

# Über die direkte Photolyse von Cyclohexan in der Gasphase

A. GOSSAUER

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

(Z. Naturforsch. **20 a**, 594—599 [1965]; eingegangen am 6. Januar 1965)

The photolysis of cyclohexane at 1.0, 0.5, and 0.2 mm pressure and room temperature with an unfiltered hydrogen lamp led to hydrogen, acetylene, ethylene, propene, 1,3-butadiene and cyclohexene as the major products, and other minor products. A consideration of the stoichiometry, the effect of increasing pressure, the dependence on time, and the energetic requirements, suggest that only four processes are important which may arise from an excited state of the cyclohexane molecule. These are (1)  $(C_6H_{12})^* \rightarrow C_6H_{10} + H_2$ ; (2)  $(C_6H_{12})^* \rightarrow C_4H_6 + C_2H_4 + H_2$ ; (3)  $(C_6H_{12})^* \rightarrow 2 C_3H_6$ ; (4)  $(C_6H_{12})^* \rightarrow 3 C_2H_4$ . The formation of acetylene is considered to be a secondary process.

Die durch Quecksilber photosensibilisierte Zersetzung von Cyclohexan ist sowohl in der Gasphase<sup>1–3</sup> als auch in der flüssigen Phase<sup>4</sup> untersucht worden. Bis jetzt liegt jedoch keine Arbeit über die direkte Cyclohexan-Photolyse vor. Es schien deshalb von Interesse, sie zu untersuchen und ihre Ergebnisse mit denen der sensibilisierten Photolyse zu vergleichen. Um molekulare Wechselwirkungen bzw. Sekundärprozesse möglichst zu vermeiden, wurde die Photolyse dampfförmigen Cyclohexans bei kleinen Drucken (bis 1 Torr) durchgeführt. Besonderer Wert wurde darauf gelegt, ein Reaktionsschema für die Primärprozesse zu finden, mit dem die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches sich sogar quantitativ erklären lässt.

## Experimenteller Teil

Die angewandte Hochvakuumapparatur ist in Abb. 1 schematisch wiedergegeben. Die Lichtquelle besteht aus einer verbesserten Wasserstofflampe nach BAY und STEINER<sup>5</sup> mit wassergekühlten Hoholektroden A und K. Sie wurde mit Gleichstrom von 2400 V Spannung aus dem Gleichrichter G betrieben. Die optimale UV-Intensität des Wasserstoffkontinuums wurde bei einem Wasserstoffdruck von 4,0 Torr erzielt<sup>5c</sup>, wobei die Stromstärke 0,7 A betrug. Ein sehr dünnes, halbkugelförmiges Quarzfenster Q (gemessene Durchlässigkeit bis unterhalb von 1600 Å) trennt die Lampe vom Reaktionsraum. Das Quarzrohr R wurde nach jedem Versuch gereinigt, indem es ausgeglüht wurde. Die Anordnung

der Apparatur ermöglichte es, sowohl stationäre als auch strömende Versuche durchzuführen. Der Druck im Reaktionsraum wurde durch das Einlaßventil E eingestellt und, zur Vermeidung von Quecksilberdampf im Reaktionsraum, mittels eines Wärmeleitfähigkeitsvakuummeters T gemessen.

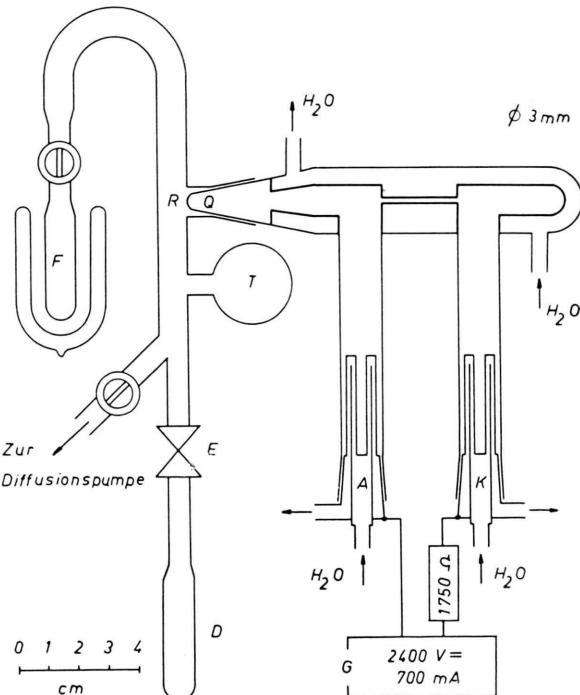


Abb. 1. Schematische Darstellung der Versuchsapparatur.

<sup>1</sup> P. W. BECK, D. V. KNIEBES u. H. E. GUNNING, J. Chem. Phys. **22**, 672 [1954].

<sup>2</sup> S. ARAI, S. SATO u. S. SHIDA, a) Nippon Kagaku Zasshi **81**, 1790 [1960]; vgl. Chem. Abstr. **55**, 7007 b [1961]; b) J. Chem. Phys. **33**, 1277 [1960].

<sup>3</sup> S. ARAI u. S. SHIDA, Kogyo Kagaku Zasshi **64**, 454 [1961]; vgl. Chem. Abstr. **57**, 2088 a [1962].

<sup>4</sup> C. E. KLOTS u. R. H. JOHNSEN, Canad. J. Chem. **41**, 2702 [1963].

<sup>5</sup> Z. BAY u. W. STEINER, a) Z. Elektrochem. **34**, 657 [1928]; b) Z. Phys. **45**, 337 [1927]; c) ibid. **59**, 48 [1930].



UV-reines Cyclohexan (E. Merck AG., Darmstadt) wurde gaschromatographisch weiter gereinigt und vor jedem Versuch an der Photolyseapparatur entgast. Die Abspaltungsprodukte bis zu den C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffen, die durch die Photolyse entstehen, wurden in einem Beckman GC-2-Gerät mit Ionisationsdetektor durch eine 1,80 m lange Hexadekan-Kolonne (2-proz. Belegung) bei Raumtemperatur gaschromatographisch analysiert. Allerdings konnten mit dieser Kolonne die in kleinen Mengen auftretenden Bestandteile nicht aufgelöst werden. Um die einzelnen C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffe voneinander zu trennen, wurde eine 4 m lange Hexadekan-Kolonne (30-proz. Belegung) bzw. eine 3,60 m lange Di-n-Butylmaleat-Kolonne (30-proz. Belegung) angewandt.

### Ergebnisse

Die direkte Photolyse des Cyclohexans in der Gasphase bei Zimmertemperatur wurde mit verschiedenen Belichtungszeiten (bis 5 Min.) und bei verschiedenen Drucken (0,2, 0,5 und 1 Torr) sowie im strömenden System bei 0,2 Torr durchgeführt \*.

Unter diesen Bedingungen entstehen hauptsächlich: Wasserstoff (nicht ausgewertet), Acetylen, Äthylen, Propen, 1,3-Butadien und Cyclohexen

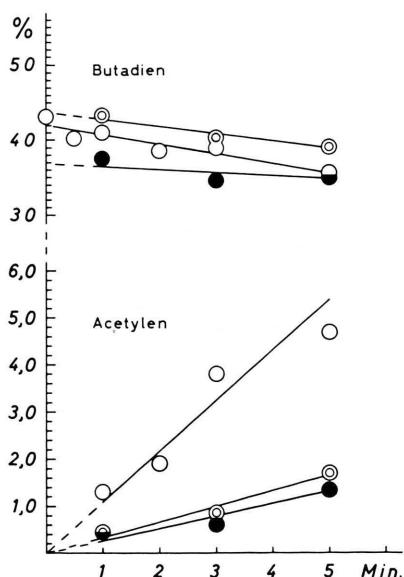


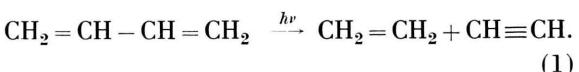
Abb. 2. Die auf die gesamten C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Abspaltungsprodukte bezogenen relativen Anteile an Butadien und Acetylen in Abhängigkeit von der Belichtungszeit.

○ bei 0,2 Torr, ○ bei 0,5 Torr, ● bei 1,0 Torr.

\* Strömende Versuche bei höheren Drucken als 0,2 Torr scheiterten, weil für die gaschromatographische Analyse die Ausbeuten zu gering und die aufgefangenen Cyclohexanmengen zu groß wurden.

nebst kleinen Mengen von Äthan, Propan, Allen, Propin und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffen (n-Butan, Buten-1, cis- und trans-Buten-2) sowie Spuren von C<sub>5</sub>-Kohlenwasserstoffen. Höhere Reaktionsprodukte als die C<sub>6</sub>-Kohlenwasserstoffe wurden nicht untersucht.

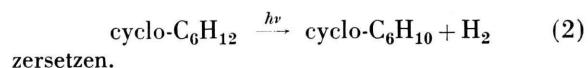
Setzt man die gesamte C<sub>2</sub>-, C<sub>3</sub>- und C<sub>4</sub>-Kohlenwasserstoffmenge gleich 100% (Cyclohexen wird also nicht mitgerechnet), so bekommt man *relative* Zusammensetzungen, welche bei verschiedenen Belichtungszeiten innerhalb der Fehlergrenzen ziemlich konstant bleiben. Auffallend ist jedoch, daß der Acetylengehalt mit zunehmender Belichtungszeit ansteigt, wobei eine entsprechende Abnahme von 1,3-Butadien festzustellen ist (Abb. 2). Deshalb ist der Abbau von 1,3-Butadien und die damit verknüpfte Entstehung von Acetylen höchstwahrscheinlich als eine sekundäre Reaktion des durch Zersetzung des Cyclohexans entstandenen 1,3-Butadiens anzusehen. SRINIVASAN<sup>6</sup> hat die direkte Photolyse des 1,3-Butadiens untersucht und die nachstehende Reaktion als Hauptprozeß angegeben:



In Übereinstimmung mit diesem Ergebnis haben wir, um die „ursprüngliche“ Zusammensetzung des Reaktionsgemisches zu bekommen, jeweils vom Äthylen den Acetylengehalt abgezogen bzw. dem 1,3-Butadien denselben Acetylengehalt zugerechnet. Mit den auf diese Weise errechneten prozentualen Werten wurde die Tab. 1 aufgestellt. Wie sie zeigt, sind die relativen Zusammensetzungen der Reaktionsprodukte bei jedem Druck unabhängig von der Belichtungszeit, so daß man daraus einen Mittelwert errechnen kann.

In Abb. 3 ist die gesamte Ausbeute des Cyclohexens (auf das ursprünglich vorhandene Cyclohexan bezogen) der Belichtungszeit gegenübergestellt, wobei eine lineare Abhängigkeit festzustellen ist.

Da das Cyclohexen aus Cyclohexan unmittelbar nur durch Wasserstoffabspaltung entstehen kann, stellt die Gerade die Anzahl der Moleküle dar, die sich gemäß der Gleichung



<sup>6</sup> R. SRINIVASAN, J. Amer. Chem. Soc. **82**, 5063 [1960].

Belichtungszeit (Min.)	Druck (Torr)	% / 0				
		Äthylen	Äthan	Propen	Propan + Propin	C <sub>4</sub> -Kohlenwasserstoffe *
5	0,2	52,5	2,0	2,7	0,3	42,5
3	0,2	50,7	2,1	2,6	0,2	44,4
2	0,2	53,8	2,0	2,6	0,2	41,4
1	0,2	51,8	1,8	2,6	0,5	43,3
1/2	0,2	53,3	1,9	2,5	0,3	42,0
Strömend **	0,2	51,8	2,1	2,5	0,4	43,2
Mittelwert	0,2	52,3	2,0	2,6	0,3	42,8
5	0,5	54,0	2,3	1,9	0,3	41,5
3	0,5	54,5	1,6	2,0	0,4	41,5
1	0,5	52,3	1,3	1,9	0,6	43,9
Mittelwert	0,5	53,6	1,7	1,9	0,4	43,4
5	1,0	59,1	1,2	2,3	0,5	36,9
3	1,0	61,2	0,7	2,5	0,3	35,3
1	1,0	58,6	0,7	2,4	0,3	38,0
Mittelwert	1,0	59,6	0,9	2,4	0,4	36,7

\* Enthalten mehr als 97% 1,3 Butadien.

\*\* Die Belichtungszeit wird gleich Null angenommen.

Tab. 1.

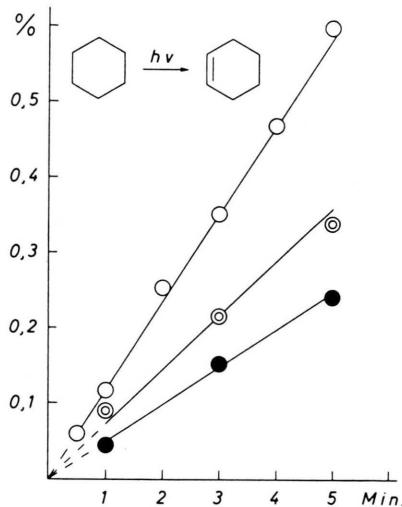


Abb. 3. Prozentualer Anteil der in Cyclohexen zerfallenen Cyclohexanmoleküle als Funktion der Belichtungszeit.  
○ bei 0,2 Torr, ○ mit einem Punkt bei 0,5 Torr, ● bei 1,0 Torr.

Eine entsprechende Darstellung (Abb. 4) für die gesamte 1,3-Butadienausbeute (ebenfalls auf das Cyclohexan bezogen) gelang, indem man die jeweilige Butadienmenge mit dem Faktor: Konzentration zur Zeit Null/Konzentration zur Zeit *t* multipliziert hat. Da das 1,3-Butadien aus Cyclohexan unmittelbar nur durch eine zweifache Ringaufspaltung entstehen kann, stellt die erhaltene Gerade nicht nur die Abhängigkeit der gesamten 1,3-Butadienausbeute gegen die Belichtungszeit dar, sondern auch die der Reaktion:

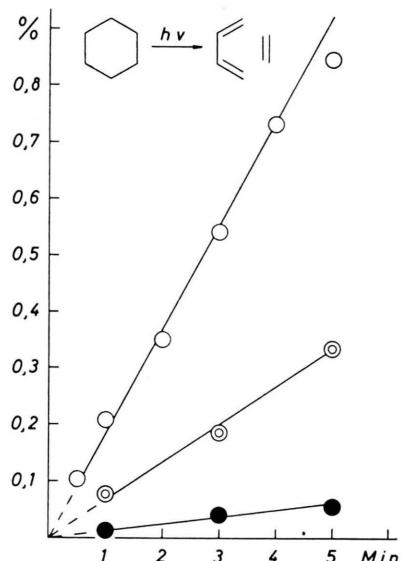
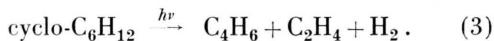


Abb. 4. Prozentualer Anteil der in Butadien und Äthylen zerfallenen Cyclohexanmoleküle als Funktion der Belichtungszeit.  
○ bei 0,2 Torr, ○ mit einem Punkt bei 0,5 Torr, ● bei 1,0 Torr.

Um den Überschuß an Äthylen, im Vergleich zum 1,3-Butadien, zu erklären, die sonst gemäß der Gl. (3) im Verhältnis 1 : 1 zueinander stehen sollten, wurde die Reaktion:



angenommen. Ein analoger Abbauprozess wird von SRINIVASAN<sup>6</sup> bei der Cyclohexadienphotolyse angegeben. In Abb. 5 ist ein Drittel des Äthylenüberschusses im Verhältnis zum 1,3-Butadien der Belichtungszeit gegenübergestellt. Die ebenfalls erhaltenen

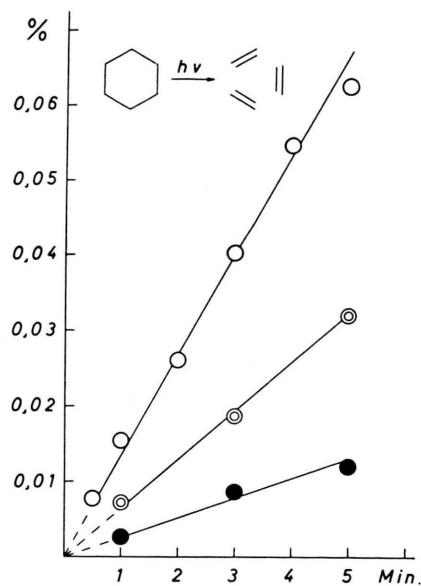


Abb. 5. Prozentualer Anteil der in Äthylen zerfallenen Cyclohexanmoleküle als Funktion der Belichtungszeit.  
○ bei 0,2 Torr, ◎ bei 0,5 Torr, ● bei 1,0 Torr.

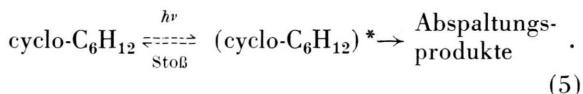
tene Gerade entspricht also dem zeitlichen Verlauf der Reaktion (4). Es ist darauf hinzuweisen, daß die eben erwähnten, geringen Ausbeuten, die sich auf die bei jedem Versuch angesetzte gesamte Cyclohexanmenge beziehen, von dem Verhältnis: Volumen des Reaktionsraumes zum toten Raum abhängen. Sie geben also keine Auskunft über die entsprechenden — verständlicherweise größeren — Quantenausbeuten.

## Diskussion

Aus den Abb. 3, 4 und 5 ist zu entnehmen, daß der Zerfall des Cyclohexans bei den drei vorgeschlagenen Abbauprozessen mit konstanter Reaktionsgeschwindigkeit vor sich geht. Diese Voraussetzung muß schlechthin erfüllt werden, damit von Primärprozessen die Rede sein kann.

Die gesamte Ausbeute von Reaktionsprodukten nimmt mit zunehmendem Druck ab. Daraus ist zu schließen, daß das Cyclohexanmolekül durch Lichtabsorption in einen angeregten Zustand versetzt wird, in dem die mittlere Lebensdauer des Moleküls

größer ist als die Zeitspanne zwischen zwei aufeinanderfolgenden Zusammenstößen. Das angeregte Cyclohexanmolekül kann also, abgesehen von Emissionsvorgängen, entweder zerfallen oder durch Stoß deaktiviert werden:



Nach der kinetischen Gastheorie wird die mittlere freie Weglänge durch  $L = 3 \eta / \rho \bar{c}$ , wo  $\bar{c} = \sqrt{8 R T / \pi M}$ , angegeben. Bei 300 °K beträgt der Viskositätskoeffizient des Cyclohexans<sup>7</sup>:  $\eta = 699,7 \cdot 10^{-7}$  Poise, so daß die Zeitspanne zwischen zwei Stößen ( $L/\bar{c}$ ) sich durch die obenstehenden Gleichungen schätzungsweise ausrechnen läßt. Man bekommt  $6 \cdot 10^{-8}$  sec bei 1,0 Torr,  $10^{-7}$  sec bei 0,5 Torr und  $3 \cdot 10^{-7}$  sec bei 0,2 Torr. Diese Werte sind von der gleichen Größenordnung wie die in der Literatur angenommene Lebensdauer eines angeregten Singulettzustandes<sup>8</sup>.

Bevor ein Zusammenstoß stattfindet, kann sich das angeregte Molekül in kleinere Bruchteile aufspalten. Betrachtet man nur die vier Hauptabbauprodukte bei der direkten Cyclohexanphotolyse, so läßt sich ihre Entstehung durch die verschiedene Häufigkeit, mit der die drei Prozesse (2), (3) und (4) und der Prozeß



aufreten, quantitativ erklären.

Für den Abbau des angeregten Moleküls gibt es bekanntlich zwei verschiedene Mechanismen, nämlich die Intramolekular- und die Radikalspaltung. Durch beide ist die Entstehung von Cyclohexen verständlich, und zwar durch intramolekulare Wasserstoffabspaltung:



oder über freie Radikale, wobei der Primärprozeß ist:



Zwei Cyclohexylradikale können zu Cyclohexen und Cyclohexan disproportionieren<sup>1</sup> oder, wie in ähnlichen Fällen angenommen wird<sup>9–11</sup>, kann ein Cyclohexylradikal sich intramolekular, durch Wasserstoffabspaltung, in ein Cyclohexenylradikal zersetzen,

<sup>7</sup> G. A. McD. CUMMINGS, J. C. McCoubrey u. A. R. UBBELOHDE, J. Chem. Soc. **1952**, 2725.

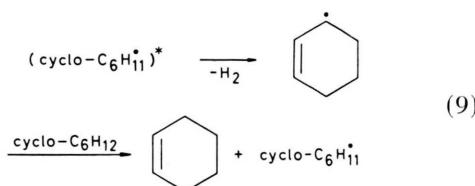
<sup>8</sup> T. FÖRSTER, Fluoreszenz organischer Verbindungen, Vandenhoeck & Ruprecht, Göttingen 1951, S. 156.

<sup>9</sup> J. R. McNESBY u. A. S. GORDON, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4593 [1957].

<sup>10</sup> A. S. GORDON u. S. R. SMITH, J. Chem. Phys. **34**, 331 [1961].

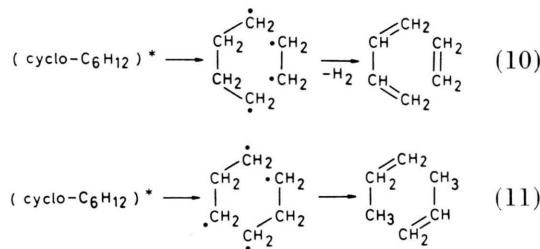
<sup>11</sup> A. S. GORDON u. S. R. SMITH, J. Chem. Phys. **66**, 521 [1962].

welches sich durch Zusammenstoß mit einem Cyclohexanmolekül zu Cyclohexen stabilisiert:



Die Intramolekulärabspaltung (7) ist mit 28,59 kcal/Mol (Hydrierungswärme des Cyclohexens) endothermisch<sup>12</sup>. Bei der Radikalabspaltung beträgt die C – H-Bindungsenergie 97,71 kcal/Mol<sup>13</sup>, entsprechend dem Licht der Wellenlänge  $\lambda = 2925 \text{ \AA}$ . Da die Absorption von Cyclohexan weit im kurzwelligeren UV liegt<sup>14</sup>, speichert das Cyclohexylradikal überschüssige Energie, die seine weitere Umsetzung auszulösen vermag. Stöchiometrisch lässt sich die Entstehung von  $\text{C}_2$ - und  $\text{C}_4$ -Kohlenwasserstoffen durch den von ARAI, SATO und SHIDA<sup>2</sup> vorgeschlagenen Radikalmechanismus, nach dem äquimolekulare Buten- und Äthylenanteile bzw. Äthan- und Butadienanteile zu erwarten sind, nicht erklären. Um aber die Bildung der in kleinen Mengen auftretenden Abbaustoffe zu deuten, wäre evtl. auch die Radikalpaltung in Betracht zu ziehen.

Die intramolekulare Ringspaltung erfolgt höchstwahrscheinlich über kurzlebige Biradikale<sup>15</sup>:



Die C – C-Bindungsenergie beim Cyclohexan wird neuerdings mit 85,4 kcal/Mol angenommen<sup>13</sup>. Eine

zweifache Ringaufspaltung würde dementsprechend 170,8 kcal/Mol betragen. Für das Licht der entsprechenden Wellenlänge ( $\lambda = 1674 \text{ \AA}$ ) ist das angewandte Quarzfenster noch durchlässig<sup>16</sup>. Das aus der asymmetrischen Ringaufspaltung (10) entstandene Äthylenradikal ist nichts anderes als Äthylen im Triplettzustand. Bei dem  $T \rightarrow N$ -Übergang werden 75 kcal/Mol freigegeben<sup>17</sup>.

Das Tetramethylenradikal stabilisiert sich durch Wasserstoffabspaltung zu Butadien, so daß die zweifache C – H-Bindungsspaltung auf Kosten der bei der Bildung von einem Molekül Wasserstoff und von zwei Kohlenstoff-Kohlenstoff-Doppelbindungen freigegebenen Energie ermöglicht wird<sup>18–20</sup>.

Bei der symmetrischen Ringaufspaltung (11) entstehen zwei Trimethylenradikale, die sich durch intramolekulare Wasserstoffwanderung<sup>21–23</sup> zu Propylen stabilisieren.

Dagegen ist die dreifache Ringspaltung, die 256,2 kcal/Mol (entspr.  $\lambda = 1115 \text{ \AA}$ ) benötigen würde, durch den gleichen Mechanismus nicht zu erklären, da Quarz für Licht dieser Wellenlänge undurchlässig ist.

Viel kleiner ist aber die Wärmetönung der gesamten Reaktion:



wie sie sich aus den Bildungsenthalpien des Cyclohexans und des Äthylens<sup>24</sup> ausrechnen lässt. Wahrscheinlich beteiligt sich bei der Ringaufspaltung die bei der Bildung der Äthylendoppelbindungen freigegebene Energie. Die in den Gln. (10), (11) und (12) dargestellten Prozesse sind bereits beim Abbau des Cyclohexanmoleküls durch Elektronenstoß in der positiven Säule in Entladungsrohren<sup>25</sup> sowie bei der Radiolyse des Cyclohexans durch  $\alpha$ -Teilchen<sup>26</sup> angenommen worden.

<sup>12</sup> G. B. KISTIAKOWSKY, J. R. RUHOFF, H. A. SMITH u. W. E. VAUGHAN, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 143 [1936].

<sup>13</sup> E.G. LOVERING u. O. BIN M. NOR, Canad. J. Chem. **40**, 199 [1962].

<sup>14</sup> L. W. PICKETT, M. MUNTZ u. E. M. MCPHERSON, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 4864 [1951].

<sup>15</sup> P. NANGIA u. S. W. BENSON, J. Amer. Chem. Soc. **84**, 3411 [1962].

<sup>16</sup> H. B. KLEVENS u. J. R. PLATT, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 3056 [1947].

<sup>17</sup> A. E. REMICK, Electronic Interpretations of Organic Chemistry, J. Wiley & Sons, Inc., New York 1950, p. 540.

<sup>18</sup> F. O. RICE, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 1961 [1931].

<sup>19</sup> J. R. MCNESBY, C. M. DREW u. A. S. GORDON, J. Chem. Phys. **24**, 1260 [1956].

<sup>20</sup> H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Spectrochim. Acta **12**, 981 [1959].

<sup>21</sup> A. KOSSIAKOFF u. F. O. RICE, J. Amer. Chem. Soc. **65**, 590 [1943].

<sup>22</sup> A. S. GORDON u. J. R. MCNESBY, J. Chem. Phys. **31**, 853 [1959].

<sup>23</sup> S. W. BENSON, J. Chem. Phys. **34**, 521 [1961].

<sup>24</sup> American Petroleum Research Institute Project 44: Handbook of Chemistry and Physics, 37. Ed., Chemical Rubber Publ. Co., Cleveland, Ohio, 1956, p. 1753.

<sup>25</sup> H. SCHÜLER u. G. ARNOLD, a) Z. Naturforsch. **17a**, 670 [1962]; b) ibid. **18a**, 604 [1963].

<sup>26</sup> J. M. RAMARADHYA u. G. R. FREEMAN, J. Chem. Phys. **34**, 1726 [1961].

### Schlußfolgerung

Die direkte UV-Cyclohexan-Photolyse bei Raumtemperatur und niedrigen Drucken (bis 1 Torr) liefert hauptsächlich: Cyclohexen, Äthylen, 1,3-Butadien und Propen, deren Entstehung sich durch die folgenden Reaktionen erklären läßt:

- (1) cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> → cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>10</sub> + H<sub>2</sub>;
- (2) cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> → C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + H<sub>2</sub>;
- (3) cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> → 3 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>;
- (4) cyclo-C<sub>6</sub>H<sub>12</sub> → 2 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>.

Die Prozesse (2) und (3) sind höchstwahrscheinlich durch intramolekulare Spaltungen zu erklären.

Dagegen ist für die Prozesse (1) und (4) ebenso eine Radikalspaltung anzunehmen. Eine eingehendere Untersuchung der Reaktionsprodukte, nämlich der Kohlenwasserstoffe höheren Molekulargewichts, sowie die Anwendung von Radikalfängern und die Ermittlung von Quantenausbeuten erweisen sich also als unumgänglich.

Die Anregung zur vorliegenden Arbeit stammt von dem vor kurzem verstorbenen Herrn Prof. H. SCHÜLER. Für seine wissenschaftliche Unterstützung und für seine wertvollen Ratschläge bin ich ihm zu großem Dank verpflichtet. — Herrn Dipl.-Phys. G. ARNOLD möchte ich für die Zuordnung der Banden bei den gaschromatographischen Analysen sowie für verschiedene Hinweise meinen besten Dank aussprechen.

## Elektronendichthebestimmungen mit einer Mikrowellenbrücke in schwach ionisierten Plasmen\*

H. H. BRÖMER und F. DÖBLER

Physikalisches Institut der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **20 a**, 599—606 [1965]; eingegangen am 24. Dezember 1964)

A microwave bridge, similar to the optical JAMIN interferometer, has been developed in order to determine the electron density in weakly ionized decaying plasmas. The discharge vessel was located in the open space between two horn antennas.

A rather homogeneous excitation was accomplished by using an electrodeless high frequency ( $f = 13,6$  MHz) discharge.

Contrary to the common practice of using phase displacements several times of  $\pi$ , only very small displacements of the signal phase, traversing the plasma, have been used. The dimensions of the discharge vessel and the frequency of the microwave ( $f = 23$  GHz;  $\lambda = 1,3$  cm) have been properly chosen in order to have proportionality between the mean electron density and the oscilloscope trace. The range of electron-density investigated was about  $10^8$  to  $10^{10}$  cm<sup>-3</sup>.

The operation of the bridge has been investigated during the afterglow of a decaying nitrogen plasma.

Simultaneous optical observations have shown that the intensity of the first negative bands of N<sub>2</sub><sup>+</sup> (B<sup>2</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>—X<sup>2</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) is nearly proportional to the electron density. Using this correlation, the electron density profile across the discharge vessel has been evaluated. It could be shown that the time dependence of the electron density in the afterglow changes strongly within the discharge vessel. A comparison between the measurements of the electron density and the optical observations has shown that the microwave bridge is able to give some details of the electron density profile across the discharge vessel, inspite of the large wavelength used, compared with the dimensions of the discharge vessel.

In einer abklingenden Entladung in sehr reinem Stickstoff kann die Existenz von N<sub>2</sub><sup>+</sup>-Ionen durch Beobachtung ihrer optischen Emission über Zeiträume von Sekunden nach Abschalten der Entladung nach-

gewiesen werden<sup>1</sup>. Es sollte versucht werden, die optischen Untersuchungen durch Bestimmungen des zeitlichen Verlaufes der Elektronendichte mit Mikrowellen zu ergänzen<sup>2</sup>.

\* Die vorliegende Arbeit enthält einen Teil der Ergebnisse einer Dissertation (F. DÖBLER, Technische Hochschule Braunschweig, 16. 1. 1964). Wesentliche Teile der vorliegenden Arbeit wurden in Karlsruhe auf der Frühjahrestagung des Regionalverbandes Württemberg-Baden-Pfalz der Deutschen Physikalischen Gesellschaft am 18. 3. 1964 vorgetragen (H. H. BRÖMER u. F. DÖBLER, Phys. Verh. **4**, 235 [1964]).

<sup>1</sup> H. H. BRÖMER, Z. Phys. **158**, 133 [1960].

<sup>2</sup> Über ein erstes Ergebnis dieser Untersuchungen, den Nachweis der Neubildung von Ladungsträgern im abklingenden Plasma auch an abgeschlossenen Entladungsgefäß, wurde bereits kurz berichtet<sup>3</sup>. Zuvor wurde ein analoger Prozeß in aktiviertem strömendem Stickstoff von BRODIA und TANAKA<sup>4</sup> durch Sondennmessungen gefunden.

<sup>3</sup> F. DÖBLER, Z. Naturforsch. **18 a**, 431 [1963].

<sup>4</sup> H. P. BRODIA u. J. TANAKA, J. Chem. Phys. **36**, 236 [1962].