

Die Aufnahmen der Abb. 6 zeigen die Elektronendichteverteilungen bei antiparallelen Magnetfeldern. Die kleineren Anstiege der Elektronendichte auf der Seite des Spulenanschlusses sind wie bei den Auswertungen in Abb. 4 gut zu erkennen. Die Abb. 7 stellt Dichteverteilungen bei parallelen Magnetfeldern zu Zeiten kurz vor und nach der ersten maximalen Kompression dar. Auch hierbei ist die Symmetrie der Elektronendichte im Vergleich zu Abb. 6 schlecht.

Bei der Beurteilung der Aufnahmen ist zu beachten, daß sie integrale Dichtewerte darstellen. Des-

wegen kann daraus nicht unbedingt auf eine gleiche Verteilung der Elektronendichte in der Spulenmitte geschlossen werden. Im Hinblick auf die Auswertungen in Abb. 4 und 5 b und die Aufnahme 6 erscheint die Voraussetzung der radialen Symmetrie der Elektronendichte als eine erfüllbare Bedingung.

Herrn Prof. Dr. A. SCHLÜTER und Herrn Prof. Dr. E. FÜNFER danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit, sowie Herrn Dr. C. ANDELFINGER für seine vielfältige Unterstützung bei der Durchführung.

Blitzlicht-Photolyse des NH₃ im Vakuum-UV (II)

Von F. STUHL und K. H. WELGE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. 18 a, 900—906 [1963]; eingegangen am 15. Juni 1963)

Frühere Untersuchungen über die Bildung des NH-Radikals bei der Blitzlichtphotolyse des NH₃ in der Gasphase im Vakuum-UV¹ wurden unter verbesserten Bedingungen weitergeführt. Dabei wurde erstmals eine Anordnung verwendet, bei der das Reaktionsrohr vom Entladungsraum durch eine Fensterreihe aus LiF vakuundichtet getrennt ist, und die eine zeitliche Auflösung von wenigen μsec besitzt.

Das NH-Radikal tritt unmittelbar nach dem Photolyseblitz auch bei kleinen NH₃-Drucken (0,1 Torr) in voller Konzentration im $^3\Sigma^-$ -Grundzustand auf. Da innerhalb der kürzesten Meßdauer Sekundärreaktionen ausgeschlossen sind, wird das Radikal im Vakuum-UV primär gebildet. Etwa 10% der NH-Radikale befinden sich im ersten Schwingungszustand ($^3\Sigma^-, \nu''=1$).

Entweder entstehen die NH-Radikale unmittelbar im $^3\Sigma^-$ -Grundzustand



oder der Prozeß



muß in weniger als 10 Stößen NH/NH₃ möglich sein.

Schnelle Sekundärreaktionen des NH mit NH₃, NH₂, NH und H₂ treten nicht auf. Bei NH₃-Drucken von 0,1 bis 8 Torr bleibt die NH-Konzentration bis 30 μsec nach dem Photolyseblitz konstant. Zusätze von Argon, Wasserstoff und Stickstoff bis 400 Torr beeinflussen die primär entstehende NH-Menge und die zeitliche Konstanz nicht.

Die Relaxation des ersten NH-Schwingungszustandes ($\nu''=1 \rightarrow \nu''=0$) erfordert mehr als $1 \cdot 10^5$ Stöße mit Ar, N₂ und H₂.

In einer früheren Arbeit (I) wurde über Untersuchungen der NH₃-Blitzlicht-Photolyse im Vakuum-UV in der Gasphase berichtet¹. Bei Belichtungen durch CaF₂-Fenster traten außer NH₂ auch NH-Radikale unmittelbar nach dem Photolyseblitz mit maximaler Konzentration auf, die zum Teil schwingungsangeregt sind. Belichtungen durch Suprasil- und Herasil-Quarzfenster, d. h. oberhalb etwa 1600 bzw. 2000 Å, ergaben nur das NH₂-Radikal. In Übereinstimmung mit den Ergebnissen von DRESSLER und SCHNEPP, welche NH₃ in fester Phase be-

strahlten², wurde vermutet, daß das NH als primäres Dissoziationsprodukt gebildet wird. Um die Radikalentstehung durch Sekundärreaktionen mit Sicherheit ausschließen zu können, reichte das zeitliche Auflösungsvermögen von etwa 10–15 μsec nicht aus.

Besondere Schwierigkeiten entstanden dadurch, daß die CaF₂-Fenster nur für eine Belichtung benutzt werden konnten, weil sie ihre Durchlässigkeit nach 2–3 Belichtungen bis mindestens 1550 Å vollständig verloren; wie spätere Untersuchungen ergaben³,

¹ K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. 17 a, 676 [1962].

² K. DRESSLER u. O. SCHNEPP, J. Chem. Phys. 32, 1682 [1960].

³ D. KLEY, F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. 18 a, 906 [1963], nachstehend.

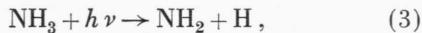


wurden wahrscheinlich durch kurzwellige UV-Bestrahlung Farbzentren gebildet. Deshalb wurde ein Teil der Versuche mit einer „fensterlosen“ Photolyseanordnung durchgeführt, bei welcher der Reaktions- und Entladungsraum durch einen verschließbaren Spalt miteinander in Verbindung standen. Eine fensterlose Anordnung hat den Nachteil, daß Konzentrationsänderungen außer durch Reaktionen auch durch Störungen aus dem Entladungsraum, z. B. Druckwellen und Expansionen, verursacht werden können; es ist schwierig, diese Einflüsse zu vermeiden.

Inzwischen wurde eine für das Vakuum-UV bis etwa 1150 Å geeignete Blitzlichtanordnung entwickelt, deren zeitliches Auflösungsvermögen auf 2 bis 3 μsec gesteigert ist, und bei der vor allem das Reaktionsrohr durch LiF-Fenster vakuumdicht vom Entladungsraum getrennt ist. Versuche³ ergaben, daß LiF im Gegensatz zum CaF₂ praktisch keine Strahlenschädigung erleidet und relativ großflächige LiF-Fenster bei geeigneter Entladungsanordnung nahe der Entladung angeordnet werden können.

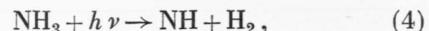
Mit der verbesserten Apparatur wurden die Versuche über die NH₃-Photolyse im Vakuum-UV weitergeführt, wobei die Messungen vornehmlich der Primärbildung des NH-Radikals galten. Außerdem wurde die Kinetik des NH, vorläufig bei relativ kleinen Verzögerungszeiten (bis 30 μsec), untersucht. Durch weitere Versuche mit der früheren Photolyseanordnung konnte die Entstehung der in (I) aufgetretenen angeregten H-Atome geklärt werden.

Beim NH₃ sind die folgenden photochemischen Primärprozesse bekannt: Ab 2200 Å erfolgt die Dissoziation⁴

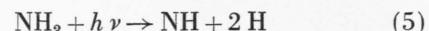


wobei unterhalb 1630 Å das NH₂ elektronisch angeregt entstehen kann⁵. DRESSLER und SCHNEPP fanden bei der Bestrahlung von NH₃ in fester Phase, daß unterhalb etwa 1550 Å zusätzlich ein weiterer

Zerfall stattfindet, der zum NH-Radikal führt². Nach McNESBY, TANAKA und OKABE erfolgt die Dissoziation bei 1236 Å zu 14% nach

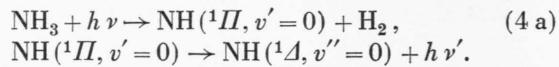


während die übrigen 86% dem Zerfall (3) und/oder

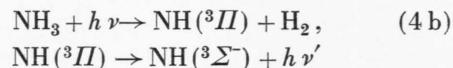


zuzuschreiben sind⁶. Ob (5) tatsächlich eintritt, ist nicht nachgewiesen.

Durch Fluoreszenzuntersuchungen fanden BECKER und WELGE⁷, daß bei 1165, 1236 und 1295 Å die Dissoziation (4) zunächst ein elektronisch angeregtes NH (¹Π, v' = 0) liefert, welches durch Strahlung in das metastabile NH (¹Δ, v'' = 0) übergeht:



Nach den gleichen Untersuchungen tritt der von NEUIMIN und TERENIN⁵ vermutete Prozeß



höchstens mit einer Wahrscheinlichkeit von 0,3% des Prozesses (4 a) auf.

Während der Reaktionsmechanismus bei der photochemischen Zersetzung in dem Wellenlängenbereich, in welchem primär nur H und NH₂ gebildet werden, oft untersucht und zum Teil geklärt ist⁸, liegen über die Photolyse im Vakuum-UV, wo außer H und NH₂ die Primärprodukte H₂ und NH anzunehmen sind, nur wenige Ergebnisse vor. Lediglich GROTH⁹, WIJNEN und TAYLOR¹⁰ sowie JUCKER und RIDEAL¹¹ haben bei 1295 Å und 1470 Å Quantenausbeuten gemessen. Die Versuche wurden unter der Annahme durchgeführt, daß nur der Primärprozeß (3) stattfindet. In welcher Weise das NH-Radikal an den Folgereaktionen beteiligt ist, ist bisher nicht untersucht worden.

⁴ K. F. BONHOEFFER u. L. FARKAS, Z. Phys. Chem. **134**, 337 [1928]. — G. HERZBERG u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **20**, 347 [1952] u. Disc. Faraday Soc. **14**, 11 [1953]. — K. DRESSLER u. D. A. RAMSAY, Phil. Trans. Roy. Soc. A **251**, 69 [1958]. — P. J. DYNE, Canad. J. Phys. **31**, 453 [1953].

⁵ H. H. NEUIMIN u. A. TERENIN, Acta Physicochimica URSS **5**, 465 [1936].

⁶ J. R. McNESBY, T. TANAKA u. H. OKABE, J. Chem. Phys. **36**, 605 [1962].

⁷ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18a**, 600 [1963].

⁸ Siehe u. a.: E. O. WING u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1806 [1932]. — L. FARKAS u. P. HARTECK, Z. Phys. Chem. B **25**, 257 [1934]. — E. O. WING, J. Amer. Chem. Soc. **57**, 1595 [1935] u. **59**, 955 [1937]. — H. J. WELGE u. A. O. BECKMANN, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 2462 [1936]. — C. C. McDONALD, A. KAHL u. H. E. GUMING, J. Chem. Phys. **22**, 908 [1954] u. **23**, 532 [1955].

⁹ W. GROTH, Z. Phys. Chem. B **37**, 312 [1937].

¹⁰ M. H. J. WIJNEN u. H. A. TAYLOR, J. Chem. Phys. **21**, 233 [1953].

¹¹ H. JUCKER u. E. K. RIDEAL, J. Chem. Soc., London 1957, 1058.

A. Experimentelles

Die Photolyseanordnung wurde an anderer Stelle ausführlich beschrieben³. Bei einer Entladungsenergie von 1870 Wsec hat der Photolyseblitz im nahen Ultraviolet eine $1/e$ -Dauer von 1,5 μsec . Die Energie ist auf 12 parallele, in einer gemeinsamen Entladungskammer angeordnete Funkenstrecken verteilt. Diese werden im Vergleich zu der Blitzdauer eines Funkens (1,5 μsec) praktisch synchron gezündet. Das Reaktionsgefäß besteht aus einem 76 cm langen Edelstahlrohr von quadratischem Querschnitt (38 mm \times 38 mm). In der den Funken zugewandten Fläche besitzt das Rohr 23 rechteckige, 25 mm \times 25 mm große Öffnungen, die durch 1 mm dicke LiF-Fenster verschlossen sind. Das Reaktionsrohr befindet sich parallel zu den Funkenstrecken in der Entladungskammer, welche mit 1 atm reinem Stickstoff (99,99%) gefüllt ist. Der Abstand zwischen den Fenstern und der Funkenreihe beträgt 5,6 cm. Der größte Teil des von einem Funken in Richtung der Fenster emittierten Lichtes entfällt auf einen Rohrabschnitt von 10 cm Länge. Unterhalb 2200 Å, der Wellenlänge, bei der die Dissoziation in NH_2 und H beginnt, werden etwa $1 - 3 \cdot 10^{18}$ Quanten/Entladung ins Reaktionsgefäß emittiert, und unterhalb 1550 Å, wo zusätzlich das NH auftritt, etwa $1 - 3 \cdot 10^{17}$ Quanten/Entladung. Diese Quantenzahlen werden zur Abschätzung der primären Radikal-Konzentrationen benutzt. Die Emission streute von Entladung zu Entladung im Mittel um weniger als 3%.

Die Analysen wurden absorptionsspektrographisch durchgeführt, wobei das Absorptionskontinuum mit einer Kapillarentladung erzeugt wurde, die eine $1/e$ -Blitzdauer von 2,0 μsec besaß. Die Zeit zwischen den Intensitätsmaxima des Photolyse- und Analysenblitzes, die Verzögerung $\Delta\tau_A$, wurde zwischen 0 und 30 μsec variiert und mit Hochspannungsverzögerungskabeln verschiedener Länge eingestellt. Der Zündzeitpunkt des Analysenblitzes war auf etwa $1 \cdot 10^{-7}$ sec genau. Zur Erhöhung der Empfindlichkeit durchsetzte das Analysenlichtbündel mit einer Spiegelanordnung nach WHITE¹², BERNSTEIN und HERZBERG¹³ achtmal das Reaktionsrohr. Der Spektrograph besaß bei 3360 Å eine reziproke Dispersion von 15 Å/mm und mit 20 μ Spaltbreite ein Auflösungsvermögen von etwa 3500. Mit Perutz-Persenzo-Platten waren bei achtmaligem Strahlendurchgang für ein genügend intensives Kontinuum 4 Belichtungen erforderlich. Vor jeder Belichtung wurde das Reaktionsgefäß evakuiert und neu gefüllt.

Die relativen Absorptionsintensitäten wurden mit einem Mikrophotometer gemessen, wobei aus den Intensitäten die relativen Radikalkonzentrationen gewonnen wurden, indem unter gleichen Versuchsbedingungen (NH_3 -Druck, Verzögerung, Zusatzgasdruck) Aufnahmen mit 12, 8, 4, 2 Funkenstrecken gemacht wurden. Da jede Funkenstrecke dieselbe Anzahl Radikale erzeugt, verhalten sich die Gesamtzahlen der Radikale ebenfalls wie 12 : 8 : 4 : 2. Abb. 1 zeigt als Beispiel bei

4 μsec Verzögerung und 0,8 Torr NH_3 die relative Absorptionsintensität der (0,0)-Bande des NH-Radikals bei 3360 Å in Abhängigkeit von der Funkenzahl bzw. der hierzu proportionalen Anzahl von NH-Radikalen.

Nach Möglichkeit wurde eine Versuchsreihe auf eine Platte aufgenommen. Um die Ergebnisse von zwei Platten aneinander anschließen zu können, wurden gleiche Versuche mit beiden Platten durchgeführt.

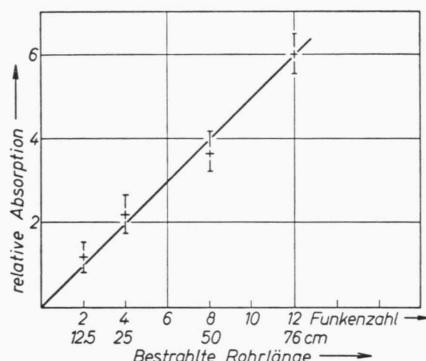


Abb. 1. Eichkurve; 0,8 Torr NH_3 ohne Zusatzgas, 4 μsec Verzögerung. Entladungsenergie pro Funke 144 Wsec. Ordinate in willkürlichen Einheiten.

B. Versuche und Ergebnisse

Die Untersuchung wurde auf das NH beschränkt, da der Spektrograph für den Nachweis der α -Banden des NH_2 nicht sehr geeignet war. Wie früher (I) wurden vom NH nur der Q-Zweig der (0,0)- und (1,1)-Banden des $^3\Pi \leftarrow ^3\Sigma^-$ -Überganges bei 3360 Å bzw. 3370 Å beobachtet. Insbesondere war die Absorption des $^1\Pi \leftarrow ^1A$ -Überganges im Bereich um 3240 Å, die entsprechend dem Prozeß (4 a) infolge der Metastabilität des 1A -Zustandes bei genügend niedrigen Drucken grundsätzlich vorhanden sein müßte, nicht nachweisbar. Die möglichen Ursachen werden später diskutiert.

Die relativen Konzentrationen $[\text{NH}]_{\text{rel}}$ des NH sind in den folgenden Diagrammen in willkürlichen Einheiten angegeben. $[\text{NH}]_{\text{rel}}$ bezieht sich auf die Intensität des Q-Zweiges der (0,0)-Bande, d. h. auf die Radikale im $(^3\Sigma^-, v'' = 0)$ -Grundzustand. Wie in (I) näher ausgeführt wurde, kann angenommen werden, daß das LAMBERT-BEERSche Gesetz bei dem Q-Zweig der NH-Bande gilt. Abb. 2 zeigt $[\text{NH}]_{\text{rel}}$ in Abhängigkeit von der Zeit bei 0,1, 0,8 und 3,0 Torr NH_3 ohne Zusatzgas. Eine Änderung ist bis 30 μsec über

¹² J. U. WHITE, J. Opt. Soc. Amer. **32**, 285 [1942].

¹³ H. J. BERNSTEIN u. G. HERZBERG, J. Chem. Phys. **16**, 30 [1948].

die Fehlergrenze von etwa $\pm 10\%$ hinaus nicht vorhanden. Das Radikal tritt bei allen Drucken synchron mit dem Photolyseblitz in voller Konzentration auf.

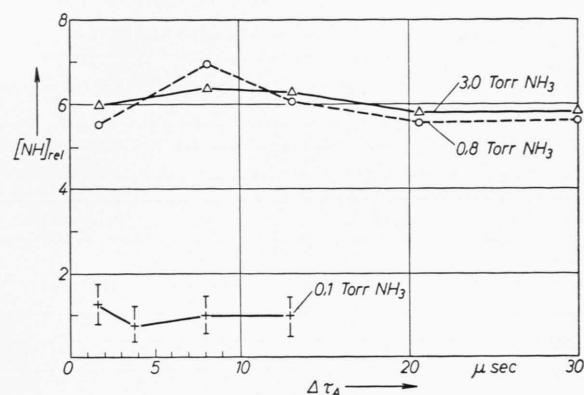


Abb. 2. NH-Konzentration in Abhängigkeit von der Verzögerung $\Delta\tau_A$; kein Zusatzgas; $\Delta\tau_A=0$ entspricht dem Intensitätsmaximum des Photolyseblitzes.

Messungen der Abhängigkeit vom NH₃-Druck ergeben bei 4 μ sec Verzögerung den in Abb. 3 wiedergegebenen Verlauf. Der Anstieg kann durch die mit dem Druck zunehmende Anzahl der absorbierten Quanten erklärt werden. Im Druckbereich bis einige Zehntel Torr NH₃ ist die NH-Konzentrationsverteilung über die Tiefe des Reaktionsrohres näherungs-

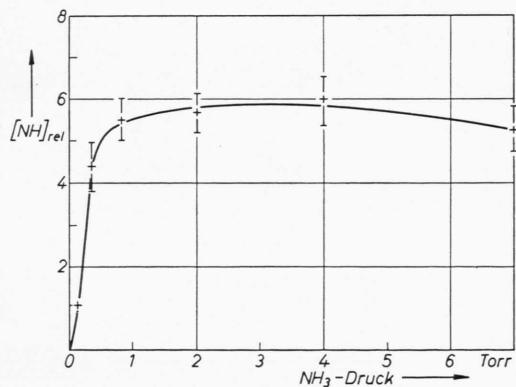


Abb. 3. NH-Konzentration in Abhängigkeit vom NH₃-Druck; $\Delta\tau_A=4 \mu$ sec; kein Zusatzgas.

weise konstant, da der NH₃-Absorptionskoeffizient K_{NH_3} unterhalb 1500 Å etwa 150 cm^{-1} beträgt¹⁴. Bei höheren Drucken bleibt zwar die Gesamtkonzentration konstant; es ist aber oberhalb etwa 1 Torr ein starker Konzentrationsgradient der primär gebildeten Radikale zu berücksichtigen. Zum Beispiel

nimmt die eingestrahlte Intensität und dementsprechend die Konzentration bei 3 Torr NH₃ mit $K_{\text{NH}_3} = 150 \text{ cm}^{-1}$ in 1 cm Abstand von den Fenstern etwa um die Hälfte ab.

Die Abb. 4 und 5 enthalten die Ergebnisse von Versuchen, bei denen der Einfluß eines inerten Zusatzgases (Argon) und von möglicherweise an Reaktionen teilnehmenden Gasen (Wasserstoff, Stickstoff) bis zu einem Druck von 400 Torr bei 4 μ sec Verzö-

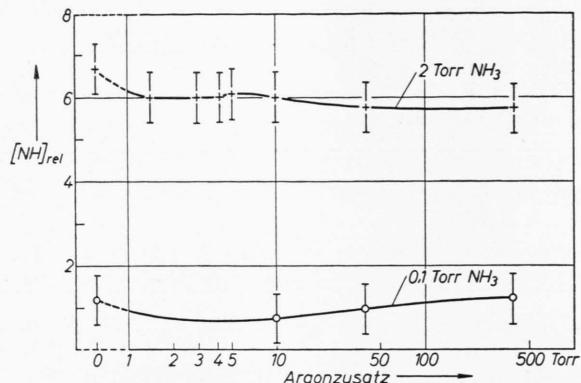


Abb. 4. NH-Konzentration bei Argonzusatz; $\Delta\tau_A=4 \mu$ sec.

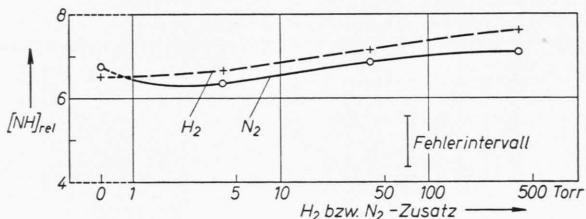


Abb. 5. NH-Konzentration bei Wasserstoff- und Stickstoffzusatz; $\Delta\tau_A=4 \mu$ sec.

gerung untersucht wurde. Die Versuchsbedingungen sind im einzelnen den Abbildungen zu entnehmen. Bei der Verzögerung $\Delta\tau_A=4 \mu$ sec ist $[\text{NH}]_{\text{rel}}$ in allen Fällen sowohl von der Art als auch dem Druck der Zusatzgase praktisch unabhängig.

Bei sämtlichen Versuchen tritt — wie in (I) — außer der (0,0)-Bande etwa um den Faktor 10 schwächer die (1,1)-Bande auf. Eine Abhängigkeit ihrer Intensität von der Zeit oder dem Zusatzgasdruck, d. h. eine Relaxation des ersten Schwingungszustandes, war nicht feststellbar.

In (I) war bei den Versuchen ohne Fenster bei niedrigen Drucken (0,1 Torr) die BALMERS-Serie des H-Atoms beobachtet worden. Weitere Versuche mit der fensterlosen Anordnung haben inzwischen ergeben, daß die angeregten Atome nicht photoly-

¹⁴ K. WATANABE, Z. Chem. Phys. **22**, 1564 [1954].

tisch, sondern durch eine Stoßwelle gebildet wurden; denn es zeigte sich, daß die BALMER-Serie auch bei höheren Drucken, und zwar synchron mit einem Lichtblitz P_R [siehe hierzu (I)] auftritt. Während z. B. bei 2 Torr NH_3 das NH gleichzeitig mit dem Photolyseblitz erscheint, erscheint die BALMER-Serie mit P_R 80 μsec später.

C. Diskussion

1. NH als Primärprodukt

Die Blitzlichtphotolyse ist bei ausreichend hohem zeitlichen Auflösungsvermögen zum Nachweis photochemischer Primärprodukte in der Gasphase geeignet. Wenn bei Bestrahlung eines Muttermoleküls M ein Radikal A innerhalb einer Zeit $\Delta\tau_A$ nachgewiesen wird, so ist es dann als primäres Dissoziationsprodukt anzusehen, wenn während $\Delta\tau_A$ keine Stöße anderer primärer Teilchen B, C und M stattgefunden haben, durch die in Sekundärreaktionen ebenfalls das Radikal A gebildet werden kann, wenn also $\Delta\tau_A$ entweder kleiner als die mittlere Stoßzeit τ_S oder wenigstens kleiner als die spezielle „Reaktionsstoßzeit“ τ_R für Stöße zwischen B und C ist. Die minimale Analysenzeit $\Delta\tau_{A,\min}$ ist durch das zeitliche Auflösungsvermögen der Meßanordnung gegeben und beträgt etwa 2,5 μsec . Falls die Teilchen B, C mit kinetischer Überschußenergie entstehen, lassen sie sich durch ein inertes Zusatzgas in wenigen Stößen auf die der Temperatur des Reaktionsgefäßes entsprechende mittlere thermische Geschwindigkeit „abköhlen“. Mit $\Delta\tau_A = 2,5 \mu\text{sec}$ und $5 \cdot 10^4 \text{ cm/sec}$ mittlerer Geschwindigkeit können Sekundärreaktionen – selbst wenn sie mit 100% Stoßausbeute stattfinden würden – zwischen Teilchen B, C ausgeschlossen werden, wenn zwischen ihnen die mittlere freie Weglänge größer als $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}$ ist, bzw. wenn deren Partialdrücke P_B , P_C kleiner als etwa 10^{-2} Torr sind. Die Wahrscheinlichkeit, daß ein Radikal A während des Photolyseblitzes indirekt durch sekundäre Photodissoziation anderer Primärradikale B, C entsteht, ist dann gering, wenn – wie es in der Regel der Fall ist – die Radikalkonzentrationen nur wenige Prozent der Muttermolekülkonzentration betragen, und die Absorption der Radikale nicht größer als die des Muttermoleküls ist.

Da die obigen Bedingungen weitgehend erfüllt sind, bestätigen die Versuche, daß das NH bei der NH_3 -Photodissoziation im Vakuum-UV primär entsteht. Denn wenn es auch als Zwischenprodukt bei den durch den Zerfall (3) ausgelösten Sekundärreaktionen gebildet werden könnte – diese Möglichkeit ist zwar nicht sehr wahrscheinlich^{1, 4}, sie wurde aber früher von FARKAS und HARTECK⁸ diskutiert –, so müssen die bei 0,1 Torr NH_3 unmittelbar nach dem Photolyseblitz vorhandenen NH-Radikale aus folgenden Gründen primär entstanden sein:

1. Ihre Bildung durch Dreierstoßreaktionen kann ausgeschlossen werden, da die Zahl der Dreierstöße, an denen Radikale und NH_3 beteiligt sind, vernachlässigbar klein ist;

2. am wahrscheinlichsten wäre eine Sekundärbildung durch Radikal-Radikalreaktionen, da diese oft mit hoher Stoßausbeute verlaufen. In erster Linie käme die mit etwa 20 kcal/Mol exotherme Reaktion $\text{H} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$ in Betracht. Diese Reaktion kann jedoch ausgeschlossen werden, da die primären H- und NH_2 -Konzentrationen bei 0,1 Torr NH_3 kleiner als 10^{-2} Torr, und somit die Stoßzeit größer als die Analysenzeit ist, und außerdem ein Anstieg der NH-Konzentration mit der Zeit nicht auftritt;

3. bei 0,1 Torr NH_3 finden in 2 μsec zwischen den NH_3 -Molekülen und H bzw. NH_2 zwar noch etwa 10 Stöße statt, aber unmittelbar zum NH führende Zweierstoßreaktionen des NH_3 mit H bzw. NH_2 sind bei Zimmertemperatur wegen ihres endothermen Charakters sehr unwahrscheinlich;

4. eine thermische Bildung, die bei 2000 °K bei der NH_3 -Pyrolyse einsetzt¹⁵, oder eine Bildung über „heiße“ Radikale erfolgt nicht, da $[\text{NH}]_{\text{rel}}$ unabhängig vom Zusatzgasdruck ist.

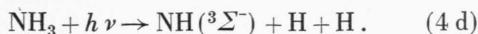
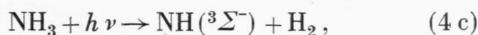
2. Elektronenzustände der primären NH-Radikale

Nimmt man die primäre Bildung des NH an, so bleibt die Frage, in welchem Elektronenzustand die im ${}^3\Sigma^-$ -Grundzustand nachgewiesenen NH-Radikale beim NH_3 -Zerfall entstehen¹⁶. Die Dissoziation (4 a) ergibt zunächst nur das metastabile NH (1A)⁷, welches sicher nicht in 2 μsec durch Strahlung in $\text{NH}({}^3\Sigma^-)$ übergehen kann. Desgleichen ist die $\text{NH}({}^3\Sigma^-)$ -Bildung über $\text{NH}({}^3\Pi)$ gemäß (4 b) sehr unwahrscheinlich⁷. Da ${}^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma^-$ aber der einzige

¹⁵ H. H. FRANCK u. H. REICHARDT, Naturwiss. 20, 171 [1936].

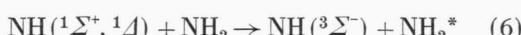
¹⁶ NH-Termschema siehe z. B. G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Comp., Princeton 1959.

erlaubte Übergang zum Grundzustand ist, bleiben grundsätzlich nur noch die folgenden beiden Entstehungsmöglichkeiten: Erstens ein NH₃-Zerfall, der direkt zum NH(³ Σ^-) führt, also



Wenn H₂ abgespalten wird, so erfordert die Spinerhaltungsregel von WIGNER einen angeregten Triplettzustand NH₃, der bei Wellenlängen von 1550 Å bis 1100 Å vom ¹A₁-Singulettgrundzustand aus direkt oder indirekt erreichbar sein müßte. Früher hat DUNCAN¹⁷ die Absorption zwischen 1390 und 1670 Å dem Übergang in einen Triplettzustand zugeordnet. Nach einer späteren Arbeit¹⁸ sollen jedoch alle vier Elektronenübergänge unterhalb 2200 Å (I: 2200 – 1680 Å; II: 1670 – 1390 Å; III: 1440 bis 1220 Å; IV: 1210 – 1160 Å) einem Singulett-System angehören. Der Zerfall (4 d) ist energetisch unterhalb etwa 1550 Å möglich. Außerdem kann er ohne Verletzung der Spinerhaltungsregel von einem NH₃-Singulettzustand aus erfolgen.

Die zweite Möglichkeit ist, daß zunächst NH-Radikale im Singulett-System entstehen, wobei außer dem Prozeß (4 a) auch die Bildung direkt in den Zuständen ¹ Σ^+ und ¹ Δ in Betracht gezogen werden muß. In diesem Fall müßten die metastabilen NH(¹ Σ^+)- und NH(¹ Δ)-Radikale jedoch in weniger als 2 μ sec, d. h. bei 0,1 Torr NH₃ (ohne Zusatzgas) in höchstens 10 Stößen mit NH₃-Molekülen strahlungslos unter Spin- und Bahndrehimpulswechsel und Abgabe von 2,12 bzw. 1,2 eV Anregungsenergie an das NH₃ in den ³ Σ^- -Zustand übergehen können, d. h. der Prozeß



mit einer Stoßausbeute von mehr als 10% ablaufen können. Das NH₃-Molekül besitzt im Bereich bis 2,1 eV keine Elektronenzustände und müßte die Energie als Schwingungs- und Rotationsenergie aufnehmen. Da der Zerfall (4 c) unter der Voraussetzung, daß kein angeregter NH₃-Triplettzustand existiert, die WIGNER-Regel verletzt und der Übergang (6) innerhalb von 10 Stößen vermutlich nicht stattfindet, entstehen die NH(³ Σ^-)-Radikale wahrscheinlich im Zerfall (4 d).

Um eindeutig zu entscheiden, ob der Zerfall direkt zu NH₃(³ Σ^-)-Radikalen führt (4 d, 4 c) oder der strahlungslose Übergang (6) erfolgt, müßte die Meßempfindlichkeit so weit erhöht werden (etwa um den Faktor 5 – 10), daß während der Meßdauer Stöße NH/NH₃ praktisch ausgeschlossen sind. Denn aus dem Fehlen der Absorption des Überganges ¹ $\Pi \leftarrow \text{¹ Δ } bei 3240 Å kann noch nicht gefolgert werden, daß ein strahlungloser Übergang, der nach (4 a) primär sicher vorhandenen NH(¹ Δ)-Radikale in NH(³ Σ^-) erfolgt ist, da sich die ¹ $\Pi \leftarrow \text{¹ Δ }-Absorption infolge zu geringer NH(¹ Δ)-Konzentration oder auch durch ein zu geringes Auflösungsvermögen des Spektrographen der Beobachtung entzogen haben kann. Denn die (0,0)-Bande dieses Überganges besteht aus relativ weit auseinanderliegenden, scharfen Linien.$$

3. Kinetik des NH

Da sich die NH-Konzentration bei 0,1 Torr bis 30 μ sec nicht ändert und die Stoßzahlen in 30 μ sec bei 0,1 Torr die gleichen sind wie bei 3 Torr in 1 μ sec, kann man annehmen, daß die NH-Radikale auch bei den höheren Drucken ausschließlich primär entstanden sind, und das Radikal unter den vorliegenden Bedingungen eine wesentlich längere Lebensdauer als 30 μ sec besitzt. Nach Versuchen von RICE et al.¹⁹ können in Gasentladungen erzeugte NH-Radikale Lebensdauern bis zu 1 msec besitzen.

Eventuell mögliche exotherme Radikal-Radikalreaktionen des NH, wie z. B. NH + NH \rightarrow N₂ + H₂ (+ 153 kcal/Mol) und NH + H \rightarrow N + H₂ (+ 20 kcal/Mol) müssen wesentlich kleinere Stoßausbeuten als 1% besitzen, da bei den Versuchen mit 3 Torr NH₃ die NH- und H-Konzentration in der Größenordnung von 0,05 bzw. 0,5 Torr lagen.

Nach WILLEY²⁰ soll die Bildung eines stabilen, angeregten N₂H₄* im Zweierstoß NH + NH₃ \rightarrow N₂H₄* erfolgen können. Falls diese Reaktion möglich ist, erfordert sie mehr als 10⁴ Stöße, wie aus dem NH₃-Druck von 3 Torr und der Verzögerung von 30 μ sec folgt.

Wie bei den früheren Versuchen befinden sich einige Prozent – maximal etwa 10% – der NH(³ Σ^-)-Radikale im ersten Schwingungszustand.

¹⁷ A. B. F. DUNCAN, Phys. Rev. **50**, 700 [1936].
¹⁸ R. J. THOMSON u. A. B. F. DUNCAN, J. Chem. Phys. **14**, 573 [1946].

¹⁹ F. O. RICE u. M. FREAMO, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5529 [1951]. — F. O. RICE u. CH. GRELECKI, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 1880 [1957].

²⁰ E. J. B. WILLEY, Trans. Faraday Soc. **30**, 238 [1934].

Da sich die Intensität der (1,1)-Bande bei hohen Zusatzgasdrucken (Ar , H_2 , N_2) praktisch noch nicht änderte, sind zur Relaxation des ersten Schwingungszustandes ($v'' = 1 \rightarrow v'' = 0$) — entsprechend einem Druck von 400 Torr und 4 μsec Meßdauer — mehr als $1 \cdot 10^5$ Stöße mit Ar , H_2 und N_2 erforderlich. Für genauere Relaxationsmessungen waren die (1,1)-Bandenintensitäten zu gering.

Weitere Untersuchungen werden bei größeren Verzögerungszeiten durchgeführt.

Wir danken Herrn Professor Dr. W. GROTH für die ständige Förderung der Arbeit; sie wurde durch Mittel der Cambridge Research Laboratories OAR und der Kernforschungsanlage Jülich des Landes Nordrhein-Westfalen e.V. unterstützt.

Blitzlicht-Photolyseanordnung für das Schumann-UV mit hoher Zeitauflösung

Von D. KLEY, F. STUHL und K. H. WELGE

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **18 a**, 906—913 [1963]; eingegangen am 15. Juni 1963)

Für Photolyseuntersuchungen in der Gasphase wurde eine Blitzlicht-Photolyseanordnung entwickelt, die bei hohen Quantenströmen Bestrahlungen im Vakuum-UV bis zur Grenze der LiF-Durchlässigkeit ermöglicht. Da das Reaktionsgefäß vom Entladungsraum durch eine Reihe von LiF-Fenstern vakuumdicht abgeschlossen ist, können — im Gegensatz zu fensterlosen Anordnungen — reaktionskinetische Untersuchungen durchgeführt werden. Die Photolyselichtblitzdauer beträgt im Quarz-UV 1 bis 2 μsec , d. h. die Zeitauflösung ist bei Drucken von einigen 10^{-2} Torr etwa gleich der mittleren Stoßzeit.

Zwischen 2000 und 3500 Å werden in ein 61 cm langes Heraluxrohr von 36 mm Durchmesser bei 1440 Wsec $1 \cdot 10^{19}$ Quanten/Entladung und in ein mit LiF-Fenstern versehenes, 76 cm langes Rohr bei 1870 Wsec unterhalb 1340 Å etwa $5 \cdot 10^{17}$ Quanten/Entladung emittiert. Die Entladungsenergie kann bei gleichbleibender Blitzdauer auf mehrere kWsec gesteigert werden.

Während photochemische Untersuchungen bis zur Grenze der LiF-Durchlässigkeit bei kontinuierlicher Bestrahlung seit langem durchgeführt werden, ist die Blitzlichtphotolyse bisher fast ausschließlich oberhalb von 2000 Å angewandt worden. Zu den Ausnahmen gehören Versuche von NELSON und RAMSEY¹, die ein Entladungsrohr aus Saphir mit einer Durchlässigkeit bis etwa 1450 Å benutzt haben. Die Entladungsenergie war jedoch auf maximal 100 Wsec begrenzt. Wesentlich höhere Entladungsenergien mit größeren Lichtintensitäten erreichten neuerdings BLACK und PORTER² mit einer Anordnung, bei der das Reaktionsgefäß aus Quarz mit einer Durchlässigkeit bis ebenfalls unterhalb 1550 Å besteht. Bei 2000 Wsec Entladungsenergie besaß der Blitz eine Halbwertsdauer von 30 μsec . BAYES, BECKER und WELGE haben versucht, den Entladungs-

vom Reaktionsraum durch CaF_2 -Fenster zu trennen⁴. Dabei zeigte sich jedoch, daß die Fenster nach wenigen Belichtungen ihre Durchlässigkeit im Schumann-UV bis mindestens 1550 Å praktisch vollständig verlieren. Versuche mit fensterlosen Photolyseanordnungen^{3, 4} haben den Nachteil, daß es schwierig ist, durch die Entladung verursachte Druckschwankungen vom Reaktionsraum fernzuhalten.

Für die Blitzlichtphotolyse in der Gasphase sind zur Erzeugung ausreichend intensiver Photolyselichtblitze Entladungsenergien von 1000 bis 10 000 Wsec erforderlich⁵. Als Lichtquellen werden meistens Impulsenentladungen in 10—100 cm langen, mit Edelgasen von einigen 10 Torr gefüllten Quarzrohren, die parallel zum Reaktionsrohr liegen, benutzt. Die damit erreichten Blitzdauern von 30 μsec bis

¹ L. S. NELSON u. D. A. RAMSEY, J. Chem. Phys. **25**, 372 [1956].
² G. BLACK u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **266**, 185 [1962].

³ H. SCHÜLER u. E. KRIMMEL, Z. Naturforsch. **12 a**, 528 [1957].
⁴ K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **17 a**, 676 [1962].

⁵ G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 284 [1950]; Z. Elektrochem. **64**, 59 [1960].

⁶ G. HERZBERG, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 291 [1961]. — R. G. W. NORRISH u. G. A. OLDERSHAW, Proc. Roy. Soc., Lond. A **262**, 1 [1961]. — G. B. KISTIAKOWSKI u. P. H. KYDD, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4825 [1957]. — G. B. KISTIAKOWSKI u. K. SAUER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1066 [1958].

⁷ N. BASCO u. R. G. W. NORRISH, Disc. Faraday Soc. **33**, 99 [1962].