte aus der Anfangsgeschwindigkeit der Extinktionsabnahme des  $MnO_4^-$  zu  $10^6$  l mol s<sup>-1</sup> bestimmt werden.

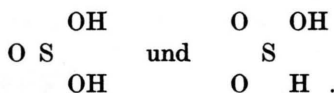
Die entstandenen HSO<sub>3</sub>-Radikale können auf zwei Wegen weiterreagieren; bei noch nicht verbrauchtem Oxidans wird ein Teil weiteroxidiert nach



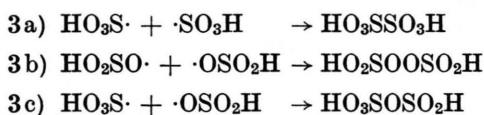
ein anderer Teil wird rekombinieren und dabei Dimere bilden, deren Struktur von vornherein ungewiß ist:



Das Dimer kann keine Dithionsäure sein, wenn sich daraus angeregtes SO<sub>2</sub> oder SO<sub>3</sub> bilden soll (vgl. oben). Es muß sich vielmehr um eine energiereiche Substanz handeln, die bereits bei Normaltemperatur wieder zerfällt. Nun kann H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> in zwei verschiedenen Formen auftreten (10):

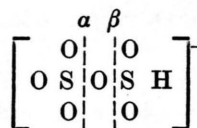


Bei den HSO<sub>3</sub>-Radikalen sollten dann ebenfalls 2 Formen existieren, für die es dann 3 Möglichkeiten der Rekombination gibt:

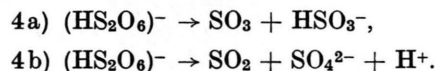


Bei 3 a) entstünde inaktive Dithionsäure, bei 3 b) sollte eine – unbekannte – Persäure entstehen, die vermutlich sehr schnell zerfallen würde. Das bei 3 c) entstehende, ebenfalls instabile Produkt hat eine Struktur, die beim weiteren Zerfall die Bildung von SO<sub>2</sub> oder SO<sub>3</sub> verständlich macht:

Das Produkt von 3 c) ist unsymmetrisch und sollte 2 ionisierte Formen bilden, für die weitere Diskussion ist aber eine genaue Zuordnung des Ions zu einem bestimmten Atom nicht erforderlich. Schreibt man das instabile Produkt der Reaktion 3 c) in folgender Weise



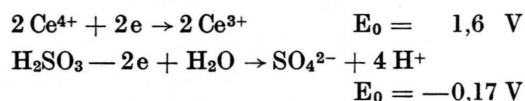
so ist leicht zu sehen, daß zwei Wege zu stabilen Produkten führen können, je nachdem die Spaltung bei  $\alpha$  oder bei  $\beta$  einsetzt:



Bei der Reaktion 4 b) ist der Gewinn an freier Reaktionsenthalpie größer als bei Reaktion 4 a), sie errechnet sich als Differenz der Bildungsenthalpien der auf der rechten Seite stehenden Reaktionsprodukte. Diese betragen für 4 a): 216 kcal mol<sup>-1</sup> und für 4 b) 265 kcal mol<sup>-1</sup> (11), hieraus ergibt sich eine Differenz von 49 kcal mol<sup>-1</sup> zugunsten von 4 b).

4 a) bzw. 4 b) sind als die eigentlichen „lichterzeugenden“ Reaktionen anzusehen, d. h. SO<sub>2</sub> oder SO<sub>3</sub> müssen im angeregten Zustand entstehen. Leider ist die freie Bildungsenthalpie der  $(HS_2O_6)_{3c}^-$  nicht abzuschätzen, so daß nur geprüft werden kann, ob die Reaktionsenthalpie der Gesamtreaktion für eine Anregung ausreicht. Bei der Reaktion mit Ce<sup>4+</sup> ist dies leicht möglich, nicht aber bei der Reaktion mit MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>, da über den Verlauf der Oxidation über die verschiedenen Oxidationsstufen des Mn nichts ausgesagt werden kann.

Im Falle der Anregung eines SO<sub>2</sub>-Moleküls entsprechend den Reaktionen 1)–4) muß ein Äquivalent SO<sub>2</sub> (H<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) in SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> + 2 H<sup>+</sup> überführt werden, wozu 2 Elektronen von 2 Ce<sup>4+</sup>-Ionen aufgenommen werden müssen, so daß gilt:



Bei Addition beider Reaktionen ergibt sich

$$\Delta G = -1,47 \cdot 2 \cdot 23060 = -66 \text{ kcal mol}^{-1}.$$

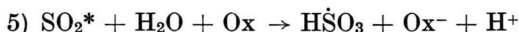
Zur Anregung einer Bande zwischen 450 und 500 nm sind 57–63 kcal mol<sup>-1</sup> erforderlich; hierfür sollte die zur Verfügung gestellte Energie ausreichen.

Falls SO<sub>3</sub> nach Reaktion 4 a) entstehen sollte, müßten nach dem oben gesagten 49 kcal mol<sup>-1</sup> weniger frei werden als bei der Bildung von SO<sub>2</sub>; die verbleibenden 17 kcal mol<sup>-1</sup> dürften dann nicht für die Anregung eines Zustands, der bei 450–500 nm emittiert, ausreichen. Dies ist eines der Argumente, die

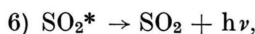


die Bildung von angeregtem SO<sub>3</sub> unwahrscheinlich macht.

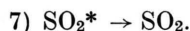
Ein weiteres Argument liefert Abb. 4 bzw. Gl. (1):  $I_m/[SO_2]$  nimmt mit zunehmender Konzentration des Oxidationsmittels wieder ab, obwohl zur vollständigen Oxidation von SO<sub>2</sub> zu H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> zwei Äquivalente Oxidationsmittel erforderlich sind. Dies kann aber nur bedeuten, daß auch angeregte Spezies oxidiert werden, was wiederum nur denkbar ist, wenn es sich dabei um SO<sub>2</sub>\* und nicht um SO<sub>3</sub>\* handelt, da letzteres nicht weiter oxidabel ist. Es muß also noch folgende Reaktion berücksichtigt werden:



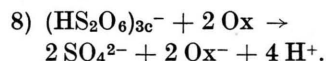
Es kann daher als sehr wahrscheinlich gelten, daß die Lichtemission durch einen Übergang von angeregtem SO<sub>2</sub>\* in den Grundzustand verursacht wird:



wobei parallel dazu eine Reihe von Dunkelreaktionen durch irgendwelche Löschreaktionen ablaufen können

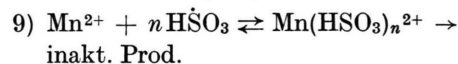


Aus dem Verlauf der I-t-Kurven besonders der Ce<sup>4+</sup>-Reaktion (Abb. 5) ist deutlich zu sehen, daß auch (HS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3c</sub><sup>-</sup> vom Oxidationsmittel angegriffen wird, anders ist der erste steile Abfall, der erst nach Verbrauch des Oxidationsmittels in die erwähnte langsame Reaktion 1. Ordnung übergeht nicht zu erklären. Man muß somit noch folgende Reaktion berücksichtigen:



Bei MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> als Oxidationsmittel entstehen letztlich Mn<sup>2+</sup>-Ionen als Endprodukt. Wie aus Abb. 5 hervorgeht, bewirkt ein Zusatz von Mn<sup>2+</sup> zur Ce<sup>4+</sup>/SO<sub>2</sub>-Reaktion eine Veränderung der Abklingkinetik; es herrscht nun ein Abklinggesetz „pseudo“-1. Ordnung, dessen „Konstante“ noch die Mn<sup>2+</sup>-Konzentration enthält.

Als Erklärung bietet sich die Bildung einer (komplexen?) Verbindung zwischen Mn<sup>2+</sup> und HSO (oder (HS<sub>2</sub>O<sub>6</sub>)<sub>3c</sub><sup>-</sup>) an, die nach 1. Ordnung zerfällt, ohne dabei angeregtes SO<sub>2</sub> zu entwickeln:



Dies kann letztlich als der Grund angesehen werden, warum Gl. (2), die die Abklingkurven der

Chemilumineszenz der MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Oxidation beschreibt, im Exponenten die Gesamtkonzentration der Reaktanden enthält (s. w. u.).

Obwohl die Anwendung der Methode der stationären Zustände zur Berechnung des gesamten Reaktionsverlaufs nicht möglich ist – R. 4b) ist langsamste Reaktion –, so gibt es doch eine Ausnahme: Im Maximum der „Leuchtkurven“ müssen alle Differentialquotienten der Zwischenprodukts-Gleichungen verschwinden. Rechnet man  $I_m \sim k_6 [SO_2^*]_{\max}$  unter Benutzung der Reaktionen 1–3c, 4b und 5–9 aus, so erhält man:

$$I_m \sim k_6 k_{4b} [SO_2][Ox] / (k^I + k^{II}[Ox] + k^{III}[Mn^{2+}] + k^{IV}[Ox]^2 + k^V[Ox][Mn^{2+}]) \quad (3)$$

mit  $k^I = k_{4b}(k_6 + k_7)$ ;  $k^{II} = k_8(k_5 + k_6 + k_7)$ ;  $k^{III} = k_6(k_5 + k_7)$ ;  $k^{IV} = k_5 k_8$  und  $k^V = k_5 k_9$ .

Hierbei ist  $k_{3c}[H\dot{S}O_3]^2 \simeq k_1[SO_2][Ox]$  gesetzt und Reaktion 2 gegenüber Reaktion 3c) vernachlässigt worden. Dies erscheint plausibel, da R. 3c) diffusionskontrolliert ablaufen muß, während R. 2 als Elektronenübertrittsreaktion durch die Umorientierung der Lösungsmittelmoleküle behindert ist und etwa die Geschwindigkeit von R. 1b) besitzen sollte, außerdem sind die Konzentrationen von Radikalen und Oxidationsmittel bei  $I_m$  von gleicher Größenordnung.

In Gl. (3) fallen bei der Ce<sup>4+</sup>-Reaktion alle Glieder mit Mn<sup>2+</sup> fort, bei der MnO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Reaktion ist zu berücksichtigen, daß MnO<sub>4</sub><sup>-</sup> und Mn<sup>2+</sup> im Verhältnis von Ausgangs- zu Endprodukt stehen. Setzt man  $[MnO_4^-]_0 = c_0$ ,  $[Mn^{2+}] = c_0 x$  und  $[MnO_4^-] = c_0(1-x)$  kann Gl. (3) in folgender Form geschrieben werden

$$I_m/[SO_2] = c_0(1-x) / (k^I + k^{II}c_0(1-x) + k^{III}c_0x + k^{IV}c_0^2(1-x)^2 + k^Vc_0^2x(1-x)), \quad (4)$$

wobei  $x$  den Umsatz bei  $I_m$  bedeuten soll. Entsprechend Reaktion 1b) kann bei  $[SO_2] = [MnO_4^-]$  die Größe  $x$  aus einer Geschwindigkeitsgleichung 2. Ordnung berechnet werden, wobei der Ausdruck  $1-x = 1/(1 + c_0 k_1 t_{\max})$  erhalten wird. Aus den experimentell bestimmten Werten für  $t_{\max}$  und  $k_1 = 10^6$  errechnet sich, daß  $x$  im Bereich von  $c_0 = 10^{-3}$  bis  $2 \cdot 10^{-6}$  Werte von  $0,83 \pm 0,5$  annimmt, so daß  $I_m/[SO_2]$  näherungsweise nur eine Funktion von  $c_0$  ist. Damit ergibt sich eine befriedigende Übereinstimmung der empirisch gefundenen Gl. (1) mit der aus der Theorie abgeleiteten Gl. (4) und ein weiteres Argument für die Annahme von

SO<sub>2</sub> als dasjenige Molekül, das die Chemilumineszenz erzeugt.

Wegen der Unmöglichkeit, die Geschwindigkeitsgleichungen der Reaktion 1–9 für den ganzen Zeitbereich zu berechnen, wurden sie in einem Analogrechner (EAI 680) simuliert; die Ergebnisse sind in Abb. 2 mit eingezeichnet. Der Zeitmaßstab wurde den experimentell gewonnenen Kurven angepaßt.

Trotz der Vereinfachungen des Reaktionsschemas ist die Übereinstimmung auch hier als gut anzusehen, besonders wenn berücksichtigt wird, daß die Durchmischungszeit in der Normalapparatur (N) im Rechner durch eine Funktion  $1 - \exp(-3t)$  beschrieben wurde.

Dem Verband der Chemischen Industrie danken wir für Unterstützung.

- 
- [1] J. Stauff, Photochem. Photobiol. **4**, 1199 (1965).  
[2] J. Stauff u. F. Lohmann, Z. Phys. Chem. (NF) **40**, 123 (1964).  
[3] J. Stauff, W. Jaeschke u. G. Schlögl, DBP Nr. 2334574 (1976).  
[4] J. Stauff u. W. Jaeschke, Atm. Environment **9**, 1038 (1975).  
[5] E. Fajans u. C. F. Goodeve, Trans. Faraday Soc. **32**, 511 (1936).  
[6] C. J. Halstead u. B. A. Thrush, Proc. Royal Soc. A **295**, 380 (1960).  
[7] J. Stauff u. U. Bergmann, Z. Phys. Chem. (NF) **78**, 263 (1972).  
[8] P. W. West u. G. C. Gaeke, Analyt. Chem. **28**, 1816 (1956).  
[9] A. A. Frost u. R. G. Pearson, Kinetics and Mechanism, J. Wiley and Sons, New York 1961.  
[10] H. Remy, Lehrbuch der Anorgan. Chemie, I. Bd. 3. Aufl., S. 634, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1940.  
[11] R. C. Weast (Herausg.): Handbook of Chemistry and Physics, 57. Ed. CRC-Press, Cleveland, Ohio 1976.