

POPP und WALCHER<sup>32</sup> sowie von KAMINSKY<sup>33</sup> im anderen Zusammenhang gefunden wurde, ist nicht durch eine fraktionierte Verdampfung von K und Na aus der Probe, sondern vielmehr dadurch zu erklären, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit für Na unter den Bedingungen einer solchen Festkörperanalyse erst innerhalb des angegebenen Temperaturintervalls den durch Gl. (1) gegebenen theoretischen und damit reproduzierbaren hohen Wert annimmt. Jedenfalls steht aber keine dieser Beobachtungen im Widerspruch zu den in Abschnitt II a entwickelten Vorstellungen über die Oberflächen-Ionisierung von Alkalien.

Wenn daher die technologischen Probleme gelöst werden können, die bei der Konstruktion einer Oberflächenionquelle mit geschlossenem Gehäuse für höhere Verdampfer- und Ionisatortemperatur und mit besserer thermischer Entkopplung von Ionisator und Verdampfer auftreten, besteht die Aussicht, daß man auch Alkalianalysen komplizierterer Festkörper nach der massenspektrometrischen Verdampfungsanalyse mit ähnlich guter Empfindlichkeit und Genauigkeit wie bei unseren Cäsium-Messungen wird

durchführen können. Das soll in weiteren Experimenten genauer untersucht werden.

**A n m. b. d. Korr.:** Inzwischen wurden nach dem hier beschriebenen Verfahren Spuren von <sup>40</sup>K gemessen, die aus Eisenmeteoriten abgetrennt worden waren und die praktisch vollständig durch Kernwandlungen infolge der Einwirkung der kosmischen Strahlung aus dem Meteoritenmaterial (Eisen) entstanden sind<sup>34</sup>. Die in die Ionenquelle übertragenen <sup>40</sup>K-Mengen lagen in der Größenordnung 10<sup>-10</sup> g <sup>40</sup>K/g Fe. Die Konzentration des kosmisch produzierten K im Eisen des Meteoriten war zu gering, als daß es durch direktes Erhitzen des Eisens im Verdampfer der Ionenquelle hätte bestimmt werden können. Es war daher eine Vorabtrennung des K notwendig, die aber nicht quantitativ war und deren Ausbeute noch nicht bestimmt worden ist. Deshalb können aus den bisherigen Messungen nur Minimalwerte für die Konzentrationen des kosmisch produzierten <sup>40</sup>K in verschiedenen Meteoriten angegeben werden. Über das Verfahren der Vorabtrennung wird demnächst in dieser Zeitschrift berichtet<sup>35</sup>.

<sup>32</sup> G. POPP u. W. WALCHER, Ann. Phys., Lpz. (6) **20**, 294 [1957].

<sup>33</sup> M. KAMINSKY, Joint Conference on Mass Spectrometry, London, September 1958.

<sup>34</sup> H. VOSHAGE u. H. HINTENBERGER, Z. Naturforschg. **14 a**, 194 [1959].

<sup>35</sup> H. VOSHAGE, Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

## Dissoziationsvorgänge bei Benzol und Benzolderivaten in der Glimmentladung

(Beobachtungen an den Spektren der Muttermoleküle und Radikale)

Von H. SCHÜLER und M. STOCKBURGER

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **14 a**, 229—239 [1959]; eingegangen am 3. September 1958)

Es werden zunächst die Eigenschaften einer Glimmentladung beschrieben, die mit einem strömenden Dampf organischer Moleküle und einem nicht-strömenden Trägergas betrieben wird. Mit einer solchen Anordnung sind die Emissionsspektren im Bereich von 8000—2000 Å untersucht worden, die in einer Entladung mit Benzol bzw. Toluol, Chlorbenzol, Diphenylmethan und Dibenzyl auftreten. Und zwar handelt es sich in erster Linie um die Messung der Abhängigkeit der Intensität von der Entladungsstromstärke. Die Intensitätsmengen sind mit Hilfe eines Photo-Multipliers durchgeführt worden. Die Spektren der Muttermoleküle (Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand) zeigen alle den gleichen Kurvenverlauf (Typ I b), der auf einen strahlunglosen Verlust (intramolekular) im angeregten Zustand hinweist. Dieser kann als Prädissoziation gedeutet werden. Bei den Spektren der Radikale ergeben sich andere charakteristische Kurventypen. Sie lassen Schlüsse zu auf die Prozesse, die zur Bildung und Anregung von Radikalalen in der Glimmentladung führen. Es wird auf die Möglichkeit der Bildung neuer stabiler Substanzen durch intramolekulare Prozesse hingewiesen.

### Experimenteller Teil

Die Frage, ob die Glimmentladung ein geeignetes Hilfsmittel zur Untersuchung vielatomiger organischer Moleküle ist, kann im Hinblick auf die bereits vorliegenden Ergebnisse positiv beantwortet werden<sup>1—4</sup>.

Für solche Untersuchungen kommen jedoch die üblichen Entladungsrohren nicht in Frage. Es wurde daher im Laufe der Arbeiten eine Anordnung ent-

<sup>1</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta **4**, 85 [1950].

<sup>2</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954].

<sup>3</sup> H. SCHÜLER, Jahrbuch der Max-Planck-Ges., Göttingen 1954.

<sup>4</sup> H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Spectrochim. Acta **10**, 61 [1957].



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

wickelt, deren neueste Ausführung in Abb. 1 maßstabgerecht dargestellt ist.

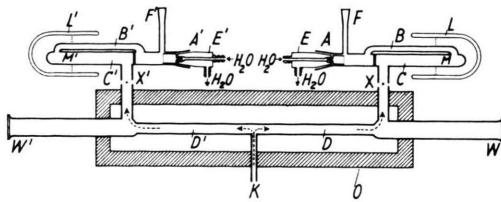


Abb. 1. Entladungsrohre.

Die gesamte Länge des Entladungsrohres zwischen den Beobachtungsfenstern W und W' beträgt 115 cm. Die wassergekühlten Elektroden E und E' sind als Schiffe ausgebildet und tragen am Ende eine Hohlkathode aus Stahl. Sie werden bei A und A' auf das Entladungsrohr aufgesetzt. Der Entladungsweg geht von der Elektrode E über B, M, C nach D und von dort aus symmetrisch über D', C', M', B' zur anderen Elektrode E'.

Die Dewargefäße L und L' werden mit einem Kühlmittel, meist flüssigem Stickstoff, beschickt und haben die Aufgabe, den Entladungsraum bei M und M' auf tiefer Temperatur zu halten. (In dieser Darstellung sind die Kühlfallenanordnung und die Elektroden bei X und X' um 90° in die Zeichenebene hereingedreht. Sie stehen in Wirklichkeit senkrecht dazu.)

Die Stutzen F und F' führen über Hähne (siehe H und H' in Abb. 2) zur Pumpe. Der eigentliche Beob-

Als Trägergas wird im allgemeinen He benutzt, es sind aber auch Versuche mit Neon, Argon, Krypton, Xenon (bei Krypton und Xenon wird feste Kohlensäure als Kühlmittel verwendet) und Wasserstoff durchgeführt worden. Das Trägergas hat zwei Aufgaben zu erfüllen. Erstens muß es die Entladung von M, M' zu den Elektroden aufrechterhalten, weil ja die Untersuchungssubstanz bereits bei M und M' niedergeschlagen wird. Zweitens wirkt das Trägergas (entsprechend seinem Druck) als Widerstand für die strömende Untersuchungssubstanz und reguliert so die Saugwirkung der Kühlfallen (s. w. u.).

Wie bereits früher eingehend diskutiert wurde<sup>1</sup>, haben die Kühlfallen die Aufgabe, die Moleküle der Untersuchungssubstanz von den Elektroden fernzuhalten, um eine völlige Zerstörung derselben im Kathodenfall zu verhindern. Sonst besteht die Gefahr, daß die dort gebildeten kleinen Bruchstücke (z. B. CO, H<sub>2</sub>) in den Beobachtungsraum zurückdiffundieren und durch ihre intensiven Spektren das oft schwache Leuchten der Untersuchungssubstanz überdecken. Im Gegensatz zu den üblichen Glimmentladungen handelt es sich hier also um ein System mit einem strömenden Dampf und einem nicht kondensierenden Trägergas, das eine gewisse statische Verteilung hat.

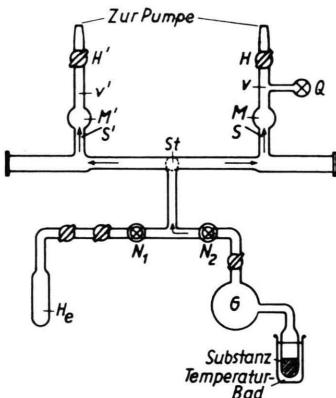
Um über die Entstehung der auftretenden Spektren etwas aussagen zu können, ist es notwendig, deren Intensität in Abhängigkeit von den verschiedenen Parametern dieses Entladungssystems zu untersuchen. Diese sind im folgenden aufgezählt. Die angegebenen Bereiche beziehen sich dabei auf die hier durchgeföhrten Messungen.

1. *i*: Entladungsstrom; Bereich 0,5–15 mA; Röhrenquerschnitt 2,5 cm<sup>2</sup>.

2. *V*<sub>1</sub>: Brennspannung zwischen den Elektroden; Bereich 1000–6000 Volt. Die Röhre wird mit transformierter technischer Wechselspannung von 50 Perioden betrieben. – *V*<sub>2</sub>: Die durch geeignete Sonden gemessene Potentialdifferenz zwischen S und S' (siehe Abb. 2). *V*<sub>2</sub> stellt den Potentialabfall in der beobachteten positiven Säule dar. *V*<sub>2</sub>/*l* = *X* (Feldstärke), wo *l* = 82 cm der Entladungsweg zwischen S und S' ist.

3. *p*<sub>0</sub>: Druck des Trägergases bei nicht-strömender Substanz. Bereich 0,2–2 mm Hg. Dieser Druck wird mit dem Quecksilbermanometer Q (siehe Abb. 2) vor Einlassen der Untersuchungssubstanz in die Entladungsrohre gemessen, wenn die beiden Hähne H und H' zur Pumpe abgeschlossen sind.

4. *p*<sub>1</sub>: Gesamtdruck bei strömender Untersuchungssubstanz. Beim Einlassen der Untersuchungssubstanz bleiben die beiden Hähne H und H' ebenfalls geschlossen. Die Substanz strömt dann aus einem Vorratsgefäß G



Nr.	Stadium	He-Spektrum	Bemerkungen
1	Zerstörungsstadium (höchste Elektronentemperatur)	He-Spektrum sehr stark Subst/He ~ 1 : 30	Es treten zweiatomige Bruchstücke auf
2	Zwischenstadium	He-Spektrum wird schwächer	Bei aromatischen Ringen herrscht das Spektrum des Diacetylen-Ions vor. Zweiatome Spektren werden schwächer
3	Vorendstadium	Im wesentlichen wird nur noch die stärkste He-Linie 3889 Å beobachtet	Leuchten der Radikale mit aromatischem Ring und der Muttersubstanzen
4	Endstadium (niedrigste Elektronentemperatur)	Kein He Substanz/He ~ 1 : 1 und größer	Leuchten der Radikale wird schwächer. Leuchten der Muttersubstanz dominiert

Tab. 1.

über ein Ventil N<sub>2</sub> zu den Kühlfallen und drängt das Trägergas teilweise in den Raum v bzw. v' hinter den Kühlfallen, wo sich jetzt ein höherer Druck p<sub>1</sub> einstellt, der ebenfalls mit dem Quecksilbermanometer Q gemessen wird. Man erhält einen gegenüber p<sub>0</sub> wesentlich erhöhten Druck nur dann, wenn der Raum v, v' klein ist gegen den Entladungsraum. Die Größe p<sub>1</sub> hängt also noch von den jeweiligen Dimensionen der Anordnung ab.

5. (p<sub>1</sub> - p<sub>0</sub>): Diese Differenz ist proportional zum Partialdruck der Untersuchungssubstanz (p<sub>s</sub>), wie aus der Definition von p<sub>0</sub> und p<sub>1</sub> hervorgeht. Bereich 0–2 mm Hg. Bei gegebenem p<sub>0</sub> läßt sich ein gewünschtes p<sub>1</sub> entweder durch Änderung des Dampfdruckes der Untersuchungssubstanz (p<sub>T</sub>) mit Hilfe eines Temperaturbades (siehe Abb. 2 bzw. Abb. 3) einstellen, oder man benutzt dazu das regulierbare Nadelventil N<sub>2</sub>, das zwischen einem größeren Vorratsgefäß G und dem Entladungsrohr liegt (siehe Abb. 2).

Für Substanzen, die bei Zimmertemperatur einen zu geringen Dampfdruck haben, ist in der Mitte des Entladungsrohres ein Stutzen St<sup>5</sup> angebracht (siehe Abb. 2), der die Untersuchungssubstanz aufnimmt und durch ein regulierbares Temperaturbad aufgeheizt wird, so daß sich der gewünschte Dampfdruck einstellt. Gleichzeitig muß dann auch der Ofen O entsprechend geheizt werden.

6. p<sub>1</sub>/p<sub>0</sub>: Dieses Verhältnis ist ein Maß für die Elektronentemperatur in der positiven Säule (siehe weiter unten).

7. ΔT = f(i) ist die Temperaturerhöhung des Gasgemisches in der Entladung, welche durch den Entladungsstrom i hervorgerufen wird. ΔT wurde mit Hilfe eines Thermoelements, das in die Entladung eingeführt wurde, gemessen (siehe weiter unten, Abb. 2).

8. T<sub>O</sub>: Temperatur des Ofens O, der eine zusätzliche Erwärmung des Entladungsrohres bis 350 °C gestattet.

9. Entladungsstadien. — Durch die Änderung des Mischungsverhältnisses Untersuchungssubstanz:Trägergas ist es möglich, die Anregungsbedingungen in der positiven Säule zu variieren. Der Grund hierfür liegt

darin, daß sich mit dem Mischungsverhältnis auch die Elektronentemperatur ändert. Bei reinem He ist diese am höchsten und sinkt mit zunehmendem Partialdruck der Untersuchungssubstanz ab. Mit der Änderung der Anregungsbedingungen ändert sich auch das spektrale Bild<sup>6</sup>.

Bisher ist zwischen folgenden Entladungsstadien bei Entladungen mit organischen Dämpfen unterschieden worden.

Das Mischungsverhältnis Trägergas : Untersuchungssubstanz läßt sich näherungsweise durch die folgenden Überlegungen bestimmen:

Wie bereits unter 5 gesagt wurde, ist der Partialdruck der Untersuchungssubstanz p<sub>s</sub> im Entladungsraum der Differenz (p<sub>1</sub> - p<sub>0</sub>) proportional, also

$$p_s = c(p_1 - p_0), \quad (1)$$

wobei c eine noch zu bestimmende Konstante ist.

Wenn man bei einem bestimmten He-Druck p<sub>0</sub> durch Erhöhung der Badtemperatur (siehe Abb. 2) den Substanzdruck p<sub>T</sub> am Ort der Verdampfung steigert, dann erhöht sich auch das Verhältnis p<sub>1</sub>/p<sub>0</sub> und damit der Partialdruck der Substanz gegenüber dem He-Druck. Trägt man nun dieses Verhältnis in Abhängigkeit von p<sub>T</sub> auf, dann strebt es einem Sättigungswert zu, der unabhängig von p<sub>0</sub> ist und sich bei der hier vorliegenden Versuchsanordnung mit Benzol und Toluol zu 3 ergab (siehe für Benzol Abb. 3). Der Sättigungswert wird dann erreicht, wenn die Substanz das gesamte He aus der Entladungsbahn herausgedrückt hat. Eine weitere Steigerung des Gesamtdrucks bzw. des Verhältnisses p<sub>1</sub>/p<sub>0</sub> ist nun nicht mehr möglich, weil die Substanz sich in der Kühlfaile vollständig niederschlägt und eine weitere Kompression des Heliums hinter den Kühlfallen nicht mehr eintreten kann.

Im Falle der Sättigung ist der Druck der Substanz im Entladungsraum p<sub>s</sub> gleich dem Gesamtdruck, also

$$p_s = p_1. \quad (2)$$

Aus (1) und (2) ergibt sich für die Konstante

$$c = \frac{1}{1 - \frac{1}{(p_1/p_0)_{\text{Max}}}}. \quad (3)$$

<sup>5</sup> H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Z. Naturforschg. 12 a, 334 [1957]; siehe dort Abb. 1, Stutzen G.

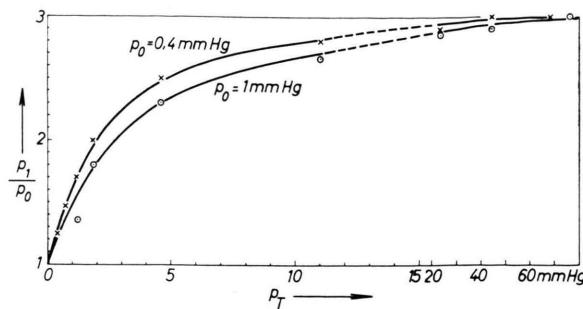


Abb. 3. Das Verhältnis  $p_1/p_0$  in Abhängigkeit vom Dampfdruck am Ort der Verdampfung  $p_T$ , gemessen bei Benzol.

Mit  $(p_1/p_0)_{\text{Max}} = 3$  erhält man für  $c$  den Wert 1,5. Nach (1) wird

$$p_S = 1,5(p_1 - p_0). \quad (4)$$

Bezeichnet man mit  $p_{\text{He}}$  den mittleren Druck des He in der Entladungsbahn bei strömender Substanz, dann ist, da der Gesamtdruck  $p_1$  im ganzen System derselbe ist,

$$p_S + p_{\text{He}} = p_1 \quad \text{oder} \quad p_{\text{He}} = p_1 - p_S. \quad (5)$$

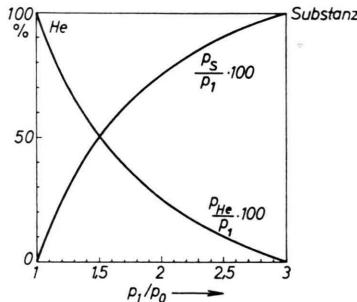


Abb. 4. Partialdruck der Substanz  $p_S$  und des Heliums  $p_{\text{He}}$  in % des Gesamtdruckes  $p_1$  in Abhängigkeit von  $p_1/p_0$ .

In Abb. 4 sind  $p_S$  und  $p_{\text{He}}$  in Prozent des Gesamtdruckes  $p_1$  in Abhängigkeit von  $p_1/p_0$  angegeben. Die Mischung und damit die Elektronentemperatur hängen also von dem Verhältnis  $p_1/p_0$  ab, während der Partialdruck der Substanz der Differenz  $(p_1 - p_0)$  proportional ist. Das in Tab. 1 definierte Zerstörungsstadium geht demnach von  $p_1/p_0 = 1$  bis etwa 1,03, während sich das Endstadium von etwa  $p_1/p_0 = 1,5$  nach größeren Werten zu erstreckt.

### Intensitäts-Strom-Kurven der Spektren der Muttermoleküle (Typ Ib)

Es liegt zunächst nahe, um neue Anhaltspunkte über die Entstehung eines Spektrums zu erhalten, seine Intensität in Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke zu untersuchen. Wenn man für die Anregung eines Spektrums in der Glimmentladung reine Elektronenstoßanregung voraussetzt, so ergibt sich für die Intensität  $I$  eines Überganges  $j \rightarrow k$ ,

der durch einen einzigen Elektronenstoß angeregt wird, folgende Beziehung<sup>6</sup>:

$$I_{j-k} = \frac{N_0 p_S}{e} \frac{i}{q} \frac{\int_0^\infty Q_{jk}(E) \cdot (2E/m)^{1/2} \cdot f(E, X/p_1) dE}{u^-(X/p_1)}, \quad (6)$$

wo  $N_0$  die Zahl der Teilchen der Untersuchungssubstanz pro  $\text{cm}^3$  beim Druck 1 mm Hg,  $p_S$  der Partialdruck der Substanz in mm Hg,  $e$  und  $m$  Ladung und Masse des Elektrons,  $i$  die Stromstärke,  $q$  der Querschnitt der Entladungsröhre,  $E$  die kinetische Energie eines Elektrons,  $Q_{jk}(E)$  die Anregungsfunktion für den Übergang  $j \rightarrow k$ ,  $f(E, X/p_1)$  die Ener-

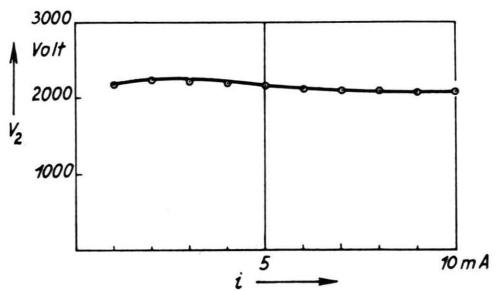


Abb. 5. Abhängigkeit der Sondenspannung  $V_2$  vom Entladungsstrom  $i$ .

gieverteilung der Elektronen bei der Feldstärke  $X$  und dem Gesamtdruck  $p_1$ , und  $u^-$  die Driftgeschwindigkeit der Elektronen in Feldrichtung sind. Wenn man bei konstantem Druck die Stromstärke  $i$  variiert, dann sollte sich nach (6) eine lineare Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke ergeben, wenn sich die Feldstärke  $X$  mit der Stromstärke nicht ändert. In Abb. 5 ist als Beispiel für Toluol im Strombereich 1–10 mA der Verlauf der Sondenspannung  $V_2$  angegeben. Daraus erhält man mit dem Sondenabstand  $l = 82 \text{ cm}$  Feldstärken  $X$ , die zwischen 27,4 und 25,6 Volt/cm liegen, d. h., die maximale Änderung von  $X$  beträgt in diesem Fall etwa 7%. Da nun in (6) der Wert des Integrals und die Driftgeschwindigkeit in gleicher Weise von  $X$  abhängen, so dürfte ihr Quotient sich in dem angegebenen Strombereich um weniger als 7% ändern. Deshalb wird man für die Intensität der Spektren, welche durch einen einzigen Elektronenstoß angeregt werden, zunächst eine näherungsweise lineare Ab-

<sup>6</sup> H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg. **12a**, 507 [1957]. — Vgl. auch: H. S. W. MASSEY u. E. H. S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Oxford at the Clarendon Press, Oxford 1952, S. 51.

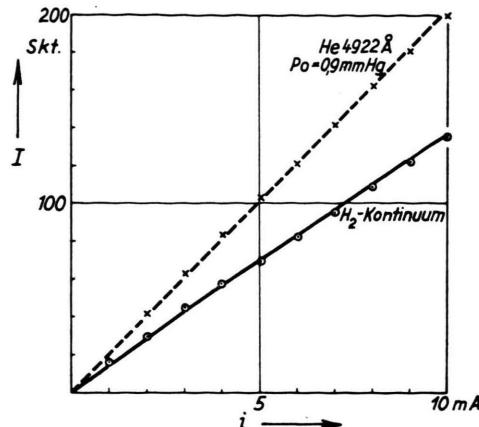


Abb. 6. Intensität des H<sub>2</sub>-Kontinuums in Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke  $i$  bei 3200 Å und der He-Linie 4922 Å.

hängigkeit vom Strom erwarten. Intensitätsmessungen am H<sub>2</sub>-Kontinuum bei  $\lambda = 3200$  Å in Abhängigkeit von der Stromstärke ergeben, wie Abb. 6 zeigt, den erwarteten Verlauf. Intensitäts-Strom-Kurven mit linearem Verlauf seien als Kurven vom Typ I a bezeichnet. Als weiteres Beispiel ist in Abb. 6 noch der Intensitätsverlauf der He-Linie  $\lambda = 4922$  Å angegeben.

Im Gegensatz zu diesem Verhalten stellt man bei komplizierteren organischen Molekülen einen anderen Intensitätsverlauf fest, der am Beispiel des Toluols erläutert werden soll. Es handelt sich bei dem beobachteten Toluol-Spektrum um das Leuchten des Muttermoleküls, das dem Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Singulett-Grundzustand entspricht. Das Spektrum besteht aus Bandengruppen bei 2603 Å und 2667 Å und weiteren diffusen Gruppen nach rot zu, die auf einem starken kontinuierlichen Untergrund liegen. Der zu diesem Übergang gehörige Untergrund hat sein Maximum bei 2860 Å. An dieser Stelle wurde die Intensität des Spektrums in Abhängigkeit von der Stromstärke bei verschiedenen Werten von  $(p_1 - p_0)$  bzw.  $V_1$ , aber bei konstantem  $p_1/p_0$ , d. h. bei konstanter Elektronentemperatur, gemessen (siehe Abb. 7). Mißt man die Intensität des gesamten Überganges, dann erhält man das gleiche Bild. Sämtliche Intensitätsmessungen wurden mit Hilfe eines Photomultipliers Typ 1P28 durchgeführt und die Registrierung mit einem Spiegelreflexgalvanometer oder einem Kompensationsschreiber vorgenommen. Die Linearität des Photomultipliers und der Verstärkeranordnung wurden geprüft, so daß die Ausschläge der registrierten Instrumente der Intensität proportional sind.

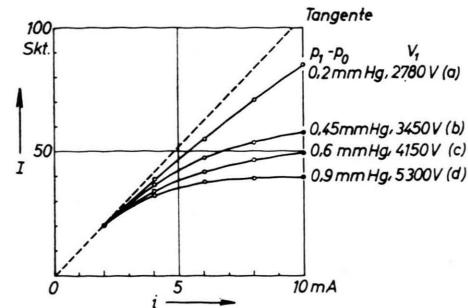


Abb. 7. Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand des Toluols. Intensität des Übergangs in Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke  $i$ . Parameter sind die Brennspannung  $V_1$  bzw.  $(p_1 - p_0)$ ,  $p_1/p_0 = 2$ . Die Intensität wurde im Maximum bei 2860 Å gemessen. Die Kurven sind bei 2 mA normiert.

Da es sich hier um die Anregung des Muttermoleküls durch einen einzigen Elektronenstoß handelt, sollte man zunächst eine lineare Abhängigkeit erwarten. Die Kurven in Abb. 7, die bei 2 mA normiert sind, zeigen dagegen einen Anstieg, der schwächer als linear ist, und zwar sind die Abweichungen um so größer, je größer  $(p_1 - p_0)$  und je größer die Brennspannung  $V_1$  ist. Intensitäts-Strom-Kurven dieser Art seien als Typ I b bezeichnet.

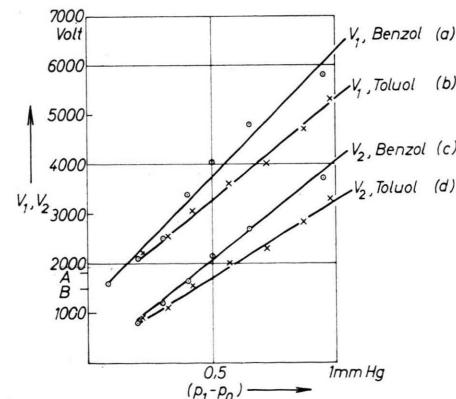


Abb. 8. Abhängigkeit der Brennspannung  $V_1$  und der Sondenspannung  $V_2$  von  $(p_1 - p_0)$  bei konstanter Stromstärke  $i$  und bei konstantem  $p_0$ . Benzol:  $i = 6$  mA,  $p_0 = 0,8$  mm Hg. Toluol:  $i = 3$  mA,  $p_0 = 0,58$  mm Hg. A und B: Brennspannung des He bei  $p_0 = 0,58$  bzw. 0,8 mm Hg.

Wie man noch aus Abb. 7 entnehmen kann, ergibt sich eine annähernd lineare Beziehung zwischen der Spannung  $V_1$  und dem Wert  $(p_1 - p_0)$ , der ja dem Partialdruck der Untersuchungssubstanz proportional ist. Weitere Messungen, die in Abb. 8 dargestellt sind, bestätigen diese Proportionalität. Wie man dort sieht, gilt diese Beziehung sowohl für die gesamte Brennspannung  $V_1$ , als auch für die Sondenspannung  $V_2$ , welche den Potentialabfall in der positiven Säule allein angibt.

Für die Abweichungen der Kurven (Typ Ib) von der Linearität sind offenbar strahlungslose Übergänge verantwortlich. Es soll im folgenden versucht werden, eine Erklärung für dieses Verhalten zu geben. Es ist aus Fluoreszenzversuchen (Anregung durch Licht) bekannt, daß das Leuchten einer Substanz mit zunehmender Temperatur abnimmt. Der

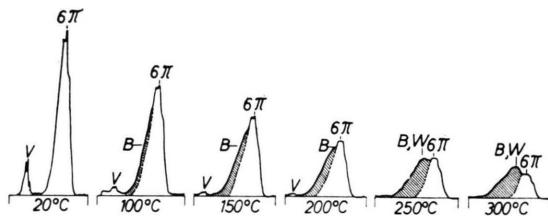


Abb. 9. Anregung der  $6\pi$ -Elektronen beim Toluol (Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand), außerdem „V“, „B“- und „W“-Spektrum. Intensitätsverlauf der Spektren bei verschiedenen Ofentemperaturen. Stromstärke  $i=5 \text{ mA}$ ,  $V_1=3200 \text{ Volt}$ ,  $p_0=1 \text{ mm Hg}$ ,  $p_1=1,3$  bis  $1,5 \text{ mm Hg}$ .

gleiche Effekt wird, wie Abb. 9 zeigt, beim Toluol auch in der Glimmentladung beobachtet. Hier ist bei konstanter Stromstärke (5 mA) und konstanter Gesamtspannung  $V_1$  (3200 V) eine Meßreihe dargestellt, bei der die Temperatur des Entladungsraumes, d. h. die Ofentemperatur ( $T_{of}$ ) schrittweise von Zimmertemperatur bis  $300^\circ\text{C}$  erhöht wurde. Die Diagramme zeigen den Intensitätsverlauf in Abhängigkeit von der Wellenlänge. Die Wellenlängenskala ist sehr zusammengedrängt und reicht von 5400 Å (linkes Ende) bis 2500 Å. Die mit  $6\pi$  bezeichnete weiße Fläche stellt den Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand der  $6\pi$ -Elektronen zum Grundzustand dar. Die Intensität des gesamten Übergangs ist bei  $300^\circ\text{C}$  etwa 5-mal kleiner als bei Zimmertemperatur. Da während der Versuchsreihe die Spannung konstant gehalten wurde und sich daher die gleiche Zahl von Teilchen im Entladungsraum befand und außerdem die Stromstärke konstant war, so kann nur die Änderung der Ofentemperatur die Ursache für die Abnahme der Intensität sein. Das gleiche Verhalten zeigt auch das Benzol (siehe Abb. 15).

Da bei Intensitäts-Strom-Messungen mit zunehmender Stromstärke die Temperatur im Entladungsraum ansteigt, so liegt es nahe, die Abweichungen der Intensität von der Linearität (Typ Ib) ebenfalls durch die Temperaturzunahme im Entladungsraum zu erklären. Wie bereits WARBURG und WOOD<sup>7</sup> gezeigt haben, ist die Stromwärme in der positiven Säule proportional dem Produkt aus Spannung und

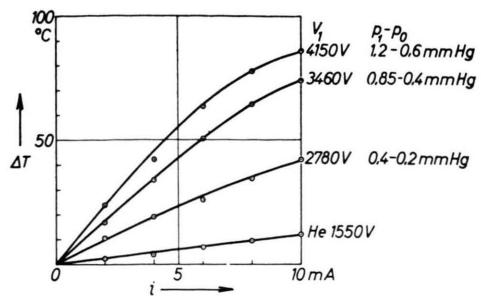


Abb. 10. Temperaturerhöhung  $\Delta T$  in der positiven Säule einer Toluolentladung in Abhängigkeit von der Stromstärke  $i$ . Parameter sind die Brennspannung  $V_1$  bzw.  $(p_1 - p_0)$ .

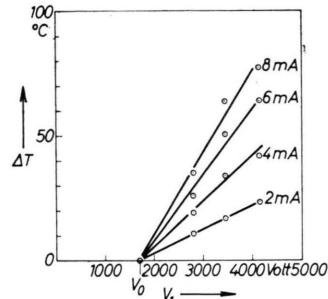


Abb. 11.  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Brennspannung  $V_1$  bei verschiedenen Stromstärken  $i$ .

Strom (bzw. elektrische Feldstärke und Strom). Um festzustellen, wie weit diese Beziehung bei dem hier benutzten Entladungssystem Gültigkeit hat, wurden mit Hilfe eines Thermoelementes Temperaturnmessungen in der positiven Säule durchgeführt. Abb. 10 zeigt bei einer Toluolentladung die Temperaturzunahme  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Stromstärke, mit der Brennspannung  $V_1$  als Parameter. Bis zu einem  $\Delta T$  von etwa  $60^\circ\text{C}$  besteht innerhalb der Fehlergrenzen eine Linearität zwischen  $\Delta T$  und  $i$ . Erst bei höherem  $\Delta T$  findet eine Abweichung statt, die wohl darauf zurückzuführen ist, daß bei höheren Temperaturen ein größerer Wärmeverlust an die Umgebung eintritt. (Besondere Vorkehrungen um diesen Wärmeverlust zu kompensieren, sind nicht getroffen worden.)

Trägt man aus den Werten der Abb. 10  $\Delta T$  in Abhängigkeit von der Spannung  $V_1$  bei konstanter Stromstärke auf, dann ergibt sich, wie Abb. 11 zeigt, ein Büschel von Geraden. Der Ausgangspunkt liegt auf der Abszisse bei  $V_0 = 1700 \text{ V}$ . Dieser Wert hängt wohl damit zusammen, daß es sich hier um eine Mischung von organischen Molekülen mit He han-

<sup>7</sup> E. WARBURG, Ann. Phys., Lpz. **54**, 265 [1895]. — R. W. WOOD, Ann. Phys., Lpz. **59**, 238 [1896].

delt. (Bei He ist, wie Abb. 10 zeigt, die Temperaturzunahme besonders klein.) Es ergibt sich also für die vorliegende Anordnung, bei nicht zu hohen Spannungen und Stromstärken,

$$\Delta T = c(V_1 - V_0) i \quad (7)$$

oder  $\Delta T = c \Delta V i$ ,

wo  $\Delta V = V_1 - V_0$  und  $c$  Konstanten sind.

Ebenso wie die zunehmende Ofentemperatur  $T_{of}$  eine Abnahme der Intensität eines Überganges zur Folge hat, bewirkt die Zunahme von  $\Delta T$  durch Strom und Spannung den gleichen Effekt, das heißt, die Abweichungen der Intensität von der Linearität nehmen mit  $\Delta T$  zu. Der relative Strahlungsverlust ist, wie ein Vergleich zeigt, bei beiden Temperaturerhöhungen ( $T_{of}$ ,  $\Delta T$ ) von der gleichen Größenordnung.

Die Abwanderung der Energie aus einem angeregten Elektronenzustand kann entweder durch Strahlung oder durch strahlunglose Prozesse vor sich gehen. Die Strahlung kann experimentell durch Intensitätsmessungen beobachtet werden. Auf den Strahlungsverlust schließt man bei den Intensitäts-Stromkurven indirekt aus der Differenz zwischen dem erwarteten linearen Verlauf (siehe Tangente in Abb. 7) und der gemessenen Intensität des Übergangs. Für strahlunglose Prozesse gibt es verschiedene Ursachen:

- a) Der intermolekulare Prozeß der Fluoreszenzlösung (*quenching, self-quenching*) setzt Zusammenstöße mit anderen Molekülen voraus.
- b) Der intramolekulare Prozeß des Übergangs eines angeregten Singulettzustandes in einen Triplettzustand.
- c) Der intramolekulare Prozeß der Dissoziation und der Prädissoziation.

Was den Fall a) anbetrifft, so ist lediglich *self-quenching* zu erwarten, da das Edelgas keine Löschkraft ausübt.

Nach STERN und VOLMER<sup>8</sup> ist

$$f_0/f = 1 + p \tau_0 z, \quad (8)$$

wo  $f_0$  die Fluoreszenzausbeute ohne Lösung,  $f$  die Fluoreszenzausbeute mit Lösung,  $p$  die Wahrscheinlichkeit der Lösung bei einem Stoß,  $\tau_0$  die ungestörte Lebensdauer des fluoreszierenden Mole-

küls und  $z$  die Stoßzahl sind. Die Lebensdauer  $\tau_0$  eines erlaubten Überganges beträgt etwa  $10^{-8}$  sec. Die Stoßzahl  $z$  ist bei 1 mm Druck etwa  $10^7/\text{sec}$ . Nimmt man den ungünstigsten Fall  $p = 1$  an, d. h., daß jeder Stoß eine Lösung mit sich bringt, so ergibt eine Stoßzunahme durch Erhöhung der Temperatur von Zimmertemperatur auf 300 °C eine Änderung von  $f/f_0$  von etwa 4%, während die beobachtete Intensitätsabnahme etwa 80% beträgt. Außerdem ist ja bekannt, daß angeregte organische Moleküle, wie Toluol und Benzol, die ein konjugiertes System von  $\pi$ -Elektronen enthalten, ein sehr kleines  $p$  besitzen, also sehr unempfindlich gegen Stoßlösungen sind. Die Konzentrationslösung (a) kann also für die beobachtete Intensitätsabnahme nicht in Frage kommen<sup>9</sup>.

Auch der Fall b) scheidet aus, denn die Übergangswahrscheinlichkeit vom angeregten Singulettzustand zum darunterliegenden Triplettzustand ist temperaturunabhängig<sup>10</sup>.

Es bleibt also nur noch der Fall c), daß der durch die Temperaturerhöhung vermehrte strahlunglose Verlust auf Prädissoziation zurückzuführen ist.

Bezeichnet man mit  $A'^*$  diejenigen Moleküle, die ihre Anregungsenergie durch Strahlung abgeben, mit  $A,*$  diejenigen, die ihre Energie strahlungslos durch Prädissoziation verlieren, dann besteht im Gleichgewichtszustand folgende Beziehung:

$$k_1 A i = k_2 A'^* + k_3 A,* , \quad (9)$$

$\downarrow \qquad \downarrow$   
 Fluoreszenz Dissoziation (Prädissoziation)

wo  $k_1 A i$  die Bildungsgeschwindigkeit für die angeregten Zustände  $A'^*$  und  $A,*$  beim Strom  $i$  ist, während  $k_2 A'^*$  die Zahl der strahlenden Moleküle pro sec und  $k_3 A,*$  die Zahl der dissoziierenden Moleküle pro sec darstellen.

Da die Zahl der angeregten Moleküle klein ist gegen die Zahl der nicht angeregten, kann die Zahl der sich im Grundzustand befindlichen Moleküle  $A$  als konstant vorausgesetzt werden. Aus Absorptionsmessungen am Benzol haben ALMASY und LAEMMEL<sup>11</sup> nachgewiesen, daß die absolute Absorptionsintensität  $\int \varepsilon dv$  bis 350 °C temperaturunabhängig ist. Da diese Temperatur bei den vorliegenden Versuchen

<sup>8</sup> O. STERN u. M. VOLMER, Phys. Z. 20, 183 [1919].

<sup>9</sup> Aus dem gleichen Grunde muß angenommen werden, daß die früher<sup>5</sup> vorgeschlagene Deutung des Strahlungsverlustes durch Energieübertragung in einem Stoßprozeß für die hier vorliegenden großen Effekte nicht in Frage kommt. Es besteht aber durchaus die Möglichkeit, daß bei andern

Molekülen solche Energieübertragungen beobachtet werden.

<sup>10</sup> Vgl. Th. FÖRSTER, Fluoreszenz org. Verbindungen, Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1951, S. 273.

<sup>11</sup> F. ALMASY u. H. LAEMMEL, Helv. Chim. Acta, Bd. 34, II, 462 [1951].

in keinem Fall überschritten wurde, so kann man  $k_1 A i$  als temperaturunabhängig annehmen. Nimmt man nun für die Zahl der dissoziierenden Moleküle eine lineare Abhängigkeit von der Temperatur als einfachste Abhängigkeit an, so erhält man

$$k_3 A^* = k_1 A i (c_1 T_0 + c_2 \Delta T'), \quad (10)$$

wo  $T_0$  die Ausgangstemperatur des Entladungsraumes ( $i=0$ ) und  $\Delta T'$  ein Temperaturzuwachs ist, der entweder durch die Steigerung der Ofentemperatur  $T_{Of}$  oder durch die Stromwärme  $\Delta T$  oder durch beide Effekte gleichzeitig bedingt ist. Der Ansatz (10) wird noch plausibler, wenn man die  $A^*$  als Moleküle mit nicht totalsymmetrischen Schwingungen ansieht. Nach SPONER und TELLER<sup>12</sup> werden diese bei höherer Temperatur angereichert und geben Anlaß zur Prädissoziation. Für die strahlungsfähigen Moleküle  $k_2 A'^*$  ergibt sich aus (9) und (10)

$$k_2 A'^* = k_1 A i [1 - (c_1 T_0 + c_2 \Delta T')]. \quad (11)$$

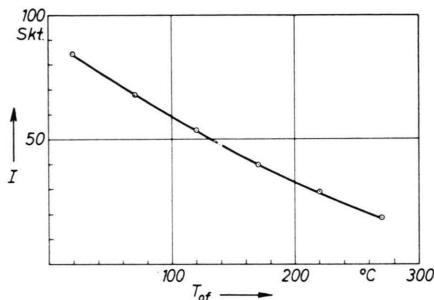


Abb. 12. Abhängigkeit der Intensität des Toluol-Spektrums (Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand) von der Ofentemperatur  $T_{Of}$  bei konstanter Stromstärke  $i=3$  mA und konstanter Brennspannung  $V_1=3400$  V. Die Intensität wurde im Maximum bei 2860 Å gemessen.

Diese Beziehung ist der Messung zugänglich. In Abb. 12 ist die Intensität des bereits erwähnten Überganges des Toluols bei konstantem  $i$  und konstanten  $A$  in Abhängigkeit von der Ofentemperatur aufgetragen.  $T_0$  ist in diesem Fall Zimmertemperatur. Gl. (11) verlangt einen linearen Abfall mit der Ofentemperatur. Diese Linearität ist nach Abb. 12 für eine Temperaturerhöhung bis  $150^\circ\text{C}$  im Rahmen der Meßgenauigkeit erfüllt. Um so mehr gilt diese Beziehung für die Intensitäts-Strom-Kurven, weil dort nur Temperaturerhöhungen, erzeugt durch die Stromwärme, unter  $100^\circ$  beobachtet werden.

Ersetzt man bei den Intensitäts-Strom-Kurven  $\Delta T'$

<sup>12</sup> H. SPONER u. E. TELLER, Rev. Mod. Physics **13**, 75 [1941]. Vgl. auch B. STEVENS, Chem. Rev. **57**, 439 [1957].

nach (7) durch  $\Delta T = c \Delta V i$  und berücksichtigt ferner, daß in einer Versuchsreihe  $A$  und  $T_0$  konstant sind, dann ergibt sich für die Intensität des Übergangs in Abhängigkeit von der Stromstärke

$$I = \alpha i - \beta \Delta V \cdot i^2, \quad (12)$$

wo  $\alpha$  und  $\beta$  Konstanten sind. Da bei einer Versuchsreihe Intensität gegen Stromstärke  $\Delta V$  praktisch konstant bleibt, so müssen die beobachteten Kurven des Typs Ib sich durch Gl. (12) darstellen lassen.

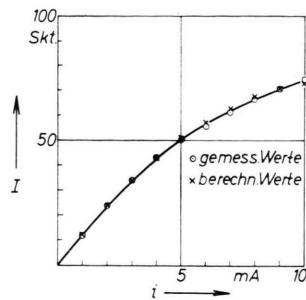


Abb. 13. Vergleich zwischen einer gemessenen und einer berechneten Intensitäts-Strom-Kurve beim Toluol.

Abb. 13 zeigt die Übereinstimmung zwischen einer berechneten und einer beim Toluol gemessenen Kurve. Gl. (12) beruht auf einigen vereinfachenden Annahmen, so daß ihre Gültigkeit nur für kleinere Stromstärken bis etwa 10 mA zu erwarten ist. Ändert man den Partialdruck der Untersuchungssubstanz ( $p_1 - p_0$ ) und damit  $\Delta V$ , und hält die Stromstärke konstant, dann wächst mit zunehmendem  $\Delta V$  das zweite Glied und die Abweichungen der Intensität von der Linearität werden größer, wie Abb. 7 zeigt.

Abschließend läßt sich aus den Untersuchungen am Toluol, die sich auf den Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand des Muttermoleküls beziehen, folgendes aussagen:

Die Intensitäts-Strom-Kurven vom Typ Ib, deren Intensität sich durch Gl. (12) darstellen läßt, röhren von einem intramolekularen Prozeß her, bei dem Strahlung und Prädissoziation konkurrierende Vorgänge sind, wobei die Prädissoziation mit steigender Temperatur zunimmt. Dabei ist bemerkenswert, daß bereits Temperaturzunahmen zwischen 50 und  $100^\circ\text{C}$  eine beachtliche Steigerung der Prädissoziation mit sich bringen. Der Kurventyp Ib ist zunächst beobachtet worden beim Übergang vom tiefsten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand bei folgenden Substanzen: Toluol, Benzol, Chlorbenzol, Dibenzyl ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ ), Diphenylmethan ( $\text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{C}_6\text{H}_5$ ).

### Spektren der Radikale

Für die Zahl der pro sec dissoziierenden Moleküle  $z = k_3 A^*$ ,<sup>13</sup> erhält man aus (10) und (7), da  $T_0$  und  $A$  in einer Versuchsreihe konstant sind,

$$z = a i + b \Delta V i^2, \quad (13)$$

wo  $a$  und  $b$  Konstanten sind.  $z$  steigt nach (13) stärker als linear an. Wenn  $a \ll b \Delta V$  ist, dann nimmt  $z$  annähernd quadratisch mit der Stromstärke zu. Wenn die Dissoziation vom ersten angeregten Singulettzustand aus stattfindet, dann befinden sich die Dissoziationsprodukte aus energetischen Gründen im allgemeinen im Grundzustand. Diese Dissoziationsprodukte entziehen sich zunächst der spektroskopischen Beobachtung in Emission. Erst wenn ihre Lebensdauer in der Entladung so groß ist, daß sie durch einen zweiten Elektronenstoß angeregt werden, können sie in Emission beobachtet werden. Wenn in (13) die Dissoziation nicht temperaturabhängig ist, so wächst  $z$  linear mit der Stromstärke. Es ergibt sich dann für die Intensität des durch einen zweiten Elektronenstoß angeregten Dissoziationsproduktes eine quadratische Abhängigkeit vom Strom. Eine solche Abhängigkeit wurde beim atomaren Chlor ( $\lambda = 4562 \text{ Å}$ ) in einer Entladung mit Chlorbenzol als Muttersubstanz gefunden.

Die Abtrennungsarbeit eines Chloratoms vom Chlorbenzolmolekül beträgt etwa 3,8 eV. Die Anregungsenergie für die Linie 4526 Å des atomaren Chlors erfordert 11,9 eV, so daß mindestens 15,7 eV benötigt würden für die Abtrennung und Anregung des Cl-Atoms in einem einzigen Prozeß. Da die Ionisierungsspannung des Chlorbenzols bei etwa 9,4 eV liegt, ist im Endstadium einer Entladung eine so große Elektronenenergie mit der notwendigen Intensität nicht mehr zu erwarten, so daß die Anregung des Cl-Atoms in einem zweiten Elektronenstoß erfolgen muß. Ebenfalls 2 Elektronenstöße sind notwendig für das Leuchten des Benzols (Übergang S' → S), das in einer Entladung mit Chlorbenzol als Muttersubstanz auftritt. Auch hier wurde eine quadratische Abhängigkeit der Intensität des Benzolspektrums von der Stromstärke gefunden.

In der positiven Säule ist nun wie bei Atomen auch bei Molekülen die Anregung höherer Energie-

zustände zu erwarten. Die Dissoziation und, wie hier gezeigt worden ist, die Prädissoziation von diesen Zuständen führt nun zu weiteren Radikalen oder atomaren Bruchstücken. Es besteht auch die Möglichkeit, daß Radikale im angeregten Zustand entstehen, während das bei den abgespaltenen Atomen wegen ihrer höheren Anregungsenergien im allgemeinen nicht der Fall sein wird. Bei einer Toluolentladung zeigt der Übergang vom ersten angeregten Zustand des Benzylradikals<sup>13</sup> zum Grundzustand („V“-Spektrum)<sup>14</sup> eine Stromabhängigkeit der Intensität vom Typ I b, d. h., das angeregte Radikal entsteht primär in einem intramolekularen Dissoziationsprozeß.

Aus energetischen Gründen muß man annehmen, daß die Entstehung des angeregten Benzylradikals von einem höher angeregten Zustand des Toluols vor sich geht. Beim Diphenylmethan und Dibenzyl, wo ebenfalls das gleiche Benzylradikalspektrum beobachtet wird, werden andere Abhängigkeiten der Intensität von der Stromstärke gefunden, und zwar wächst die Intensität beim Diphenylmethan mit  $i^2$ , während sie beim Dibenzyl mit  $i^{3/2}$  ansteigt. In diesen beiden Fällen muß es sich bei der Anregung des Benzylradikals um einen sekundären Prozeß handeln. Hierfür spricht auch die geringe Intensität des Benzylradikalspektrums beim Diphenylmethan und Dibenzyl, die, verglichen mit der Intensität des Benzylradikals aus Toluol, um mehr als den Faktor 10 geringer ist.

Betrachtet man in Gl. (13) den Fall, wo das lineare gegen das quadratische Glied zu vernachlässigen ist, dann sollte die Intensität eines in einem einzigen intramolekularen Prozeß entstehenden Radikalspektrums quadratisch mit der Stromstärke zunehmen (Kurventyp II).

Bei zwei Spektren konnte bisher eine quadratische Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke festgestellt werden, und zwar beim „W“-Spektrum<sup>4</sup> (siehe Abb. 14 und 15) und „B“-Spektrum<sup>4, 14</sup>. Die quadratische Abhängigkeit allein ist noch kein eindeutiger Beweis für einen intramolekularen Prozeß. Diese läßt sich nämlich noch anders deuten: Wenn durch Elektronenstoß am Muttermolekül sich intramolekular ein neues stabiles Molekül bildet, so kann

<sup>13</sup> Wie Herr G. PORTER freundlicherweise brieflich mitteilte, ist es ihm und Miss STRACHAN gelungen, diesen Übergang auch in Absorption mittels Photolyse nachzuweisen. Er hat ihn ebenfalls als 1. Anregungszustand des Benzylradikals gedeutet. Damit ist zum ersten Mal eine gesicherte Verbindung hergestellt worden zwischen dem Radikalspektrum

eines vielatomigen Moleküls, das in der Glimmentladung in Emission beobachtet wurde, und einem Absorptionspektrum eines durch Photolyse erzeugten Radikals. — Ann. b. d. K o r.: Inzwischen erschienen Spectrochim. Acta 12, 299 [1958].

<sup>14</sup> H. SCHÜLER u. A. MICHEL, Z. Naturforschg. 10 a, 459 [1955].

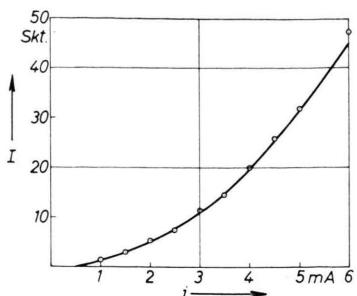


Abb. 14. Abhängigkeit der Intensität des „W“-Spektrums bei Benzol von der Entladungsstromstärke,  $p_0 = 1 \text{ mm Hg}$ ,  $p_1 = 1,5 \text{ mm Hg}$ , Ofentemperatur  $250^\circ \text{C}$ . Gemessen im Maximum bei  $3800 \text{ \AA}$ .

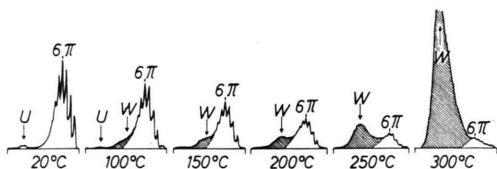


Abb. 15. Anregung der  $6\pi$ -Elektronen beim Benzol (Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand), außerdem „U“- und „W“-Spektrum. Intensitätsverlauf der Spektren bei verschiedenen Ofentemperaturen.

Stromstärke  $i = 3 \text{ mA}$ ,  $V_1 = 2000 \text{ V}$ ,  $p_0 = 1,5 \text{ mm Hg}$ ,  $p_1 = 1,7$  bis  $1,8 \text{ mm Hg}$ .

diese stabile Substanz durch einen weiteren Elektronenstoß angeregt werden; die Intensität des dabei emittierten Spektrums müßte dann quadratisch von der Stromstärke abhängen. Es sind Versuche im Gange, um zwischen diesen beiden Möglichkeiten zu unterscheiden. Im letzteren Falle müßte nämlich das neu entstandene Molekül sich durch Absorption während der Entladung nachweisen lassen.

## Diskussion

Um die spektroskopischen Beobachtungen an organischen Substanzen in der Glimmentladung deuten zu können, werden zunächst einige Eigenschaften des hier benutzten Entladungssystems untersucht.

Intensitätsmessungen in Abhängigkeit von der Entladungsstromstärke ergaben bei Spektren einiger aromatischer Verbindungen charakteristische Kurventypen. Der einfachste Fall, daß die Intensität eines Spektrums linear mit der Stromstärke anwächst (Typ I a), wie er hier beim  $H_2$ -Kontinuum gefunden wurde, tritt bei den untersuchten Substanzen nicht auf. Es wurde vielmehr für die Spektren aller Muttermoleküle (Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand) eine Abhängigkeit von der Form  $c_1 i - c_2 i^2$  (Typ I b)

gefunden. Das quadratische Glied konnte in diesen Fällen als Strahlungsverlust gedeutet werden, der durch die vom Strom erzeugte Temperatur bedingt ist und einen intramolekularen Prädissoziationsprozeß darstellt. Auch bei zusätzlicher Erwärmung von außen wird dieser Strahlungsverlust beobachtet.

Aus der Tatsache, daß das Benzylradikalspektrum in einer Toluolentladung ebenfalls den Kurventyp I b aufweist, ist folgendes zu entnehmen: Es existiert ein höher angeregter Zustand des Toluols, aus dem heraus das Toluol in ein angeregtes Benzylradikal und ein H-Atom zerfällt.

Die durch Absorption nachgewiesenen, höher angeregten Zustände entziehen sich in Emission der direkten Beobachtung, da von ihnen aus keine Übergänge gefunden werden. Durch die vorliegenden Untersuchungen ist es möglich, auch in Emission etwas über die höher angeregten Zustände auszusagen. Man kann bisher in bestimmten Fällen angeben, welche Bruchstücke bei der Prädissoziation von ihnen aus entstehen, und damit die Kenntnis über den Zerfallsmechanismus bei organischen Molekülen erweitern. Vergleicht man die Beobachtungen an Diphenylmethan und Dibenzyl in der Glimmentladung mit den Beobachtungen von NORMAN und PORTER<sup>15</sup> mit Hilfe der Photolyse in festen Lösungen, so zeigen sich spezifische Unterschiede. Während in der Glimmentladung bei beiden Substanzen das Spektrum des Benzylradikals auftritt, werden von NORMAN und PORTER keine Anzeichen des Benzylradikals beobachtet. Dagegen finden sie zwei verschiedene Absorptionsspektren, die sehr plausibel gedeutet werden als Radikalspektren, deren Träger dadurch entstanden ist, daß von den  $CH_2$ -Gruppen zwischen den Phenylgruppen ein H-Atom abgespalten wird. Es wird von ihnen darauf hingewiesen, daß in festen Lösungen zwar ein H-Atom abgetrennt werden kann, jedoch die Trennung größerer Bruchstücke weniger wahrscheinlich ist. Es ist also plausibel, daß in der Gasphase, wo die Moleküle und die Bruchstücke frei beweglich sind, die Benzylradikale in der Glimmentladung beobachtet werden. Damit stimmt auch überein, daß PORTER und WRIGHT<sup>16</sup> mit Hilfe der Photolyse in der Gasphase beim Diphenylmethan ebenfalls das Benzylradikal nachweisen konnten. Die Beobachtungsbereiche der

<sup>15</sup> I. NORMAN u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. **230**, 399 [1955].

<sup>16</sup> G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1469 [1955].

Photolyse und der Glimmentladung lassen sich etwa in folgender Weise gegeneinander abgrenzen. Die Photolyse, die nach dem augenblicklichen Stand mit Licht von Wellenlängen bis etwa 2000 Å herunter arbeitet, weist die Entstehung von Radikalen aus Anregungszuständen nach, deren Energie unter 6,2 Volt liegt. Dabei entstehen nicht angeregte Radikale.

Die Glimmentladung gibt unter anderem Einblick:

- a) In die Entstehung von angeregten Radikalen aus höher angeregten Zuständen von Muttermolekülen (intensives Spektrum).

- b) In die Entstehung von nicht angeregten Radikalen, die erst durch einen zweiten Elektronenstoß angeregt werden. (Diese Spektren haben geringe Intensität.)
- c) In die Entstehung von neuen stabilen Molekülen, die in einem intramolekularen Prozeß gebildet werden.

Die Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

## Zur Bildung von Molekülionen in stationären Edelgasentladungen

Von M. PAHL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforsch. 14 a, 239—246 [1959]; eingegangen am 16. Oktober 1958)

Im Anschluß an kürzlich beschriebene massenspektrometrische Messungen von Ionen-Effusionsströmen aus der stationären positiven Niederdruck-Säule in He und Ne werden nach gleicher Methode gewonnene neue Resultate beim Argon mitgeteilt. Während beim He und Ne die gemessenen Effusionsströme der Atomionen  $X^+$  im wesentlichen den Erwartungen der SCHOTTKYSCHEN Theorie der ambipolaren Diffusion entsprechen, werden beim A kleinere Werte gefunden. Die Bildungsrate  $X_2^+/X^+$  in Abhängigkeit vom Druck ist in He und Ne annähernd gleich, in A ist sie erheblich größer. Aus den Meßergebnissen geht hervor, daß in der stationären positiven Säule ( $p \leq 5$  Torr) die Bildung der Molekülionen  $X_2^+$  vorwiegend nach dem von HORNBECK und MOLNAR bei niedrigeren Drucken gefundenen Prozeß  $X^+ + X \rightarrow X_2^+ + e^-$  stattfindet.

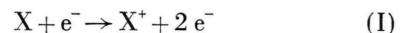
Vor kurzem haben wir über Messungen der Effusionsstromraten  $i(He_2^+)/i(He^+)$  und  $i(Ne_2^+)/i(Ne^+)$  aus der stationären positiven Niederdrucksäule in reinem He bzw. Ne berichtet<sup>1</sup>. Die Ionen effundieren aus dem Plasma durch eine kleine Öffnung ( $\phi = 45 \mu$ ) in der Wand des Entladungsrohres ( $\phi = 0,7$  cm) und werden anschließend in einem  $60^\circ$ -Massenspektrometer analysiert. Die verwendete Apparatur und die Meßmethodik sind zuvor eingehend beschrieben worden<sup>2,3</sup>. In dieser Arbeit werden neue Meßergebnisse an Argon mitgeteilt und die insgesamt nach gleicher Methode gewonnenen Einzel-Resultate an He, Ne und A dargestellt und diskutiert.

### 1. Abhängigkeit der $X^+$ -Ströme vom Gasdruck

Die gemessenen Atomionenströme  $i(X^+)$  hängen vom Gasdruck  $p$  und Entladungsstrom  $I$  in einer Weise ab, die im wesentlichen den Folgerungen aus der SCHOTTKYSCHEN Theorie der ambipolaren Diffusion entspricht<sup>4,5</sup>. Mit wachsendem  $p$  und  $I = \text{const}$

nehmen in allen 3 Edelgasen die  $i(X^+)$  ab, mit steigendem  $I$  und  $p = \text{const}$  nehmen sie annähernd linear zu. Abb. 1 zeigt für  $I = 3$  mA die in mehreren unabhängigen Reihen gemessene Druckabhängigkeit von  $i(X^+)$  in He, Ne und A.  $i(X^+)$  bedeutet den im Massenspektrometer gemessenen Auffängerstrom.

Für einen Vergleich von Experiment und Theorie wird angenommen, daß die  $X^+$ -Ionen nur durch direkten Elektronenstoß entstehen gemäß der Reaktion



und daß keine Volumenverluste der  $X^+$  stattfinden. Dann gilt die Beziehung

$$K^+[X] [e^-] = \gamma i(X^+) \quad (1)$$

( $K^+$ : Geschwindigkeitskoeffizient, [...] : Dichte in  $\text{cm}^{-3}$ ).

Hierin bedeutet  $K^+[X] = \eta$  die im Mittel von einem Elektron pro sec erzeugten Ionenpaare. Der Faktor  $\gamma$  dient der Umrechnung von  $i(X^+)$  in Amp auf Teilchen/ $\text{cm}^3 \text{ sec}$ . Unser Rohrradius beträgt  $R = 0,35$  cm, der Radius der Effusionsdüse

<sup>1</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. 13 a, 753 [1958].

<sup>2</sup> U. WEIMER, Dissertation, Universität Tübingen 1957.

<sup>3</sup> M. PAHL u. U. WEIMER, Z. Naturforsch. 13 a, 745 [1958].

<sup>4</sup> M. PAHL, Z. Naturforsch. 12 a, 632 [1957].

<sup>5</sup> U. WEIMER, Z. Naturforsch. 13 a, 278 [1958].