

EINFACHE CHEMISCHE REAKTIONEN IN PLASMEN

W. LOCHTE-HOLTGREVEN

Institut für Experimentalphysik, der Universität Kiel, Germany

Zunächst wird auf die Bildung der einfachsten negativen Ionen im Plasma eingegangen: H^- , C^- , N^- , O^- , Cl^- und Ca^- . Für alle diese Ionen konnte die Bildung durch kontinuierliche Strahlung aus dem Plasma quantitativ verfolgt werden. Auf die Bedeutung metastabiler und stabiler angeregter Zustände der negativen Ionen wird hingewiesen. Der Temperaturbereich für die Bildung dieser Ionen liegt zwischen 3000 und 8000°K, d.h. oberhalb der Flammentemperaturen und unterhalb der Lichtbogen-temperaturen.

Die Bildung grösserer geladener Komplexe erfolgt bei der Abkühlung von Plasmen. Will man die Komplexe ohne Zerstörung gewinnen, so müssen die Stoffe aus den Plasmen der geeigneten Temperatur schnell herausgeholt werden. Dies kann geschehen durch Abkühlung eines strömenden Plasmas, durch Abkühlung der Anoden-Flamme eines Lichtbogens oder durch adiabatische Abkühlung im Unterdruck. Beispiele und Bemerkungen zur Ionenstoss-Chemie sowie zur Chemie im Abklingleuchten bilden den Schluss.

Das Interesse an Molekülen, die sich in Plasmen bilden ist zweifach: Einmal sind es die Verbindungen bzw. Moleküle, die aus den Plasmen isoliert werden können selbst, d.h. ihre chemische Zusammensetzung. Sie ist besonders für die chemische Synthese bedeutungsvoll. Zum anderen bietet die Entstehung diese Moleküle besonderes Interesse. Aus den Ergebnissen der Flashphotolyse wissen wir, dass bei Reaktionen in Plasmen instabile Radikale als Zwischenprodukte auftreten, d.h. positiv oder negativ geladene Atomgruppen. Da über die positiven Ionen schon viel bekannt ist, möchte ich zunächst über den Nachweis und die Bildung negativer Ionen und zwar zunächst der allereinfachsten, nämlich über die Bildung negativer Atom-Ionen in Plasmen berichten und dann zur Bildung komplizierterer Komplexe übergehen.

Den Ausgangspunkt bilden die physikalisch genau untersuchten Vorgänge auf der Sonne. Die Photosphäre der Sonne sendet kontinuierliche Strahlung aus, die seit 1939 als Anlagerungsleuchten von Elektronen an neutrale Atome verstanden ist. Der Vorgang ist etwa so: Bei einer Temperatur von 6000°K—das ist die Temperatur der Sonnenoberfläche—ist der Wasserstoff, der über 99 Prozent der Materie ausmacht, vollkommen dissoziiert. Die Ionisation hat noch nicht merklich eingesetzt. Es sind also reichlich neutrale Atome vorhanden. Andererseits sind die Metallatome und vor allem die Alkalien bereits merkbar ionisiert, so dass auch reichlich freie Elektronen vorhanden sind. Diese lagern sich an die neutralen Atome an. Da H^- eine Edelgaskonfiguration aufweist, sind die H^- Ionen stabil, die

Ionisierungsenergie beträgt 0,75 Volt. Diese Bindungsenergie wird also bei der Bildung der H^- Ionen zusammen mit der überschüssigen kinetischen Energie als sichtbares Kontinuum abgestrahlt. Diese Anlagerungsprozesse gehen ständig auf der Sonne vor sich, sie führen zu dem uns allen vertrauten Sonnenlicht. Durch Stoßprozesse werden die H^- Ionen wieder ionisiert, um alsbald wieder unter Lichtmission zum negative Ion zu werden. 1951 gelang es uns in Kiel, dieses Kontinuum auch im Laboratorium nachzuweisen, indem der kontinuierliche Untergrund bei einem in Wasserstoff brennenden Lichtbogen quantitativ analysiert wurde. Die Schwierigkeiten einer optischen Analyse des emittierten Kontinuums sind dabei beträchtlich: Stets erweist sich das Kontinuum nämlich als entstanden durch Überlagerung verschiedenartiger Elementar-Prozesse, vor allem durch Rekombination von positiven Ionen, durch Bremsstrahlung freier Electronen im Felde positiver Ionen, durch die Bremsstrahlung freier Electronen im Felde der Neutralatome und schliesslich durch das Anlagerungsleuchten.

Für Wasserstoff lassen sich die ersten beiden Prozesse exakt ausrechnen, ebenso auch das Anlagerungsleuchten (Chandrasekhar 1940).

Die Intensität des im Lichtbogen gemessenen Anlagerungsleuchtens erwies sich quantitativ übereinstimmend mit der Theorie, wodurch der Nachweis der H^- Bildung im Lichtbogen experimentell geführt werden konnte.

Inzwischen hat Dr. Seaton in London eine Quantendefekt-Methode entwickelt, nach der die kontinuierlichen Absorptionskoeffizienten auch für andere Atome quantitativ berechnet werden können. Diese Methode approximiert das Potentialfeld in grösserem Abstand vom Atom durch ein Coulomb-Feld und legt die Eigenfunktionen für das freie Electron durch die empirisch gegebenen Quantendefekte fest. Für die gebundenen Zustände werden die von Bates und Damgaard angegebenen Eigenfunktionen verwendet. Die Berechnung der Absorption thermischer Plasmen macht die Kenntnis einer grossen Zahl von Absorptionsquerschnitten der verschiedenen Niveaus erforderlich.

Biberman, Norman und Ulyanow haben das Problem dadurch vereinfacht, dass sie nur für eine geringe Zahl energetisch tief liegender Terme die Querschnitte einzeln berechnen, während für die Gesamtheit der höher liegenden Terme Mittelwerte gebildet werden. In Kiel hat Herr Schlüter für alle in Frage kommenden Terme die Querschnitte direkt berechnet.

Genaue Rechnungen liegen für die uns hier nicht interessierenden Edelgase vor. Sie sind für den Fall des Argons an Stosswellen-Plasmen experimentell nachgeprüft, wobei sich gute Übereinstimmung ergab. Damit ist unser Vertrauen in diese Rechnungen sehr gestiegen und wir haben inzwischen experimentelle Untersuchungen an N, O, C und Cl durchgeführt, jedesmal im Hinblick auf die Bildung negativer Ionen.

Eine unabhängige Bestätigung fanden unsere Experimente in den Versuchen über Photo-Ionisation negativer Ionen durch Lichtabsorption von L. M. Branscomb im Bureau of Standards, Washington. Dort werden negative Ionen in Entladungsrohren erzeugt, aus der Entladung herausgezogen, mit Licht bestrahlt und die abgespaltenen Ionen gemessen. Seitdem sind die Ionisierungsarbeiten einer Anzahl von negativen Ionen bekannt, ebenso wie die Anlagerungsquerschnitte.

EINFACHE CHEMISCHE REAKTIONEN IN PLASMEN

Die Analyse des vom Plasma ausgestrahlten Kontinuums ist in gewisser Hinsicht empfindlicher als die Branscombsche Methode der Photo-Ionisation, wie sich am Stickstoff zeigte: Der Grundzustand 4S vom Stickstoffatom hat keine Electronenaffinität, wie die besonders von Edlen durchgeführte Berechnung isoelektronischer Reihen ergab. Infolgedessen konnte Branscomb auch keine Photoionisation messen. Trotzdem wurde ein Anlagerungsleuchten beobachtet, das als Anlagerung an den ersten angeregten Term des Stickstoffatoms gedeutet werden konnte. Das entstehende negative Ion ist metastabil und zerfällt durch Autoionisation nach kurzer Zeit von selbst. Immerhin ist die Lebensdauer so lang, dass das Einfangleuchten beobachtet werden konnte, womit zum ersten Male ein metastabiles negatives Ion durch Messung der kontinuierlichen Strahlung zur Beobachtung gelangte.

Metastabile angeregte Atomzustände existieren nach Rechnungen von Johnson und Rohrlich auch in B^- , Al^- und P^- .

Es ist sehr wahrscheinlich, dass von einigen einfachen negativen Ionen auch stabile angeregte Zustände existieren. Als Beispiel möchte ich vor allem Kohlenstoff anführen. Die isoelektronische Reihe $F^{++}O^+N C^-$ führt auf einen stabilen Grundzustand mit einer Ionisationsenergie von 1,25 eV. Die gleiche Extrapolation für die ersten angeregten Zustände führt auf einen ebenfalls stabilen angeregten Zustand, der 1,03 eV über dem Grundzustand liegt: Beide Zustände sollen miteinander kombinieren und eine Linie des negativen Kohlenstoffions bei etwa 12 000 Å sollte existieren. Wir sind zur Zeit dabei, diese Linie nachzuweisen. Dass angeregten negativen Ionen bei chemischen Reaktionen eine besondere Rolle zukommen dürfte, ist evident. Wir wollen uns nun an einigen Beispielen über die relative Häufigkeit der Bildung negativer Ionen in einem thermischen Plasma unterrichten. Diese lässt sich berechnen, aber auch an thermischen Plasmen in Abhängigkeit von der Temperatur messen. Wir finden folgende Resultate (*Tabelle 1*):

Tabelle 1. Relative Intensität der verschiedenen Anteile am Kontinuum in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1 Atm. Druck.

(O: $\lambda = 5000 \text{ \AA}$; N: $\lambda = 53000 \text{ H}$)

<i>T</i>	<i>Int ff</i>	<i>Int fg</i>	<i>Int O⁻</i>	<i>Int ff</i>	<i>Int fg</i>	<i>Int O⁻</i>
10 500	7	26	67	10	39	51
11 000	11	28	61	14	41	45
11 500	16	29	55	19	42	39
12 000	20	39	41	21	48	31
12 500	26	42	32	25	51	24
13 000	31	44	25	30	51	19

Man sieht, dass der Lichtbogen mit 10 000 Grad häufig schon zu heiss ist, um negative Ionen in grösserer Menge zu liefern, während die Flammen mit etwa 2000° häufig schon zu kalt sind. Hier zeigt sich ein allgemeiner Zug der Plasma Chemie: Die Temperaturen in Plasma sollen so hoch

sein, dass praktisch alle Molekülbindungen der Ausgangsstoffe aufgelöst werden, Neubildungen von Molekülen finden dann erst unterhalb gewisser Temperaturschwellen mit nennenswerter Ausbeute statt.

Um die Temperaturspanne zwischen dem Lichtbogen und den Flammen zu schließen verdient die elektrische Nachheizung von Flammen besondere Beachtung, wie sie kürzlich in Pittsburgh gelungen ist. Indem einer Flamme noch einmal so viel Energie elektrisch zugeführt wird, wie die Verbrennungsenergie beträgt, gelingt es, den Temperaturbereich von 3000 bis 7000 Grad zu erreichen, der normaler Weise von den Flammen nicht erreicht, vom Lichtbogen jedoch überschritten wird. Es steht zu erwarten, dass in diesem Temperaturbereich die Chemie besonders vielseitige Bereicherung findet. Leider enthalten die Verbrennungsgase schon eine Vielzahl verschiedener Atome und Atomgruppen, so dass diese Methode zur Erzeugung heisser Plasmen spektroskopisch Komplikationen mit sich bringt.

Wir kommen nun zum zweiten Problem, der Bildung grösserer Radikale. Wie bisher schon mehrfach erwähnt, ist im Lichtbogen wie auf der Sonne die Bildung negativer Ionen alsbald wieder von dem umgekehrten Vorgang, der Stoßionisation, gefolgt. Das entscheidende Problem für die Bildung grösserer Komplexe besteht daher in vielen Fällen darin, die Radikale im richtigen Zeitpunkt schnell aus dem Gebiet hoher Temperaturen herauszuholen, um unerwünschte Folgereaktionen im heissen Plasma zu vermeiden. Zur Lösung dieses Kernproblem es zeichnen sich eine Anzahl von Möglichkeiten ab. Die einfachste Möglichkeit besteht darin, das gesamte Plasma in kürzester Zeit gewaltsam abzukühlen. Dazu kann man das Plasma z.B. strömen lassen und den Plasmastrahl an einem anderen Ort etwa durch Einspritzen von Wasser abkühlen. So kann man Gleichgewichte, die höherer Temperatur entsprechen, gewissermassen "einfrieren". Ein bekanntes Beispiel ist die Gewinnung von Azethylen aus Methan oder Erdgas im Lichtbogen. Bei höherer Temperatur verschiebt sich das Gleichgewicht bei Erdgas in Richtung auf Azethylen und kann durch Einspritzen von Wasser derart eingefroren werden, dass Azethylen mit guter Ausbeute erhalten wird.

Eine andere ebenfalls schon länger bekannte Anordnung benutzt die Anodenflamme eines Lichtbogens. Im Gegensatz zur Azethylengewinnung kann man hier feste Substanzen in die Kohleelectroden in Form eines Dochtes oder in Form von Presslingen einbringen. Der Lichtbogen kann ausserdem in einer besonderen Atmosphäre brennen, wodurch der Ablauf besonderer Reaktionen je nach Wunsch gefördert oder gehindert werden kann. Feste Produkte holt man am besten auf gekühlten Auffängern aus der Anodenflamme heraus.

Um bei möglichst einfachen Reaktionen die Anwendbarkeit und die Ausbeute dieser Verfahren zu prüfen, haben wir Oxyde in der Anodenflamme reduziert. Dazu wird die Anodenflamme zweckmässig von Leuchtgas umspült. Das aus der Flamme kondensierte Produkt hängt entscheidend davon ab, an welcher Stelle der Flamme der gekühlte Auffänger steht. Man bildet die ganze Länge der Anodenflamme auf dem Spalt eines Spektroskopes ab und erkennt aus dem Spektrum, wo noch einzelne Atome vorhanden sind und an welcher Stelle die Molekülbildung beginnt, sowie auch welche Moleküle sich zuerst bilden.

Die so kontrollierte Reduzierung gelang in allen Fällen. Die Ausbeuten waren sehr unterschiedlich, zum Teil sehr gut, zum Teil wesentlich schlechter. Wir haben jedoch nicht versucht, die Reaktionen ökonomischer zu leiten, was zweifellos möglich gewesen wäre. Ohnehin dürfte in Großversuchen die Ausbeute besser werden.

Wesentlich eleganter ist die Einfrierung von chemischen Gleichgewichten durch *adiabatische Abkühlung* eines Plasmastrahles. Wir haben das Plasma eines unter Atmosphärendruck brennenden Lichtbogens derart durch eine Lavaldüse in einen Vakuumkessel abgesaugt, dass namhafte adiabatische Abkühlung auftrat.

Auch bei dieser Methode lassen sich feste Stoffe im Lichtbogen verdampfen und die Reaktionsprodukte aus dem abgekühlten Plasma entnehmen. Wir haben wiederum Oxyde als Presslinge in ein Anodenkohlerohr eingebracht und als Anode eine ringförmige Kohlendüse benutzt. Die Presslinge bestanden aus Oxydpulver, Kohle und Teer. Auf einer im Inneren des Vakuumkessels rotierenden, wassergekühlten Kupfertrommel wurden die reduzierten Metalle niedergeschlagen.

Bermerkwürdig ist der hohe Durchsatz: Presslinge von 15 cm Länge wurden in wenigen Sekunden umgesetzt. Das erhaltene Metall war bei unseren Versuchen nicht sehr rein, da die Anode teilweise zerstäubt. Es ist daher entscheidend, die Anode so auszubilden, dass sie möglichst wenig zerstäubt.

Verzichtet man auf kontinuierlichen Betrieb, so kann man besonders einfach im Stoßwellenrohr schnelle Aufheizung von Gasen auf einige tausend Grad und danach mit Verdünnungswellen ebenso schnelle Abkühlung erreichen. Aufheizung und Abkühlung erfolgt hier durch adiabatische Kompression bzw. Entspannung. Es hat sich in letzter Zeit ergeben, dass auch feste, in Pulverform in das Stoßwellenrohr eingebrachte Substanzen anscheinend schnell genug verdampfen, um in den Plasmazustand zu gelangen und an den Reaktionen teilzunehmen. Wenngleich diese Methode nicht kontinuierlich arbeitet, so dürfte sie im Hinblick auf prinzipielle Fragen doch viel Erfolge versprechen.

Bei allen diesen Versuchen, über den Plasmazustand chemische Umsetzungen zu erhalten ist immer entscheidend, die Elemente nicht nur zu verdampfen, sondern dass darüber hinaus auch Ionen entstehen. In einer kürzlich im Amerika durchgeführten Ionenstoßuntersuchung ist dies wieder besonders deutlich geworden. In diesen Versuchen wurde Benzol-Dampf mit NO_2^+ Ionen beschossen. Die Umsetzung zu Nitrobenzol gelingt quantitativ mit NO_2^+ Ionen, nicht aber mit NO_2 Molekülen, auch nicht bei gleichzeitiger Bestrahlung mit Licht. Es sind wirklich nur die Ionen, die reagieren. Ausserdem mussten die stossenden Ionen eine Geschwindigkeit von etwa 1 eV haben. War die Geschwindigkeit grösser, so waren die Moleküle und Ionen nicht mehr stabil, war die Geschwindigkeit kleiner, so gelang die Umsetzung nicht. 1 eV entspricht aber einer Temperatur von 10 000°. In den Ionenstoßversuchen ist also wiederum derselbe Mechanismus wirksam, wie wir ihn von den Plasmen her kennen: Die Bildung geladener Atomkomplexe und anschliessend Reaktionen, deren Endprodukte bei Ionenstoss im kalten Gas nicht erst durch Abkühlung stabilisiert zu werden brauchen.

Gestatten Sie mir zum Schluss noch Untersuchungen des Abkingleuchtens von Plasmen zu erwähnen, die kürzlich von Fite und Rutherford mit Massenspektrographen durchgeführt wurden. In Plasmen, die aus einer Mischung von N_2 , O_2 und H_2 bestanden, fanden die Autoren massenspektroskopisch neben bekannten Ionen auch $NO_3H_2^-$ (Masse 64), ausserdem C_2H^- (Masse 25), CO_3^- (Masse 60) und CO_3H^- (Masse 61), obwohl kein Kohlenstoff eingebracht war, so dass letzterer nur spurenweise vorhanden gewesen sein konnte. Die Autoren schliessen, dass Reaktionsmechanismen offenbar über sehr ausgefallene Ionen laufen können und dass auch Spurenelemente beteiligt sein können.

Damit möchte ich meine kurze Übersicht abschliessen. Es ist mir durchaus deutlich, dass ich keineswegs auch nur einigermaßen vollständig über das Thema der chemischen Reaktionen in Plasmen gesprochen habe. Ich konnte nur einige wenige Gesichtspunkte herausstellen, aber ich hoffe, dass diese für Sie interessant gewesen sind.