

# Untersuchung der Photodissoziation von Butadien-(1,3), Buten-(1), Hydrazin und Akrolein im Massenspektrometer

K. BERGMANN und W. DEMTRÖDER\*

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforschg. 22 a, 2027—2035 [1967]; eingegangen am 27. Juli 1967)

The primary processes in the photodissociation of 1,3-butadiene, 1-butene, hydrazine and acrolein are investigated by direct detection of the fragments in a mass spectrometer at pressures of  $10^{-4}$  mm Hg in the reaction chamber. The light of a pulsed high pressure argon flash lamp is focussed into a molecular beam inside the ion-chamber. A definite wavelength-range of this light continuum is selected by the transmission limit of the quartz optic and the absorption bands of the molecules under investigation. With the special technique used here, collisions do not occur during the time between photon impact and primary product detection. The resulting primary photodissociation fragments are as follows:

- a) butadiene:  $\text{C}_3\text{H}_3 + \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_4\text{H}_5 + \text{H}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_2$ ;  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3$ ;  $\text{C}_4\text{H}_4 + \text{H}_2$
- b) 1-butene:  $\text{C}_4\text{H}_7 + \text{H}$ ;  $\text{C}_3\text{H}_5 + \text{CH}_3$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$ ;  $\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_3$
- c) hydrazine:  $\text{N}_2\text{H}_3 + \text{H}$ ;  $\text{NH}_2 + \text{NH}_2$
- d) acrolein:  $\text{C}_2\text{H}_2\text{CHO} + \text{H}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_4 + \text{CO}$ ;  $\text{C}_2\text{H}_3 + \text{HCO}$ .

The probabilities for these different dissociation modes are derived from the measured ion spectra of the neutral photodissociation fragments that are produced by electrons of different energies. A comparison is made with results of photolysis at higher pressures and some conclusions concerning the original excited state of the parentmolecules and fragment energies are discussed.

In den letzten Jahren hat die systematische Untersuchung photochemischer Reaktionen, wie z. B. der Valenztautomerisierung, Polymerisation und Dissoziation von Molekülen unter Einwirkung von Licht, immer mehr an Bedeutung gewonnen<sup>1,2</sup>. Durch Lichtabsorption können elektronisch angelegte Zustände im Molekül erreicht werden, von denen aus neue chemische Reaktionen, u. U. über Stöße mit anderen Partnern, möglich sind, die durch thermische Aktivierung nicht zustande kommen.

In vielen Fällen sind aber die eigentlichen Primärprozesse bei diesen Photoreaktionen nicht bekannt oder nur auf indirekte Weise aus den Experimenten erschlossen worden. Das liegt daran, daß die Mehrzahl der Untersuchungen in Lösungen oder bei hohen Drucken und langen Belichtungszeiten gemacht wurde, so daß bis zum Nachweis der Reaktionsprodukte infolge von Stößen der Reaktionspartner untereinander oder mit der Wand Folgereaktionen eintreten, vor allem, wenn die primären Spaltprodukte Radikale sind. Manche Fragmente

können außerdem durch das mehrere Minuten bis Stunden lang eingestrahlte Licht weiter dissoziieren, so daß man häufig eine große Zahl von Folgeprodukten erhält, die üblicherweise durch ihre chemischen Reaktionen chromatographisch oder massenspektrometrisch nachgewiesen werden.

Um die Primärprozesse isoliert zu untersuchen, muß man dafür sorgen, daß während der Zeit zwischen der Absorption eines Photons und dem Nachweis der Dissoziationsprodukte keine Stöße vorkommen.

Experimente in dieser Richtung, bei denen die Moleküle bei einem Druck von  $10^{-2}$ — $10^{-3}$  Torr bestrahlt wurden, und die dabei entstehenden Fragmente durch ein kleines Loch in die Ionenquelle eines Massenspektrometers diffundieren konnten, sind von KISTIAKOWSKY<sup>3</sup>, COLLIN und LOSSING<sup>4</sup>, BECKEY und GROTH<sup>5</sup> und OKABE<sup>6</sup> gemacht worden. Unter den von den Autoren angegebenen Bedingungen erleiden aber die Moleküle bis zum Nachweis immer noch etwa  $10^2$ — $10^3$  Stöße, so daß Folge-

\* Derzeitige Adresse: Joint Institute for Laboratory Astrophysics, University of Colorado, Boulder, Colorado 80302.

<sup>1</sup> Eine zusammenfassende Darstellung mit ausführlichen Literaturangaben bis 1966 findet man z. B. in: J. G. CALVERT u. J. N. PITTS, jr., Photo-Chemistry, John Wiley and Sons, New York 1966.

<sup>2</sup> Advances in Photochemistry, Bd. I—IV, Interscience Publishers, New York.

<sup>3</sup> G. B. KISTIAKOWSKY u. P. H. KIDD, J. Am. Chem. Soc. **79**, 4825 [1957].

<sup>4</sup> J. COLLIN u. F. P. LOSSING, Can. J. Chem. **35**, 778 [1957].

<sup>5</sup> H. D. BECKEY u. W. GROTH, Z. Phys. Chem. **20**, 307 [1959].

<sup>6</sup> H. OKABE, H. D. BECKEY u. W. GROTH, Z. Naturforschg. **21a**, 135 [1966].



reaktionen zwar eingeschränkt, aber nicht ausgeschlossen sind.

BECKEY und OKABE benutzen zum Nachweis eine Feldionenquelle mit dem Vorteil, daß bei geeigneten Betriebsdaten keine weitere Fragmentierung der Photoreaktionsprodukte eintritt. Da jedoch bei dieser Methode die unterschiedlichen Nachweiswahrscheinlichkeiten für die einzelnen Bruchstücke unbekannt sind, kann man keine quantitativen Angaben über die Häufigkeit der verschiedenen Zerfälle beim Photoprozeß machen.

In der vorliegenden Arbeit wird bei Vermeidung von Stößen die Photodissoziation von 1,3-Butadien, 1-Buten, Hydrazin und Akrolein direkt in der Ionenquelle eines konventionellen Massenspektrometers bei einem Druck von  $10^{-4}$  Torr untersucht. Dieses Verfahren erlaubt bei Kenntnis der relativen Ionisierungsquerschnitte der primären Bruchstücke auch quantitative Aussagen über die Wahrscheinlichkeit der einzelnen Dissoziationswege, ist aber bei den bisher erreichten Lichtintensitäten im Quarz UV beschränkt auf Moleküle mit einem molaren Absorptionskoeffizienten  $\varepsilon > 5000$ .

## Experimentelle Anordnung

### A. Lichtquelle

Da bei den im Reaktionsraum verwendeten niedrigen Drucken selbst bei einem molaren Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon = 10000$  nur etwa  $10^{-4}$  aller eingestrahlten Quanten absorbiert werden, braucht man eine besonders intensive UV-Quelle, die außerdem ein kleines Leuchtvolumen haben muß, das durch eine Suprasillinse in die Ionenquelle abgebildet werden kann.

Für diese speziellen Anforderungen wurde eine Lampe mit folgendem Aufbau konstruiert<sup>7</sup>: Ein induktionsarmer Stoßkondensator ( $1 \mu\text{F}$ ,  $30 \text{ kV}$ ) wird über eine fremdgezündete Dreielektrodenstrecke (Wolframstifte  $5 \text{ mm} \varnothing$ , Abstand  $6 \text{ mm}$ , Zündelektrode  $1,5 \text{ mm} \varnothing$ ) in einer Argon-Hochdruckatmosphäre mit einer Folgefrequenz von  $2 \text{ Hz}$  entladen. Zur Zündung wird ein Thyatron benutzt, dessen Entladungspuls über eine Hilfsfunkenstrecke und einen Hochspannungstransformator in einen stromstarken Zündpuls für die Hauptentladung transformiert wird<sup>8</sup>. Die UV-Ausbeute der Entladung nimmt mit wachsendem Druck und steigender Spannung zu<sup>7,9</sup>. Deshalb ist diese Lampe für eine Argonfüllung bis zu 20 Atmosphären bei Spannungen bis  $15 \text{ kV}$  konstruiert. Es zeigte sich jedoch, daß die Verdampfung des Elektrodenmaterials mit steigender Betriebsspannung stark zunimmt, so daß sich auf der abbil-

denden Linse im Verlauf der Messung ein Belag niederschlug, der vor allem den UV-Anteil der Strahlung absorbierte. Übliche Betriebsdaten waren daher  $10 \text{ kV}$  und 15 Atmosphären. Die Halbwertsbreite des Lichtpulses war bei diesen Werten etwa  $10 \mu\text{sec}$  im UV.

Das Emissions-Kontinuum der Lampe läßt sich annähernd beschreiben durch einen schwarzen Strahler von  $3 \cdot 10^4 \text{ K}$ . Die gesamte UV-Intensität unterhalb  $4000 \text{ \AA}$  beträgt  $10^{17}$  Quanten pro Blitz in 1 Sterad, von denen im Bereich um  $2000 \text{ \AA}$  etwa  $3 \cdot 10^{14}$  Quanten pro  $100 \text{ \AA}$ -Intervall in die Ionenquelle abgebildet werden. Durch die Absorptionsbande des jeweils untersuchten Gases und die untere Durchlaßgrenze der Quarzoptik wird aus diesem Kontinuum ein definierter Wellenlängenbereich ausgefiltert, der für die Photodissoziation verantwortlich ist (s. Abb. 1).

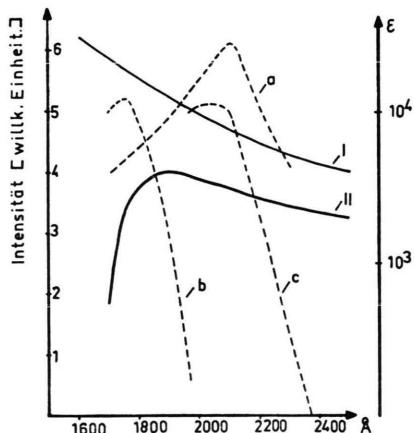


Abb. 1. Spektrale Verteilung der Blitzlampenintensität ohne (I) und mit (II) Absorption durch die Suprasiloptik (linke Ordinate) und gemittelte Absorptionskurven (soweit bekannt) (a) für Butadien-(1,3), (b) Buten-(1) und (c) Akrolein (rechte Ordinate).

### B. Ionenquelle

In der Ionenquelle kreuzen sich der Molekularstrahl, der Elektronenstrahl und das Licht (s. Abb. 2). Der Molekularstrahl wird durch eine ZACHARIAS-Dusche<sup>10,11</sup> bei einem Druck von  $10^{-4}$  Torr geformt und oberhalb der Quelle an einer Kühlfläche gefroren. Der Untergrunddruck beträgt bei Gaseinlaß  $1 - 5 \cdot 10^{-6}$  Torr, sonst  $0,4 - 1 \cdot 10^{-6}$  Torr. Ein Repeller konzentriert die Elektronen, deren Potential von  $0 - 300 \text{ V}$  bei Emissionsströmen von etwa  $400 \mu\text{A}$  variiert werden kann, in den Molekularstrahl.

Das Licht durchläuft drei strahlbegrenzende Blenden und nach dem Austritt aus der Quelle ein hochpoliertes Rohr, dessen Potential gegenüber der Quelle  $+50 \text{ V}$  beträgt, und das durch eine gegen den Strahl geneigte Glasplatte abgeschlossen wird. Durch diese Anordnung soll verhindert werden, daß Licht aus Metallwänden Photoelektronen aus-

<sup>7</sup> K. ZIMMERMANN, Diplomarbeit, Freiburg 1964.

<sup>8</sup> F. FRÜNGEL, Impulstechnik, Akadem. Verlagsges., Leipzig 1960, S. 131 ff.

<sup>9</sup> G. GLASER, Optik 7, 41 [1950].

<sup>10</sup> J. R. ZACHARIAS u. R. D. HARN, jr., Quart. Prog. Rep. Res. Lab. of Electronics MIT Okt. 1954.

<sup>11</sup> G. BECKER, Z. Phys. 162, 290 [1961].

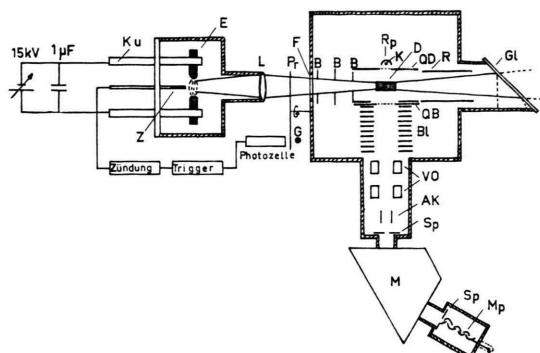


Abb. 2. Abbildung der Blitzlampe in die Ionenquelle des Massenspektrometers.

Ku = Kupferzuführungen,	D = Molekularstrahl-
E = Wolframelektroden,	dusche,
Z = Zündstift,	QD = Elektronenanode,
L = Suprasillinse,	QB = Ionenzähleinblende,
Pr = Propeller,	R = Lichtaustrittsrohr,
G = Glühbirne,	GL = Austrittsglasfenster,
F = Fenster,	VO = Vierpoloptik,
B = Blenden,	AK = Ablenkkondensator,
Rp = Elektronenrepeller,	Sp = Spalte,
K = Kathode,	Mp = Ionenmultiplierr.

lässt, die durch Potentialdifferenzen im Spektrometer genügend Energie gewinnen können, um das untersuchte Gas zu ionisieren und dadurch die Meßresultate verfälschen würden.

Die Ionen werden aus der Quelle durch ein Feld von 0–4 V zwischen QB und QD abgezogen, im homogenen Feld der 10 Ringblenden auf 2 kV beschleunigt und hinter einem magnetischen 60°-Sektorfeld auf den Eintrittsspalt des Ionenmultipliers abgebildet. Zur Vermeidung von Aufladungen ist die Quelle versilbert und kann bis 150°C geheizt werden.

### Meßmethode

Die Energie des Lichtes ist kleiner als 7 eV, liegt also unterhalb des niedrigsten Ionisationspotentials (IP) der neutral gebildeten Bruchstücke, die dann zum Nachweis durch Elektronenstoß ionisiert werden.

Bei Elektronenenergien zwischen dem IP und dem Auftrittspotential (AP) werden während der Blitzdauer (10 μs) nur die Bruchstücke nachgewiesen, die durch Photodissoziation entstehen. Auf der Muttermasse erscheint ein negativer Puls, der ein Maß für die Zahl der dissozierten Moleküle ist (Gasdichtemodulation). Man sieht bei diesen niedrigen Elektronenenergien zwar unmittelbar, welche

primären Bruchstücke entstehen, aber quantitative Aussagen sind nicht möglich, weil wegen der unterschiedlichen IP und AP der einzelnen Bruchstücke für jede untersuchte Masse eine andere Elektronenenergie eingestellt werden muß, wodurch sich die Nachweiswahrscheinlichkeit ändert. Außerdem sind im allgemeinen die relativen Ionisationsquerschnitte nahe der Schwelle nicht bekannt und so klein, daß aus Intensitätsgründen das Signal-Rausch-Verhältnis schlecht wird.

Bei Elektronenenergien etwas oberhalb des AP werden die ionisierten Bruchstücke zum Teil auch schon direkt durch Elektronenstoß aus dem Muttermolekül gebildet und überlagern sich den primären Dissoziationsprodukten. Die sekundäre Fragmentierung der primären Produkte durch Elektronen ist aber im allgemeinen hier noch zu vernachlässigen. Man kann in diesem Fall bei fest eingestellter Elektronenenergie ein qualitatives Bild über die Art der entstehenden Primärprodukte bekommen und, in Verbindung mit Messungen bei hohen Energien, auch Aufschlüsse über eventuelle Anregung von Bruchstücken bei der Photospaltung erhalten.

Quantitative Aussagen sind leichter möglich bei Messungen weit oberhalb des IP (50–70 eV), da hier die Nachweiswahrscheinlichkeit für die Bruchstücke größer ist und Daten über relative Ionisationsquerschnitte und Massenspektren zur Verfügung stehen<sup>12, 13, 14</sup>. Jedoch nimmt mit wachsender Elektronenenergie die Fragmentierung der Photoprodukte und des Muttermoleküls durch Elektronenstoß zu, wodurch das Rauschen des eigentlichen Photodissoziationssignales vergrößert wird, und das Signal-Rausch-Verhältnis ohne besondere Maßnahmen bis zu 10<sup>-3</sup> pro Puls betragen kann. Um dieses Verhältnis zu verbessern, wird der Hauptverstärker nur für etwa 20 μsec durch ein gate geöffnet, dessen Verzögerung gegen den Lichtblitz wegen der unterschiedlichen Laufzeiten der einzelnen Massen im Spektrometer variabel ist (siehe Abb. 3).

Durch einen Propeller, der auch den Photozellenpuls erzeugt, mit dem die Lampe, der Hauptverstärker und der phasenempfindliche Gleichrichter synchron angesteuert werden, wird jeder zweite Lichtblitz abgedeckt. Die Differenz zwischen den

<sup>12</sup> Mass Spectral Data; Chem. and Petroleum Res. Lab., Pittsburgh.

<sup>13</sup> J. D. FARMER u. F. P. LOSSING, Can. J. Chem. **33**, 861 [1955].

<sup>14</sup> F. H. FIELD u. J. L. FRANKLIN, Electron Impact Phenomena, Academic Press, New York 1957.

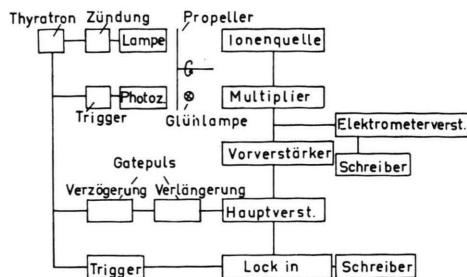


Abb. 3. Blockdiagramm der Gesamtapparatur.

Signalhöhen in der Auf-Phase (Signal + Rauschen) und der Zu-Phase (nur Rauschen) ist ein Maß für die durch Photodissociation entstandenen Bruchstücke. Der phasenempfindliche Gleichrichter integriert diese Differenzen mit einer Zeitkonstanten zwischen 10 und 100 s auf. Durch dieses Verfahren werden auch durch die Funkenentladung verursachte elektrische Einstreuungen in den empfindlichen Verstärkereingang unschädlich gemacht.

Die gesamte Apparatur konnte geprüft werden, indem bei abgedecktem Licht der Elektronenstrahl intensitätsmoduliert wurde. Man erhält dann „simulierte Signale“, die auf allen Massen proportional zu den entsprechenden Gleichstrom-Intensitäten sein müssen. Auf diese Weise wurde auch die Nachweisgrenze der Apparatur sowie das Verhältnis von Puls-Verstärkung zu Gleichstrom-Verstärkung bestimmt, das in die Messung der prozentualen Dissoziationsrate eingeht.

### Auswertverfahren

Bei Elektronenenergien oberhalb des AP überlagert sich auf den Bruchstückmassen den positiven Photodissociationssignalen ein negativer Anteil, da während der Blitzdauer infolge Photospaltung weniger Muttermoleküle für die Fragmentierung durch Elektronenstoß zur Verfügung stehen. Aus der Messung der Gasdichtemodulation (s. o.) und des Massenspektrums der Muttermasse lässt sich dieser negative Anteil auf allen Bruchstückmassen ausrechnen. Das eigentliche Photodissociationssignal

ist dann die Differenz zwischen dem gemessenen Signal und der berechneten Modulation:

$$D_B = S_B - S_M \cdot G_B/G_M,$$

$D_B$  = wirkliches Dissoziationsignal auf der Bruchstückmasse,  
 $S_B$  = gemessenes Signal auf der Bruchstückmasse,  
 $S_M$  = Gasdichtemodulation,  
 $G_B, G_M$  = Gleichstromintensitäten von Bruchstück- bzw. Muttermasse.

Um die Dissoziationssignale auf gleiche Bedingungen reduzieren zu können (z. B. wegen der Abnahme der Lichtintensität durch Bedampfen der Linse), wurde während einer Meßreihe die Gasdichtemodulation auf der Muttermasse wiederholt gemessen und zur Normierung benutzt. Die normierten Signale sind in den Ionenabellen zusammengestellt.

Das Ionspektrum ist eine Überlagerung der Massenspektren aller primären Dissoziationsprodukte. Für stabile Fragmente wurden diese Spektren zur Eichung direkt gemessen, während für Radikale angenommen wurde, daß ihre Spektren vergleichbar sind mit denen der stabilen Moleküle, aus welchen sie sich durch H-Abspaltung ableiten lassen. Gibt es von den zugehörigen stabilen Molekülen mehrere Isomere, so wurde dasjenige Isomer zugrunde gelegt, dessen Spektrum sich am besten mit den Meßergebnissen vereinbaren läßt.

Beginnend mit der größten Bruchstückmasse werden diese Spektren nacheinander von dem Ionspektrum abgezogen. Das Verfahren ist in sich konsistent (Vergleich mit Messungen bei anderen Elektronenenergien), wenn die richtigen Spektren zugrunde gelegt werden. Reste bleiben nur auf den Massen, die als Primärprodukte entstehen. Die Normierung dieser restlichen Bruchstückintensitäten auf gleiche Nachweiswahrscheinlichkeit liefert die relativen Zerfallswahrscheinlichkeiten.

### Meßergebnisse

#### A. Butadien-(1,3)

Während der Blitzdauer werden etwa 5% aller Butadienmoleküle im gemeinsamen Volumen von

Massen	53	52	51	40	39	38	37	28	27	26	25	16	15	14	2	1
Energie																
70 eV	45	15	24	3	100	25	21	47	94	47	10	1	16	12	1	12
25 eV	52	18	12	3	100	6	—	41	49	36	—	1	8	1	—	—

Tab. 1. Ionspektrum der neutralen Photodissociationsbruchstücke von Butadien-(1,3) für verschiedene Elektronenenergien

Licht und Molekularstrahl dissoziiert. Am Ausgang des Lock-in erhält man dann bei einer Zeitkonstanten von 70 s je nach Bruchstückintensität ein Signal-Rausch-Verhältnis von 5–15. Auf jeder Masse wurde etwa 10 Zeitkonstanten lang gemessen und das Schreibersignal graphisch gemittelt. Tab. 1 zeigt die Mittelwerte mehrerer Meßreihen.

Aus diesen auf Masse 39 normierten Meßdaten sollen jetzt die primären Photodissoziationsprodukte und die relativen Wahrscheinlichkeiten für die einzelnen Zerfallswege ermittelt werden:

Aus den Messungen bei 15 eV, wo die Fragmentierung durch die Elektronen gering ist und als sekundäre Fragmente mit niedrigem Auftrittspotential nur die Massen 51, 38, und zum Teil auch 52 durch H-Abspaltung aus den primären Bruchstücken mit niedrigem IP, 53 und 39, entstehen, sieht man zunächst, daß als primäre Photoprodukte die Massen 53, 52, 40, 39, 28, 27 und die entsprechenden Partner in Frage kommen. Masse 40 ist Isotop zu C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>; H und H<sub>2</sub> können bei 15 eV wegen ihres hohen IP nicht nachgewiesen werden. CH<sub>3</sub> und C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> haben im Vergleich zu den anderen Fragmenten ein höheres IP, deshalb sind die gemessenen Intensitäten auf diesen Massen bei 15 eV klein.

Um sicher zu sein, daß die gemessenen Signale wirklich durch Ionisation der neutralen Dissoziationsprodukte entstehen, muß man alle Effekte, die eine Änderung des Massenspektrums während der Blitzdauer bewirken, ausschließen können. Dazu gehört vor allem die Elektronenstoßfragmentierung von angeregten Muttermolekülen. Der durch Lichtabsorption primär erreichte Zustand ist ein angegeregter Singulettterm, dessen Lebensdauer etwa 10<sup>-9</sup> s<sup>15</sup> beträgt. Deshalb ist die Konzentration dieser angeregten Moleküle bei einer durchschnittlichen Aufenthaltsdauer von 10<sup>-5</sup> s im Ionisationsgebiet so gering, daß sie weit unterhalb der Nachweisgrenze liegt.

Durch innere Energieumwandlung im Muttermolekül könnten auch andere langlebigere Tripletzustände erreicht werden, obwohl die Wahrscheinlichkeit für diesen Prozeß wegen des großen Energieunterschiedes gering ist. Die folgenden Argumente zeigen am Beispiel des Signals auf Masse 53, daß es sich wirklich um die Ionisation eines primär gebildeten neutralen Fragmentes handelt.

Das Signal auf Masse 1 ist größer als die Summe aller H<sup>+</sup>-Ionen, die durch sekundäre Fragmentierung der anderen Primärprodukte entstehen und läßt sich vollständig nur erklären durch Ionisation des neutralen H aus der Photodissoziation C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>+H. Außerdem zeigt die Zunahme des Signals auf 53 und die Abnahme auf 52 mit sinkender Elektronenenergie, daß es sich um die Ionisation eines neutralen C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> handelt, dessen Fragmentierung mit der Elektronenenergie abnimmt.

Quantitative Ergebnisse können aus den Messungen bei 70 eV abgeleitet werden mit Hilfe des oben erwähnten Auswertverfahrens, das nun für alle primären Photodissoziationsprodukte durchgeführt werden muß, und das am Beispiel des Radikals C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>, dessen Spektrum zu vergleichen ist mit dem des Moleküls C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>, näher erläutert werden soll:

Dem Zerfall C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>3</sub> durch Elektronenstoß entspricht beim Radikal der Prozeß C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>; dem Zerfall C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dagegen entspricht entweder C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>+C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> oder C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>→C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>+C<sub>2</sub>H.

Da aber auf der Masse 25 nur ein kleines Signal gefunden wurde, das durch sekundäre H-Abspaltung aus dem Primärprodukt C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zu erklären ist, wurde die erste der beiden Zerfallsmöglichkeiten angenommen.

Von dem Vergleichsmolekül gibt es als Isomere u. a.: Butadien-(1,3), Butyn-(1), Butadien-(1,2) und Butyn-(2). Welche dieser Strukturen für C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> zugrunde gelegt werden muß, kann man entscheiden aus dem Prozeß C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>→C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>+CH<sub>3</sub>, der beim Radikal lauten muß: C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>→C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>+CH<sub>2</sub> oder →C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>+CH<sub>3</sub>. Nach Abzug der H-Abspaltung aus 39 bleibt jedoch auf 38 ein so kleiner Rest, daß man diesen letzten Zerfall ausschließen kann.

Für den ersten Zerfall dagegen spricht das relativ große Signal auf Masse 14, das durch andere Fragmentierungen allein nicht vollständig zu erklären ist, denn nach Abzug des bekannten Massenspektrums von CH<sub>3</sub><sup>16</sup> bleibt auf 14 noch ein Rest von etwa 6.

Die Butadien-(1,3) oder Butyn-(1)-Struktur kommen als Ausgangszustand aber nicht in Frage, da deren Spektren einen zu großen Anteil (0,52 bzw. 0,34) des gemessenen Signals auf Masse 39 erklären würden. Es bliebe dann ein zu kleiner Rest für das

<sup>15</sup> R. SRINIVASAN, Advan. Photochem. 4, 113ff. [1966].

<sup>16</sup> O. OSBERGHAUS u. R. TAUBERT, Z. Phys. Chem. Frankfurt 4, 264 [1955].

primäre Bruchstück 39, wogegen die Messungen bei anderen Elektronenenergien und die Größe der Signale auf den Massen 38 und 37 (H bzw. H<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem Primärprodukt C<sub>3</sub>H<sub>3</sub>) sprechen. Wir schließen daraus, daß C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> bei der Photospaltung als C=C=C-C oder C-C≡C-C Struktur entsteht. Eine Unterscheidung zwischen diesen beiden Formen ist hier nicht möglich, da sich die entsprechenden Massenspektren zu wenig unterscheiden. Aus der Signalgröße auf CH<sub>2</sub> kann man aber noch folgern, daß die H-Abspaltung beim Primärprozeß C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>→C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>+H wahrscheinlich aus der CH<sub>3</sub>-Gruppe erfolgt.

Schlüsselt man nach diesem Verfahren das gesamte Ionenspektrum auf, so bleiben nur noch Signale auf den Massen 53, 52, 39, 28, 27, 26, 15, 2 und 1, was auch durch die Messungen bei 15 eV bestätigt wird. Um auf gleiche Nachweiswahrscheinlichkeit zu normieren, muß die unterschiedliche Totalionisation und Gesamtfragmentierung der Bruchstücke berücksichtigt werden. Die Totalionisation wurde dabei proportional zur Zahl der C-Atome angenommen.

Diese Korrekturen führen zu den in Tab. 2 zusammengestellten relativen Zerfallswahrscheinlichkeiten.

(1)	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> + hν → C <sub>3</sub> H <sub>3</sub> + CH <sub>3</sub>	(40%)
(2)	→ C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> + H	(28%)
(3)	→ C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(≥ 17%)
(4)	→ C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> + C <sub>2</sub> H <sub>3</sub>	(≤ 10%)
(5)	→ C <sub>4</sub> H <sub>4</sub> + H <sub>2</sub>	(≤ 5%)

Tab. 2. Primäre Photodissociationsprozesse in Butadien-(1,3).

Die Angaben über die einzelnen Zerfallswahrscheinlichkeiten haben Fehlergrenzen, die hauptsächlich bedingt sind durch das Aufschlüsselungsverfahren wegen der ungenügenden Kenntnis der Radikal-Massenspektren und nur zu einem geringen Teil durch Schwankungen der eigentlichen Meßdaten. Die Unsicherheit in den Endresultaten in Tab. 2 dürfte kleiner als 50% der angegebenen Werte sein.

Der Prozeß (1) scheint über einen angeregten Zustand von Butadien-(1,2)<sup>15,4</sup> oder Butyn-(2) abzulaufen. Bei unserem Verfahren konnte wie bei Prozeß (2) zwischen diesen beiden Strukturen nicht

unterschieden werden, da sich ihre Massenspektren zu wenig unterscheiden. Die Radikale C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> und CH<sub>3</sub> wurden auch von COLLIN und LOSSING<sup>4</sup> bei der Quecksilber-sensibilisierten Photolyse bei niedrigen Drucken (10<sup>-2</sup> Torr) gefunden, während bei hohen Drucken von HALLER und SRINIVASAN<sup>17</sup> Butadien-(1,2) nachgewiesen wurde, dessen druckabhängige Konzentration zeigte, daß neben dem Zerfall (1) auch der Übergang in den Grundzustand des Butadien-(1,2) durch Stöße erreicht wird.

Diese Autoren haben bei der Photolyse von deuteriertem 1,3-Butadien 1,1,4-d<sub>4</sub> auch Aussagen<sup>18a</sup> über mögliche Zwischenzustände machen können, über die die Reaktionen (1), (3) und (5) ablaufen.

Weil bei unseren Messungen die Konzentration von CH<sub>3</sub> im Vergleich zu seinem Dissoziationspartner C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> auch bei Berücksichtigung einer dreimal kleineren Totalionisation zu klein gemessen wird, folgern wir, daß die überschüssige Energie (Photonenenergie = 6–7 eV, Bindungsenergie etwa 4 eV) wenigstens teilweise in kinetische Energie der Bruchstücke umgewandelt wird, wodurch die Nachweiswahrscheinlichkeit des kleineren Bruchstückes stärker vermindert wird.

In Tab. 3 sind die IP einiger Bruchstücke (berechnet aus AP-Messungen<sup>18b</sup> und Bildungswärmen<sup>14</sup>) aufgeführt, sowie der Quotient der Nachweiswahrscheinlichkeit *W* bei 70 V bzw. 15 V (aus Tab. 1 nach Abzug der Sekundärspektren entnommen und normiert auf *W*<sub>70</sub>/*W*<sub>15</sub>=1 bei Masse 39) und die Bindungsenergie für den entsprechenden Zerfall, die für die Bindung H—C<sub>4</sub>H<sub>5</sub> aus vergleichbaren Daten abgeschätzt wurde, da hierfür keine Meßergebnisse vorliegen.

Masse	53	39	28	27	26
Ionisierungs-potential [eV]	8,2	8,2	10,5	9,4	11,4
<i>W</i> <sub>70</sub> / <i>W</i> <sub>15</sub>	1	1	1,7	15,5	28
Bindungs-energie [eV]	≈ 4	3,6	1,7	4,3	1,7

Tab. 3. Abnahme der Nachweiswahrscheinlichkeit bei kleiner Elektronenenergie für einige Butadien-Bruchstücke mit verschiedenem Ionisationspotential.

Ein Vergleich der Ergebnisse zeigt, daß die Ionisierungswahrscheinlichkeit der Fragmente mit hohem IP bei 15 eV stark abnimmt gegenüber den

<sup>17</sup> I. HALLER u. R. SRINIVASAN, J. Chem. Phys. **40**, 1992 [1964].

<sup>18a</sup> I. HALLER u. R. SRINIVASAN, J. Am. Chem. Soc. **88**, 3694 [1966].

<sup>18b</sup> A. NIEHAUS, Z. Naturforsch. **22a**, 690 [1967].

jenigen mit niedrigem IP mit Ausnahme des Bruchstückes  $C_2H_4$ , das hiernach ein IP von 8,5 bis 9 eV zu haben scheint, während der Literaturwert<sup>14</sup> 10,5 eV ist. Wir vermuten deshalb, daß  $C_2H_4$  bei der Photodissoziation in einem hoch angeregten Schwingungszustand gebildet wird. Eine Berechnung der Bindungsenergien stützt diese Vermutung, da bei diesem Zerfall die meiste überschüssige Energie zur Verfügung steht.

Der Zerfall (4) wurde bei Quecksilbersensibilisierung nicht gefunden<sup>4</sup>, sondern nur von VOLMAN<sup>18c</sup> aus Photolyse-Messungen bei hohem Druck vermutet. Da die Bindungsenergie  $D(C_2H_3-C_2H_3)$  mit 4,3 eV relativ hoch ist (berechnet aus einem IP ( $C_2H_3^+$ ) = 9,4 eV<sup>18b</sup> und den entsprechenden Bindungswärmen<sup>14</sup>), wird die Wahrscheinlichkeit bei Anregung mit 4,7 eV ( $Hg^3P_1$ -Energie) für diesen Zerfall gering sein.

Da das Massenspektrum des angeregten  $C_2H_4$  nur durch Extrapolation der Temperaturabhängigkeit des Äthenspektrums<sup>18d</sup> qualitativ abgeschätzt werden kann, ist für die Wahrscheinlichkeit der Reaktion (4) bloß eine obere Grenze angegeben. Ein kleinerer Wert bei (4) würde den Anteil der Reaktion (3) erhöhen.

### B. Buten-(1)

Die Absorptionsbande von Buten-(1) ist kurzwelliger und weniger intensiv als bei Butadien (siehe Abb. 1). Daher werden nur etwa 1–2% der Butenmoleküle dissoziert, und man erreicht ein Signal-Rausch-Verhältnis von maximal 5, wodurch so detaillierte Aussagen wie beim Butadien-Zerfall nicht mehr möglich sind.

Bei diesen und den folgenden Messungen beträgt die Unsicherheit der quantitativen Angaben für die Wahrscheinlichkeiten der einzelnen Dissoziationswege  $\pm 50\%$  des angegebenen Wertes. Das Auswertverfahren wurde genau wie bei Butadien durch-

geführt. Tab. 4 zeigt das entsprechende Ionenpektrum der Buten-Fragmente.

Das relativ große Signal auf Masse 39 röhrt nicht von einem Primärprozeß her, weil sonst auf den Massen 38 und 37 infolge sekundärer Fragmentierung aus 39 viel größere Signale auftreten müßten. Es läßt sich erklären durch sekundäre H<sub>2</sub>-Abspaltung aus dem primären Bruchstück 41 und durch den sekundären Zerfall  $C_4H_7 \rightarrow C_3H_3 + CH_3 + H$  oder  $\rightarrow C_3H_2 + CH_3 + H_2$ , der dem Zerfall des Vergleichsmoleküls  $C_4H_8 \rightarrow C_3H_3 + CH_3 + H_2$  entspricht. Nach Aufschlüsselung der Tab. 4 finden wir folgende Primärprozesse:

(1)	$C_4H_8 + h\nu \rightarrow C_4H_7 + H$	(65%)
(2)	$\rightarrow C_3H_5 + CH_3$	(25%)
(3)	$\rightarrow C_2H_4 + C_2H_4$	(≤ 5%)
(4)	$\rightarrow C_2H_5 + C_2H_3$	(≤ 5%)

Tab. 5. Primäre Dissoziationswege bei der Photospaltung von Buten-(1).

LOSSING und Mitarbeiter<sup>19</sup> sowie CVETANOVIC und DOYLE<sup>20</sup> fanden bei  $Hg(^3P_1)$ -sensibilisierter Photolyse als Hauptzerfallsprozesse die Reaktionen (1) und (2), während OKABE und andere<sup>6</sup> bei Bestrahlung mit der  $Hg$ -Linie 1850 Å und mit einem Feldionenmassenspektrometer zum Nachweis der Bruchstücke Fragmente auf den Massen 40; 41; 42 und 70 erhielten. Da sich bei unseren Messungen das Signal auf Masse 40 völlig durch sekundäre H-Abspaltung aus 41 erklären läßt, vermuten wir, daß auch in der Feldionenquelle die Bildung von  $C_3H_4^+$  aus einem primären, evtl. angeregten  $C_3H_5$ -Radikal möglich ist. Wegen der relativ geringen Bindungsenergie von 3,6 eV bei der Bindung  $C_3H_5-CH_3$  ist eine solche Anregung möglich. Die Masse 42 bei OKABE könnte auch sekundär durch die Reaktion  $C_3H_5 + H \rightarrow C_3H_6$  entstehen. Der Schluß liegt nahe, da weder auf Masse 42 noch auf Masse 14 ein Signal gefunden wurde über den Prozeß (1) aber relativ viele H-Atome für diese Reaktion zur Verfügung stehen.

Massen	55	54	53	42	41	40	39	38	37	29	28	27	26	16	15	14
100 V	36	10	20	3	100	24	95	1	1	16	37	73	24	≤ 1	13	≤ 1
30 V	25	—	—	3	100	17	64	—	—	33	41	9	10	≤ 1	5	≤ 1

Tab. 4. Spektrum der Bruchstücke von Buten-(1).

<sup>18c</sup> D. H. VOLMAN, J. Chem. Phys. **14**, 467 [1946].

<sup>18d</sup> H. EHRHARDT, Dissertation, Bonn 1959.

<sup>19</sup> F. P. LOSSING, D. G. H. MARSDEN u. J. B. FARMER, Can. J. Chem. **34**, 701 [1956].

<sup>20</sup> R. J. CVETANOVIC u. L. C. DOYLE, J. Chem. Phys. **37**, 543 [1962].

### C. Akrolein

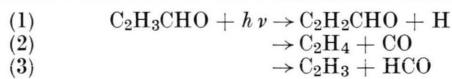
Chemisch reines, flüssiges Akrolein wurde im Vakuum verdampft und über eine Kapillare in die Molekularstrahl-Dusche geleitet. Das Ionenspektrum der Akrolein-Bruchstücke wurde hauptsächlich bei einer Elektronenenergie von 30 eV gemessen, weil dann das Signal-Rausch-Verhältnis am günstigsten war und etwa 4 bis 5 betrug.

Tab. 6 zeigt die auf Masse 28 normierten Meßergebnisse:

Masse	55	29	28	27	26
$U_E = 30 \text{ V}$	50	62	100	103	100

Tab. 6. Ionenspektrum der Akrolein-Bruchstücke.

Die Auswertung dieser Messungen, zusammen mit qualitativen Ergebnissen bei 15 V mit schlechterem Signal-Rausch-Verhältnis, führt zu folgenden primären Zerfällen, die alle etwa mit gleicher Häufigkeit auftreten:



Tab. 7. Primäre Zerfälle bei der Photodissoziation von Akrolein.

Alle drei Zerfallsmöglichkeiten wurden auch bei hohem Druck zwischen  $\lambda = 2537$  und  $3660 \text{ \AA}$  in der ersten, schwächeren Absorptionsbande des Akroleins gefunden<sup>21</sup> sowie bei Hg-( $^3\text{P}_1$ )-sensitivierten Reaktionen<sup>22</sup>, bei denen allerdings überwiegend der Prozeß (2) auftrat. Bei hohen Drucken ist die Quantenausbeute für alle drei Reaktionen sehr klein<sup>21</sup>, und mit abnehmender Wellenlänge tritt immer stärker ein Polymerisationsprozeß in den Vordergrund<sup>23</sup>, der zur Bildung von Diakryl führt.

### D. Hydrazin

Da uns als Ausgangsstoff nur Hydrazinhydrat zur Verfügung stand (Schuchardt, München), wurde das im Vakuum verdampfte Hydrat über Ätznatron und Zeolith geleitet, um das Wasser zu entziehen. Das Massenspektrum des so eingelassenen Gases zeigte keine Hydrazinverbindung mehr, jedoch im-

mer noch einen beträchtlichen Wasseranteil, so daß auf Masse 16 keine quantitativ zuverlässige Trennung der Anteile 0 aus Wasser,  $\text{NH}_2$  aus Hydrazin und  $\text{NH}_2$  aus Beimischungen von Ammoniak in der Ausgangssubstanz möglich war.

Schon bei  $100^\circ\text{C}$  wird ein erheblicher Teil von  $\text{N}_2\text{H}_4$  thermisch in  $2 \text{ NH}_2$  gespalten, wie aus den Massenspektren bei verschiedenen Temperaturen ersichtlich war. Dadurch wird der Untergrund auf der Bruchstückmasse 16, die auch bei der Photodissoziation auftritt, so groß, daß das Signal-Rausch-Verhältnis stark abnimmt. Deshalb wurde die Ionquelle bei den Hydrazin-Messungen nicht geheizt, zumal Aufladungen durch Kohlenstoffreste, wie bei den anderen Substanzen, nicht auftreten konnten.

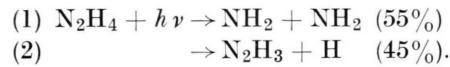
Obwohl wegen des größeren Absorptionskoeffizienten von Hydrazin ( $\varepsilon = 8000$  bei  $1850 \text{ \AA}$ )<sup>24</sup> die Signale auf den Photobruchstücken größer als beim Akrolein waren, können wegen der oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Auswertung keine kleineren Fehlergrenzen in den Angaben über die Zerfalls wahrscheinlichkeiten gesetzt werden.

Tab. 9 zeigt das Ionenspektrum der Hydrazin-Bruchstücke.

Masse	31	30	29	17	16
$U_E = 30 \text{ V}$	100	40	50	0	100
$U_E = 15 \text{ V}$	100	27	17	0	25

Tab. 9. Ionenspektrum der primären Photobruchstücke von Hydrazin.

Als Primärprozesse erhält man daraus die folgenden beiden Reaktionen:



Bei Messungen im Vakuum-UV bei  $1050 \text{ \AA}$  mit einer Wasserstofflampe erhielten TERENIN und Mitarbeiter<sup>25</sup> ebenfalls diese beiden primären Zerfälle, wobei allerdings (2) intensiver als (1) war. STIEF u.a.<sup>26</sup> bestätigten Prozeß (2) bei  $\lambda = 1470 \text{ \AA}$  auch durch Beimischen von  $\text{N}_2\text{D}_4$  bei einem Gesamtdruck von einigen Torr.

Wir nehmen an, daß  $\text{NH}_3$ , das von OKABE<sup>6</sup> als Bruchstück bei der Hydrazinphotolyse bei  $1850 \text{ \AA}$

<sup>21</sup> F. E. BLACET, G. H. FIELDING u. J. G. ROOF, J. Am. Chem. Soc. **59**, 2375 [1937].

<sup>22</sup> A. G. HARRISON u. F. P. LOSSING, Can. J. Chem. **37**, 1696 [1959].

<sup>23</sup> H. W. THOMPSON u. J. W. LINNET, J. Chem. Soc. **1935**, 1504.

<sup>24</sup> C. C. McDONALD, H. KAHN u. H. E. GUNNING, J. Chem. Phys. **22**, 908 [1954].

<sup>25</sup> F. I. VILESOV, B. L. KURBUTOV u. A. N. TERENIN, Dokl. Akad. Nauk SSSR **122**, 94 [1958].

<sup>26</sup> L. J. STIEF, V. J. DE CARLO u. R. J. MATALONI, J. Chem. Phys. **46**, 592 [1967].

gefunden wurde, aus einem sekundären Prozeß entsteht, da wir auf Masse 17 kein Signal erhalten haben.

HUSAIN und NORRISH<sup>27</sup> konnten bei der Flash-Photolyse von Hydrazin bei höherem Druck die Reaktion (1) durch das Absorptionsspektrum von NH<sub>2</sub> sicherstellen, erhielten aber bei großen Blitzintensitäten nach der Explosion des Hydrazins auch NH<sub>3</sub> als sekundäres Produkt, wodurch Messungen von RAMSAY<sup>28</sup> bestätigt wurden. Aus dem Vergleich der Meßergebnisse der verschiedenen Autoren scheint hervorzugehen, daß bei Wellenlängen  $\lambda > 2000 \text{ \AA}$  Prozeß (1) bevorzugt wird, während im Vakuum-UV hauptsächlich (2) beobachtet wird. Nach unseren Messungen sind im Bereich um 2000 Å beide Reaktionen etwa gleich häufig.

### Zusammenfassung

Bei der Photodissoziation der untersuchten ungesättigten Verbindungen Butadien, Buten, Akrolein und Hydrazin im Wellenlängenbereich um 2000 Å entstehen als Primärprodukte überwiegend Radikale, wobei die Abspaltung von atomarem Wasserstoff in allen Fällen einen der Hauptprozesse dar-

stellt und nur bei Butadien-(1,3) durch die Dissoziation CH<sub>3</sub>—C<sub>3</sub>H<sub>3</sub> übertroffen wird. Die Messungen deuten darauf hin, daß ein Teil der überschüssigen Energie bei der Photospaltung im Falle der CH<sub>3</sub>-Abspaltung in kinetische Energie der Dissoziationspartner umgewandelt wird, beim Butadien-Zerfall C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> → C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> + C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> aber in Schwingungsenergie des Äthans überzugehen scheint. Aus den Massenspektren der neutralen Bruchstücke kann man entnehmen, daß einige der gemessenen Zerfälle von angeregten Zuständen ausgehen, die Valenztautomere zum Muttermolekül sind.

Wenn es gelingt, UV-Lichtquellen mit größerer Leuchtdichte (z. B. Laser) zu entwickeln, können durch die hier verwendete Methode noch genauere Informationen über Art und Wahrscheinlichkeit der Primärprozesse, über die Struktur der angeregten Ausgangszustände und über Anregungsenergien der gebildeten Bruchstücke erhalten werden.

Wir möchten Herrn Professor OSBERGHAUS herzlich danken für die Unterstützung dieser Arbeit und für viele wertvolle Anregungen und Diskussionen. Herrn J. Axt, der beim Aufbau der Apparatur und vielen vorbereitenden Messungen mitgeholfen hat, gebührt unser besonderer Dank.

<sup>27</sup> D. HUSAIN u. R. G. W. NORRISH, Proc. Roy. Soc. London A **273**, 145 [1963].

<sup>28</sup> D. A. RAMSAY, J. Phys. Chem. **57**, 415 [1953].