

NOTIZEN

Die Primärprozesse der NH₃-Photolyse bei 1470 Å

Von W. GROTH, H. OKABE und H. J. ROMMEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. **19 a**, 507–508 [1964] ; eingegangen am 22. Februar 1964)

Im Zusammenhang mit unseren Untersuchungen der photochemischen NH₃-Zersetzung im Licht der Wellenlängen 1849, 1470, 1295, 1236 und 1165 Å ist die Frage nach den Primärprozessen der Photolyse von entscheidender Wichtigkeit. SCHNEPP und DRESSLER¹, BAYES, BECKER und WELGE² sowie STUHL und WELGE³ haben gezeigt, daß unterhalb 1550 Å bei der NH₃-Photolyse neben NH₂-Radikalen auch NH-Radikale gebildet werden. BECKER und WELGE⁴ fanden durch Fluoreszenzuntersuchungen, daß bei 1165, 1236 und 1295 Å primär ein elektronisch angeregtes NH(¹I)-Radikal entsteht, das unter Strahlung in das metastabile NH(¹A) übergeht. Bei 1470 Å konnte keine Fluoreszenz beobachtet werden.

Nach den Ergebnissen von McNESBY, TANAKA und OKABE⁵ dissoziiert das NH₃-Molekül bei 1236 Å zu 14% nach

- (a) NH₃ + h ν = NH + H₂
und zu 86% über die Reaktionen
- (b) NH₃ + h ν = NH₂ + H und/oder
- (c) NH₃ + h ν = NH + H + H .

Da für die Wellenlänge 1470 Å bisher keine Aussagen über die primäre Photodissoziation vorlagen, wurde die NH₃-Photolyse bei dieser Wellenlänge nach der von McNESBY, TANAKA und OKABE entwickelten Methode untersucht.

Mit der Xe-Resonanzwellenlänge bei 1470 Å wurden abwechselnd Ammoniak und NH₃+C₂D₄-Mischungen

10 min lang bestrahlt. Zum Vergleich wurden außerdem Versuche bei der Wellenlänge 1849 Å der Hg-Resonanzlampe durchgeführt. Bei dieser Wellenlänge verläuft der Primärprozeß zu mindestens 96% nach (b)⁵. In Gegenwart weniger Prozen-te C₂D₄ werden die nach (b) und (c) entstehenden H-Atome vom Äthylen eingefangen, so daß molekularer Wasserstoff nur über den Primärprozeß (a) oder über etwaige Sekundärprozesse der NH-Radikale entstehen kann.

Nach der Bestrahlung wurden die bei 77 °K flüchtigen Reaktionsprodukte H₂, HD und D₂ mit einem Atlas-CH4-Massenspektrometer analysiert.

Der prozentuale Anteil der vom NH₃ in Gegenwart von C₂D₄ absorbierten Lichtintensität läßt sich näherungsweise nach

$$\frac{k_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{NH}_3}}{k_{\text{NH}_3} \cdot p_{\text{NH}_3} + k_{\text{C}_2\text{D}_4} \cdot p_{\text{C}_2\text{D}_4}} \cdot 100 = f \cdot 100$$

berechnen, wobei *k*_{NH₃} bzw. *k*_{C₂D₄} die Absorptionskoeffizienten und *p*_{NH₃} bzw. *p*_{C₂D₄} die Partialdrücke des NH₃ bzw. C₂D₄ bedeuten. In Anlehnung an McNESBY, TANAKA und OKABE stellt der Ausdruck (*H*₂)/*f*·*t* ein relatives Maß für die Quantenausbeute des molekularen Wasserstoffs dar.

Bei einem Absorptionskoeffizienten des NH₃ für 1849 Å von etwa 100 cm⁻¹ und des C₂D₄ von etwa 10 cm⁻¹ wird in einer Mischung von 4 Torr NH₃ und 4,6 Torr C₂D₄ mehr als 99% der Strahlung vom Ammoniak absorbiert. Die Versuche zeigen (s. Tab. 1), daß bei 1849 Å der Zusatz von C₂D₄ die H₂-Ausbeute bis auf 2% verringert. Die NH₃-Dissoziation verläuft also in Übereinstimmung mit den früheren Ergebnissen⁵ zu mindestens 98% über die Reaktion (b).

Bei 1470 Å reduziert sich die relative Quantenausbeute (*H*₂)/*f*·*t* nach Zusatz von C₂D₄ bis auf 12 bis

λ Å	t min	P torr	%C ₂ D ₄	Relative Ausbeute			Absorption in %		(H ₂)/f·t
				H ₂	HD	D ₂	NH ₃	C ₂ D ₄	
1849	10	40	0	147	4	0	100	0	14,7
1849	10	44,6	11,5	3	1	56	99	1	0,3
1470	10	40	0	810	8	0	100	0	81,0
1470	10	42	5	84	29	120	80	20	10,5
1470	10	40	0	830	11	0	100	0	83,0
1470	10	45	12,5	63	22	240	68,5	31,5	10,1

Tab. 1. Versuchsergebnisse.

¹ O. DRESSLER u. K. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **32**, 1682 [1960].
² K. D. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **17 a**, 676 [1962].
³ F. STUHL u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 900 [1963].

⁴ K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforschg. **18 a**, 600 [1963].
⁵ J. R. McNESBY, I. TANAKA u. H. OKABE, J. Chem. Phys. **36**, 605 [1962].



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 digitalized 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.

13% der Ausbeute bei Abwesenheit von C_2D_4 . Zur Berechnung von f wurde

$$k_{NH_3} = 76 \text{ cm}^{-1} \quad \text{und} \quad k_{C_2D_4} = 375 \text{ cm}^{-1}$$

gesetzt⁶⁻⁸. Zieht man die gleichen Schlußfolgerungen wie McNESBY, TANAKA und OKABE, so ergibt sich für die Photolyse des NH_3 bei 1470 Å:

Die NH_3 -Zersetzung verläuft zu etwa 12% über die Reaktion (a) und zu 88% über die Primärprozesse (b)

⁶ K. WATANABE, M. ZELIKOFF u. E. C. Y. INN, Geophysical Research Paper No. 21, Geophysics Research Directorate (1953).

⁷ M. ZELIKOFF u. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 756 [1953].

und/oder (c). Dabei bleibt unberücksichtigt, daß H_2 zu einem geringen Grade durch Reaktionen der NH -Radikale mit NH_3 und N_2H_4 oder durch NH -Radikal-Radikal-Reaktion entstehen kann.

Das für die Versuche verwendete gereinigte C_2D_4 wurde uns freundlicherweise von Herrn Dr. McNESBY zur Verfügung gestellt. Die Arbeit wurde durch Mittel der Cambridge Research Laboratories OAR unterstützt.

⁸ M. C. SAUER, JR. u. L. M. DORFMAN, J. Chem. Phys. **35**, 497 [1961].

Die Photoionisation des Wasserstoffmoleküls

Von F. J. COMES und W. LESSMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
und
Institut für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich

(Z. Naturforschg. **19 a**, 508—509 [1964]; eingegangen am 14. Februar 1964)

Die einfachsten Moleküle sind das neutrale Wasserstoffmolekül und sein Ion. Beide sind theoretisch sorgfältig behandelt worden, und es existieren gute Näherungsfunktionen für den Grundzustand¹. Für die Untersuchung der Ionisierungswahrscheinlichkeit sind der Molekül- und Ionengrundzustand von besonderem Interesse. Hierin stimmen die wichtigsten Berechnungen gut überein. Die noch bestehenden Unterschiede sind für die Diskussion der existierenden Elektronenstoß- und Photoionisationsuntersuchungen nicht von Wichtigkeit.

Der Wirkungsquerschnitt für die Photoionisation des H_2 als Funktion der Wellenlänge wurde von WAINFAN, WALKER und WESSLER² im Jahre 1955 erstmals bestimmt. Sie benutzten eine Kombination aus einem *grazing-incidence*-Spektrographen und einer Ionisationskammer. 1961 erfolgte eine Neubestimmung der Ionisationskurve durch WESSLER³ und Mitarbeiter, bei der die Ionenmessung durch ein Massenspektrometer vorgenommen wurde.

Für das Studium der Ionenbildung in Wasserstoff (H^+ und H_3^+) war für uns die Durchführung einer möglichst genauen Messung der Photoionisation des Wasserstoffmoleküls notwendig. Zu diesem Zweck wurde die Ionisationskurve des H_2 im Wellenlängenbereich zwischen 806 und 680 Å sorgfältig untersucht. Das Ergebnis der Messungen gibt die Abb. 1 wieder. Die gemessene Ionisierungsausbeute ist als Funktion der Energie der einfallenden Quanten in willkürlichen Ein-

heiten aufgetragen. Bei diesen Untersuchungen wurde die schon früher beschriebene Apparatur (Kombination aus Seya-Namioka-Monochromator und Vierpolmassenspektrometer) benutzt. Die Weiten von Eintritts- und Austrittsspalt betragen 0,27 und 0,35 mm, so daß ein Auflösungsvermögen von 3 Å in erster und 1,5 Å in zweiter Ordnung erreicht wird. Im angegebenen Spektralbereich (15,4 bis 18,2 eV) hat das Emissionsspektrum der Lichtquelle 27 Linien von ausreichender Intensität, so daß der Abstand der Meßpunkte etwa 0,1 eV beträgt.

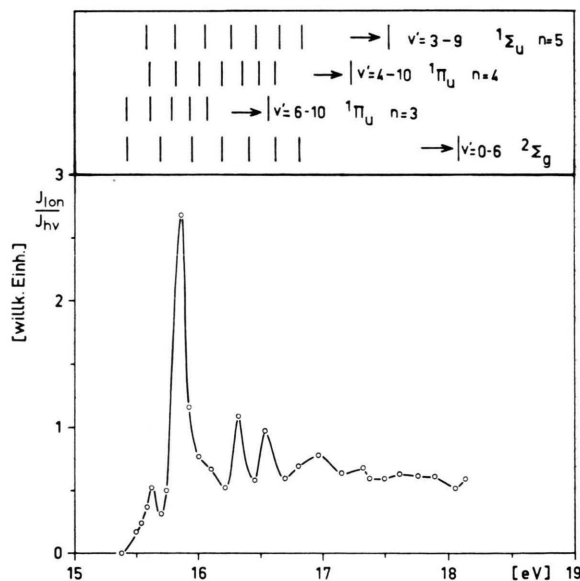


Abb. 1. Bildung des Wasserstoffmolekülions als Funktion der Energie der Photonen.

¹ E. TELLER, Z. Phys. **61**, 458 [1930]. — E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **71**, 739 [1931].

² N. WAINFAN, W. C. WALKER u. G. L. WESSLER, Phys. Rev. **99**, 542 [1955].

³ G. L. WESSLER, I. A. R. SAMSON, M. OGAWA u. G. R. COOK, J. Opt. Soc. Amer. **49**, 338 [1959].