

gesetzt wird.  $f_q(\nu)$  bzw.  $\tau_e$  bedeutet nach wie vor die dem Stoffe (A) zuzuordnende Fluoreszenzquantenverteilung bzw. Abklingzeit. Es kann ebenfalls auf Grund der klassischen quantentheoretischen Methode des § 1 hergeleitet werden<sup>15</sup>, daß, falls  $\eta^*(\nu)$  die Wahrscheinlichkeit dafür bedeutet, daß ein Molekül B beim Absorbieren eines Quants der Frequenz  $\nu$  in den angeregten Elektronenzustand gelangt<sup>5</sup>,

$$W_{\text{akt}}^{\text{AB}}(r) = 64 \pi^5 r^6 \tau_e c_{\text{MB}} n^4 L \cdot 10^{-3} \int_0^\infty k_B(\nu) \eta^*(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4} \quad (7)$$

die Häufigkeit der mit der Elektronenanregung des Moleküls B verbundenen, d. h. *aktiven* Energieübergabeakte  $A \rightarrow B$  angibt. Die Häufigkeit  $W_{\text{inakt}}^{\text{AB}}(r)$  der *inaktiven* Übergangsakte, bei denen das Molekül B zwar ein Energiequantum von A übernimmt, wodurch aber nur die Schwingungsenergie von B gesteigert wird, ist aus

$$W^{\text{AB}}(r) - W_{\text{akt}}^{\text{AB}}(r) = W_{\text{inakt}}^{\text{AB}}(r) \quad (8)$$

<sup>15</sup> Von der einfachen Herleitung sei hier abgesehen.

zu erhalten [bezüglich  $W^{\text{AB}}(r)$  s. Gl. (4)]. Bei Lösungen, die nur einen lumineszierenden Stoff enthalten (die Struktur von A stimmt mit der von B überein!), wird also die Häufigkeit der eine *Konzentrationsdepolarisation* hervorrufenden aktiven Übergabeakte durch

$$W_{\text{akt}}^{\text{AB}}(r) = 64 \pi^5 r^6 \tau_e c_{\text{M}} n^4 L \cdot 10^{-3} \int_0^\infty k(\nu) \eta^*(\nu) f_q(\nu) \frac{d\nu}{\nu^4}, \quad (9)$$

und diejenige der eine *Konzentrationslöschung* hervorbringenden inaktiven Akte wiederum durch die mit Gl. (9) zu berechnende Differenz (8) gegeben. Mit Anwendung dieser Häufigkeiten können bezüglich des Polarisationsgrades bzw. der Ausbeute der Lösung statistische Überlegungen durchgeführt werden, die aber den Rahmen dieser Arbeit überschreiten würden.

Auch an dieser Stelle möchte der Verfasser Herrn Prof. Dr. A. BUDÓ für die wertvollen Diskussionen und Ratschläge seinen besten Dank aussprechen.

## Beobachtungen von Elementarprozessen an angeregten Molekülen

(Beispiel: Cyclohexan)

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

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

(Z. Naturforschg. 17 a, 670—675 [1962]; eingegangen am 30. Mai 1962)

A method is described which allows to observe only primary processes by elimination of secondary and higher processes. The products formed by dissociation of excited cyclohexane molecules are explained by *intramolecular elementary processes*. Two reaction schemes are discussed for the formation of the observed  $C_2$ ,  $C_3$ , and  $C_4$ -hydrocarbons, which follow from the  $C_3 : C_3$ - and  $C_4 : C_2$ -cleavage. The experimental results establish these two reaction schemes quantitatively.

The processes for the stabilization of the formed biradicals during cleavage of the cyclohexane ring are of equal probability as it is following from the discussed reaction schemes.

Zahlreiche neuere Arbeiten beschäftigen sich mit dem Einfluß energiereicher  $\alpha$ -,  $\beta$ -,  $\gamma$ - und RÖNTGEN-Strahlen auf organische Moleküle (Cyclohexan<sup>1-3</sup>). Die dabei entstehenden Reaktionsprodukte werden über Ionen-Molekül-Reaktionen oder über Reaktionen angeregter neutraler Moleküle zu erklären versucht. Zu einer richtigen Beurteilung dieser

vielseitigen Resultate wird man unseres Erachtens erst dann kommen, wenn man die Elementarprozesse kennt, die an angeregten isolierten Molekülen auftreten. Wegen der bei festen Körpern und Flüssigkeiten bestehenden Wechselwirkung benachbarter Moleküle wird die Deutung bei Untersuchungen in diesen beiden Aggregatzuständen besonders schwie-

<sup>1</sup> J. M. RAMARAGHYA u. G. R. FREEMAN, J. Chem. Phys. **34**, 1726 [1961] (mit weiteren 25 Zitaten).

<sup>2</sup> G. R. FREEMAN, J. Chem. Phys. **33**, 71 [1960].

<sup>3</sup> H. A. DEWHURST, J. Chem. Phys. **24**, 1254 [1956].



rig. In einigen Arbeiten wurden aus diesem Grunde Untersuchungen in der Gasphase durchgeführt<sup>1, 4, 5</sup>. Aber auch der Deutung dieser Resultate stehen noch prinzipielle Schwierigkeiten entgegen; denn wie bei allen radiolytischen Untersuchungen wurden auch hier die zu untersuchenden Substanzen in einem abgeschlossenen Reaktionsgefäß eine längere Zeit (Stunden bis zu einigen Wochen) der energiereichen Strahlung ausgesetzt. Im Endeffekt beobachtet man dann eine nicht zu analysierende Überlagerung von Primär-, Sekundär- und Folgeprozessen. Man muß deshalb eine Anordnung benutzen, die unter Ausschaltung aller Folgeprozesse nur die Primärprozesse an isolierten Molekülen zu beobachten gestattet. Realisieren läßt sich diese Bedingung mit einer Entladungsröhre, die bereits für die verschiedensten Beobachtungen an organischen Molekülen benutzt worden ist<sup>6-11</sup>.

Zum Verständnis der nachfolgenden Untersuchungen an Cyclohexan ist in Abb. 1 die Entladungsröhre in der benutzten Form wiedergegeben. Sie ist

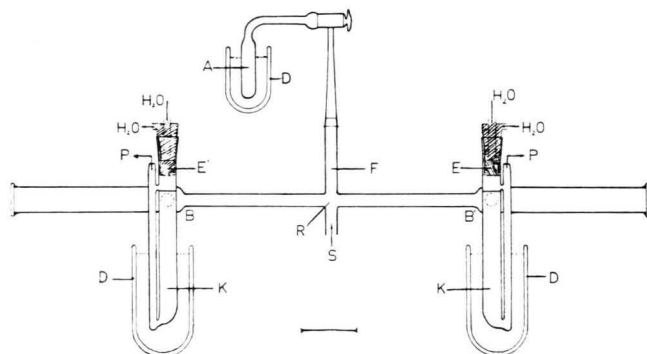


Abb. 1. Schematische Darstellung des benutzten Entladungsröhres mit dem Reaktionsraum R in der positiven Säule.  
Die im Text erwähnte Dunkeltonung des Entladungsweges hat sich reproduktionstechnisch nicht wiedergeben lassen.

aus Quarz hergestellt, um reine Versuchsbedingungen zu haben. Die zwischen den beiden Elektroden E und E' verlaufende Glimmentladung ist durch Dunkeltonung in der Abbildung angedeutet. Die Ent-

ladung wird von einem Transformator ( $U = 12 \text{ kV}$ ,  $i_{\text{max}} = 50 \text{ mA}$ ) betrieben. Wie bereits in früheren Arbeiten eingehend beschrieben worden ist, wird die Röhre zunächst mit einem Edelgas (z. B. He) von  $\sim 0,6 \text{ mm Hg}$  Druck gefüllt. Durch S wird dann die Untersuchungssubstanz zugeführt. Ihr Dampfdruck wird durch ein konstantes Temperaturbad auf etwa  $2 \text{ mm Hg}$  gehalten. Durch diesen höheren Dampfdruck der – wie nachfolgend gezeigt wird – „strömenden“ Substanz wird das Edelgas aus dem eigentlichen Beobachtungsraum BB' herausgedrückt. In den in flüssige Luft getauchten Kühlfallen K und K' kondensiert sich die Untersuchungssubstanz, so daß aus dem Vorratsgefäß ständig neue Moleküle in den Entladungsraum nachströmen. Die Entladung wird dann von den Kühlfallen bis zu den Elektroden nur noch von dem zusammengedrückten Edelgas aufrechterhalten. Hierdurch wird vermieden, daß die Moleküle der Untersuchungssubstanz an die Elektroden gelangen und dort durch energiereichere Elektronen vollständig zerstört werden. Durch diese Anordnung wird erreicht, daß im Beobachtungsraum BB' die zu untersuchenden Moleküle nur durch die langsamen Elektronen angeregt werden können, die für die positive Säule einer Glimmentladung charakteristisch sind. Wegen der geringen Ionenkonzentration in der positiven Säule können die Ionen-Molekül-Reaktionen vernachlässigt werden. Dadurch wird auch die Deutung der Versuchsergebnisse wesentlich vereinfacht.

Die Möglichkeit der Beobachtung von Elementarprozessen an angeregten neutralen Molekülen setzt nun voraus, daß die zu untersuchenden Moleküle während ihres Aufenthaltes im Reaktionsraum nur *einmal* angeregt werden.

Erfüllt wird diese Bedingung durch eine möglichst kurze Aufenthaltsdauer der Moleküle in der Glimmentladung. Zu diesem Zweck wurde gegenüber dem Einlaßstutzen S der Untersuchungssubstanz (Cyclohexan) ein zweiter Stutzen F angebracht, der einen Teil der in den Reaktionsraum R gelangten Moleküle sowie deren Reaktionsprodukte durch die Kühlfalle A abzusaugen gestattet. Die Größe des Reaktionsraumes beträgt  $\sim 1,5 \text{ cm}^3$  und hat in Entladungsrichtung eine Länge von etwa  $1 \text{ cm}$ . Der

<sup>4</sup> V. P. HENRI, C. R. MAXWELL, W. C. WHITE u. D. C. PETERSON, J. Phys. Chem. **56**, 1953 [1956].

<sup>5</sup> S. ARAI, S. SATO u. S. SHIDA, J. Chem. Phys. **33**, 1277 [1960].

<sup>6</sup> H. SCHÜLER u. A. WOELDIKE, Phys. Z. **42**, 390 [1941].

<sup>7</sup> H. SCHÜLER, Spectrochim. Acta **4**, 85 [1950].

<sup>8</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Spectrochim. Acta **6**, 288 [1954].

<sup>9</sup> H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Spectrochim. Acta **15**, 981 [1959].

<sup>10</sup> H. SCHÜLER, K. PRCHAL u. E. KLOPPENBURG, Z. Naturforschg. **15a**, 308 [1960].

<sup>11</sup> H. SCHÜLER u. E. LUTZ, Z. Naturforschg. **16a**, 57 [1961].

Potentialabfall auf dieser Strecke beträgt bei den vorliegenden Versuchen zwischen 20 und 40 Volt/cm. Bei den benutzten Stromstärken von  $i = 0,3 - 2,1$  mA ergeben sich Energien von  $(0,6 - 8,25) \cdot 10^{-2}$  Watt im Reaktionsraum. Da im Entladungsraum etwa 2 mm Hg Druck herrschen und pro Stunde  $\sim 4,5$  cm<sup>3</sup> des flüssigen Cyclohexans verdampft werden, ergibt sich bei der Größe des Reaktionsraumes von 1,5 cm<sup>3</sup> für das einzelne Molekül eine maximale Aufenthaltsdauer im Reaktionsraum von etwa 1/60 sec. Unter der ungünstigen Annahme, daß die Energie der positiven Säule nur als Energiequanten der ersten Anregung des Cyclohexans ( $\sim 6,52$  eV) in Rechnung gesetzt wird, kann entsprechend den benutzten Energien von  $(8,25 - 0,6) \cdot 10^{-2}$  Watt ungefähr jedes 40. bis 600. Molekül nur einmal angeregt werden. Durch zweimalige Anregung im Reaktionsraum hervorgerufene Sekundärprozesse können bei  $8,25 \cdot 10^{-2}$  Watt nur 2,5% und bei  $0,6 \cdot 10^{-2}$  Watt nur 1,7‰ der Primärprozesse betragen. Diese Größen liegen aber innerhalb der Fehlergrenze, mit der man bei der Entladung und bei der anschließenden quantitativen Bestimmung der Reaktionsprodukte rechnen muß.

Somit ermöglicht diese Anordnung eine Beobachtung von reinen Primärreaktionen an angeregten Molekülen, aus denen die ihnen zugrunde liegenden Elementarprozesse ermittelt werden können.

### Resultate

Bei der Glimmentladung von Cyclohexan haben wir gasförmige und flüssige Reaktionsprodukte ( $C_1 - C_{12}$ -Kohlenwasserstoffe) beobachtet. Quantitativ untersucht wurden die  $C_2$ -,  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe. Hierzu bedienten wir uns der gaschromatographischen Analyse unter Benutzung der Silicagel-, der Benzyläther- und der Hexadekan-

$C_2$	$C_3$	$C_4$
Äthan Äthylen Acetylen	Propan Propylen Allen Cyclopropylen Cyclopropan (in Spuren) Propin (in Spuren?)	Butan Isobutan Buten-1 Isobuten  trans-Buten-2  cis-Buten-2 Butadien Vinylacetylen (in Spuren)

Tab. 1.

Kolonnen. Tab. 1 enthält die ermittelten  $C_2$ -,  $C_3$ - und  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe.

### $C_3 : C_3$ -Trennung

Um von der Energie der Entladung unabhängige Resultate zu erhalten, wurden die Reaktionsprodukte bei verschiedenen Energien ermittelt. In Abb. 2 sind

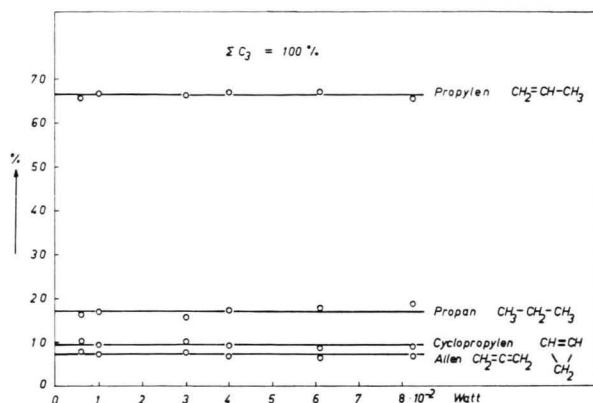


Abb. 2. Die bei der Dissoziation des angeregten Cyclohexans entstandenen  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe als Funktion der Energie im Reaktionsraum dargestellt;  $\Sigma C_3 = 100\%$  gesetzt.

die Befunde für die  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe wiedergegeben. Es zeigt sich, daß in dem benutzten Energiebereich die Ausbeute für eine Substanz unabhängig von der Wattzahl ist, wenn jeweils die Konzentration der  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe gleich 100% gesetzt wird. Durch Extrapolation auf die Energie = 0 Watt ergeben sich folgende Werte:

Propylen	66,4%
Propan	17,1%
Cyclopropylen	9,4%
Allen	7,1%

Da wir nur mit Primärprozessen zu rechnen brauchen, müssen diese  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe durch eine Aufspaltung des Cyclohexanringes in zwei  $C_3$ -Bruchstücke entstehen.

In Abb. 3 a ist gezeigt, daß bei einer reinen  $C_3 : C_3$ -Trennung zwei gleiche Biradikale entstehen, die sich innermolekular zu Propylen stabilisieren können. Es entstehen also bei einem Elementarprozeß zwei Propylen-Moleküle. Um die Entstehung von Propan ebenfalls durch einen Primärprozeß erklären zu können, muß man fordern, daß auch über die Trennstelle hinweg eine H-Wanderung erfolgt. Wie Abb. 3 c zeigt, entsteht dann neben Propan noch ein Radikal mit 4 freien Valenzelektronen, das sich durch Isomerisierung zu Allen, Propin und durch

Ringschluß zu Cyclopropylen stabilisieren kann. Da Propin nur in Spuren beobachtet wurde, braucht diese Art der Stabilisierung für die weitere Untersuchung nicht in Betracht gezogen zu werden.

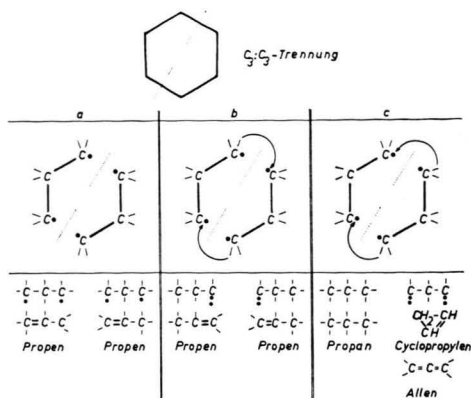


Abb. 3. Reaktionsschema der  $C_3 : C_3$ -Trennung zur Erklärung der beobachteten  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe. Im Text statt Propen die Bezeichnung Propylen gebraucht. In Spalte a links ist bei der Strukturformel Einfach- und Doppelbindung zu vertauschen.

Somit muß erwartet werden, daß die Ausbeute von Cyclopropylen + Allen gleich der des Propans ist. Die Möglichkeit der H-Wanderung über die Trennstelle hinweg läßt schließlich noch die Entstehung von zwei Biradikalen nach Abb. 3 b zu, die sich zu Propylen-Molekülen stabilisieren. Die Prozesse a, b und c stellen unter Einbeziehung der H-Wanderung alle Möglichkeiten dar, die aus angeregtem Cyclohexan durch einen Primärprozeß  $C_3$ -Kohlenwasserstoffe liefern. Nimmt man an, daß alle 3 Prozesse mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftreten, also gleiches Gewicht haben, dann ergibt sich folgendes Bild:

In der Gesamtheit der  $C_3 : C_3$ -Trennung müssen sich 4 Propylen, 1 Propan und 1 Cyclopropylen + 1 Allen = 1 Propan bilden, d. h. bezogen auf  $\Sigma C_3 = 100\%$  sollte gelten: Propylen = 66,6%, Propan = 16,6% und Cyclopropylen + Allen = 16,6%.

Ein Vergleich dieser Werte mit den experimentell ermittelten Daten (Tab. 2) zeigt eine gute Übereinstimmung und stellt somit eine Bestätigung dar für

	exp.	Theor.
Propylen	66,4%	66,6%
Propan	17,1%	16,6%
Cyclopropylen	9,4%	16,5%
Allen	7,1%	

Tab. 2.

das in Abb. 3 diskutierte Reaktionsschema und für die Annahme, daß die Prozesse a, b und c das gleiche Gewicht haben.

Zu bemerken ist noch, daß das Radikal des Prozesses 3 c sich nicht zu gleichen Teilen zu Cyclopropylen und Allen stabilisiert, sondern die beiden Verbindungen bilden ein Verhältnis von

$$\frac{\text{Cyclopropylen}}{\text{Allen}} = 1,32.$$

#### $C_4 : C_2$ -Trennung

Das Auftreten von  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen als Reaktionsprodukte von Primärprozessen am angeregten Cyclohexan verlangt eine  $C_4 : C_2$ -Trennung. Analog zu den  $C_3$ -Kohlenwasserstoffen sind in Abb. 4

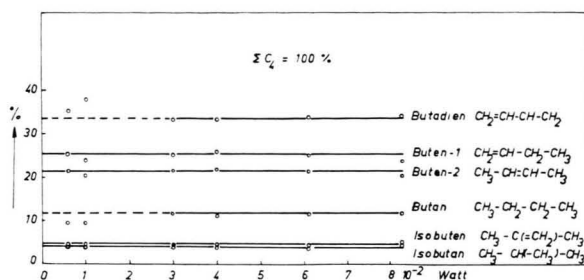


Abb. 4. Die bei der Dissoziation des angeregten Cyclohexans entstandenen  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe als Funktion der Energie im Reaktionsraum dargestellt;  $\Sigma C_4 = 100\%$  gesetzt. Hinter Butadien muß stehen  $CH_2 = CH - CH = CH_2$ .

die beobachteten  $C_4$ -Reaktionsprodukte in Abhängigkeit von der Energie im Reaktionsraum dargestellt. Auch hier wurde  $\Sigma C_4 = 100\%$  gesetzt. Wenn man von geringen Abweichungen bei Energien  $\leq 1 \cdot 10^{-2}$  Watt absieht (Abweichungen sind entladungsbedingt; siehe Schlußbetrachtung), dann findet man auch hier, daß der prozentuale Anteil der verschiedenen  $C_4$ -Moleküle untereinander in dem untersuchten Energiebereich konstant ist. Die auf die Energie Null extrapolierten Werte sind in Tab. 3 wiedergegeben.

Legt man zur Deutung der beobachteten  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe ein zu Abb. 3 analoges Reaktionsschema

a) Buten-2 trans 14,2%	} 25,7%	d) Butan 11,7%	} 15,7%
cis 7,1%		Isobutan 4,0%	
Isobuten 4,4%			
b) Buten-1	25,2%	c) Butadien	33,5%
a + b	50,9%	c + d	49,2%

Tab. 3.

zugrunde, so ergeben sich folgende Möglichkeiten für die Bildung von  $C_4$ -Molekülen durch Primärreaktionen aus angeregtem Cyclohexan (Abb. 5).

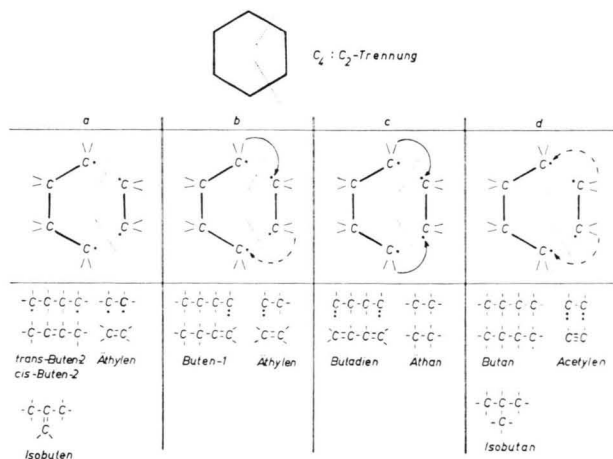


Abb. 5. Reaktionsschema der  $C_4 : C_2$ -Trennung zur Erklärung der beobachteten  $C_4$ - und  $C_2$ -Kohlenwasserstoffe.

Wegen der unsymmetrischen Trennung haben wir zwischen 4 Prozessen a – d zu unterscheiden. Bei a handelt es sich um eine reine  $C_4 : C_2$ -Trennung, während bei b zusätzlich noch eine zyklische H-Wanderung über die Trennstelle hinweg dazukommt. Bei c wandern 2 H-Atome aus dem  $C_4$ -Bruchstück in das  $C_2$ -Bruchstück, während bei d eine umgekehrte Wanderung von zwei H-Atomen in das  $C_4$ -Radikal stattfindet.

Die bei diesen Prozessen entstehenden  $C_4$ -Radikale stabilisieren sich durch Isomerisierung zu den folgenden  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen:

- trans-Buten-2, cis-Buten-2, Isobuten,
- Buten-1,
- Butadien,
- Butan, Isobutan.

Das energieabhängige Verhalten von Isobutan und Isobuten stimmt nur mit dem der  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe überein (siehe Abb. 4), deshalb müssen die beiden Isoverbindungen ebenfalls aus der  $C_4 : C_2$ -Trennung hervorgehen. Isobutan kann nur über den Prozeß 5 d entstehen. Isobuten ordnen wir dem Prozeß 5 a zu, weil hier das entstehende  $C_4$ -Radikal noch eine für die Isobutenbildung notwendige Restenergie aus dem Dissoziationsprozeß besitzt, die in 5 b zur H-Wanderung verbraucht wird.

Wenn man analog zu der  $C_3 : C_3$ -Trennung auch hier für jeden Prozeß die gleiche Wahrscheinlichkeit

annimmt, so müssen mit  $\Sigma C_4 = 100\%$  die Prozesse a, b, c und d jeweils 25% betragen. Experimentell (siehe Tab. 3) folgt für:

$$\begin{aligned} \text{a)} \quad & 21,3\% + 4,4\% = 25,7\% \\ \text{b)} \quad & = 25,2\% \end{aligned}$$

Da innerhalb der Fehlergrenzen  $a = b$  ist und für  $a + b = 50,9\%$  (theor. 50%) folgt, ergibt sich als wichtiger Befund, daß  $a + b = c + d$  ist, somit bestätigt sich auch bei der  $C_4 : C_2$ -Trennung wie bei der  $C_3 : C_3$ -Trennung die Gleichwahrscheinlichkeit der einzelnen Prozesse.  $c + d$  ergibt zwar experimentell 49,2%, aber es ist nicht  $c = d$ , sondern es ist

$$\frac{\text{Butadien}}{\text{Butan} + \text{Isobutan}} = 2,13,$$

d. h., der Prozeß c, bei dem die H-Wanderung aus dem  $C_4$  in das  $C_2$ -Bruchstück erfolgt, tritt etwa doppelt so stark auf wie d, bei dem die beiden H-Atome umgekehrt in das  $C_4$ -Bruchstück wandern. Der Grund hierfür liegt offensichtlich in der energetisch unterschiedlichen H-Wanderung zwischen den  $C_4$ - und  $C_2$ -Radikalen.

Das in Abb. 5 diskutierte Reaktionsschema fordert außerdem noch

$$\frac{\text{Butadien}}{\text{Äthan}} = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\text{Butan} + \text{Isobutan}}{\text{Acetylen}} = 1$$

Experimentell ermittelt wurden die Verhältnisse:

$$\frac{\text{Butadien}}{\text{Äthan}} = 1,04 \quad \text{und} \quad \frac{\text{Butan} + \text{Isobutan}}{\text{Acetylen}} = 0,99.$$

Diese gute Übereinstimmung zeigt, daß wir bei der Dissoziation des angeregten Cyclohexans wirklich nur innermolekulare Primärprozesse beobachten.

Das letzte Verhältnis ist außerdem auch eine Bestätigung für die richtige Zuordnung des Isobutans zum Prozeß d in Abb. 5.

Schließlich muß auch noch gelten:

$$\frac{\text{Buten-1} + \text{Buten-2} + \text{Isobuten}}{\text{Äthylen}} = 1.$$

Experimentell wurde jedoch eine Energieabhängigkeit dieses Verhältnisses gefunden, und zwar ist es bei der Energie Null etwa 1 und nimmt dann ab mit steigender Energie. Da die  $C_4$ -Reaktionsprodukte (siehe Abb. 4) sowie Äthan und Acetylen untereinander konstant sind, muß das Äthylen mit steigender Energie des Reaktionsraumes zunehmen. Danach muß also ein weiterer Prozeß existieren, der nur Äthylen liefert. Hierfür kommt eine symmetrische Dreiteilung ( $C_2 : C_2 : C_2$ -Trennung) des angeregten Cyclohexans in Betracht. Die hierbei entste-

henden Biradikale  $\cdot\text{CH}_2-\text{CH}_2\cdot$  stabilisieren sich zu Äthylen. Aus der Konstanz von Butadien = Äthan und Butan + Isobutan = Acetylen folgt, daß aus der  $\text{C}_2:\text{C}_2:\text{C}_2$ -Trennung nur Äthylen entsteht, also keine oder nur zyklische H-Wanderung zwischen den einzelnen Bruchstücken erfolgt. Die Energie des angeregten Cyclohexans gestattet demnach nur eine Trennung von drei C—C-Bindungen, wogegen für eine unsymmetrische H-Wanderung keine Energie mehr zur Verfügung steht.

Von welchen Energieniveaus des angeregten Cyclohexans die verschiedenen Dissoziationsprozesse ausgehen, läßt sich nicht angeben, weil uns keine Absorptionsmessungen des Cyclohexans bekannt sind.

Es ist anzunehmen, daß der Primärprozeß der Dreiteilung von einem höheren Niveau ausgeht als der Primärprozeß der  $\text{C}_4:\text{C}_2$ - und der  $\text{C}_3:\text{C}_3$ -Trennung.

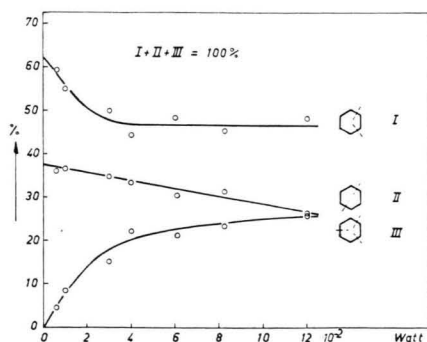


Abb. 6. Darstellung der  $\text{C}_4:\text{C}_2$ -,  $\text{C}_3:\text{C}_3$ - und der  $\text{C}_2:\text{C}_2$ -Trennung des angeregten Cyclohexans in Abhängigkeit von der Energie im Reaktionsraum, wobei die Summe der Häufigkeiten der drei Prozesse gleich 100% gesetzt worden ist.

In Abb. 6 ist die Häufigkeit dieser drei Prozesse in Abhängigkeit von der Energie des Reaktions-

raumes dargestellt, wobei  $\text{I} + \text{II} + \text{III} = 100\%$  gesetzt wurde. Bei der Energie Null existieren nur die beiden Zweiteilungen  $\text{I} = 62.5\%$  und  $\text{II} = 37.5\%$ . Die Dreiteilung steigt bis  $3 \cdot 10^{-2}$  Watt zunächst stark an, um oberhalb dieses Wertes nur noch gering zuzunehmen.

Die  $\text{C}_3:\text{C}_3$ -Trennung (II) nimmt dagegen über dem betrachteten Energiebereich linear ab. Während die  $\text{C}_4:\text{C}_2$ -Trennung (I) bis zu  $3 \cdot 10^{-2}$  Watt stark abnimmt, ist sie bei größeren Energien nahezu konstant.

Wir vermuten, daß die starken Änderungen von I und II bei den kleinsten Energien mit den geringen Abweichungen bei Butadien und Butan in dem gleichen Energiebereich (Abb. 4) in Zusammenhang stehen. Auf diesen Befund soll in einer späteren Arbeit näher eingegangen werden.

Es sei hier betont, daß trotz der Energieabhängigkeit der Prozesse I—III in Abb. 6 die  $\text{C}_3$ -Reaktionsprodukte und die  $\text{C}_4$ -Reaktionsprodukte jeweils untereinander konstant sind und wie Abb. 2 und Abb. 4 zeigen, in dem betrachteten Energiebereich horizontale Geraden ergeben. Das heißt also, wenn einmal im Reaktionsraum eine  $\text{C}_3:\text{C}_3$ - bzw. eine  $\text{C}_4:\text{C}_2$ -Trennung stattfindet, dann gilt für den weiteren Reaktionsverlauf immer das in Abb. 3 bzw. in Abb. 5 diskutierte Schema.

Die vorliegende Untersuchung hat gezeigt, daß es möglich ist, Elementarprozesse an angeregten Molekülen in der Gasphase zu beobachten und quantitativ zu erfassen.

Die für die Untersuchungen benötigten Eichsubstanzen wurden von Herrn Dr. KUTZKE hergestellt. Herr KOCH hat die gaschromatographischen Aufnahmen ausgeführt. Diese Arbeit wurde uns durch die dankenswerte Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.