

Untersuchung des Ablaufs einer sensibi-
lisierten Cis-Trans-Photoisomerisierung
von 1,2-Dichloräthylen mit Mikrowellen

Investigation of a Sensitized Cis-Trans-
Photoisomerization of 1,2 Dichlorethylene
with Microwaves

W. Schneider

IPP 3/91

April 1969

I N S T I T U T F Ü R P L A S M A P H Y S I K
G A R C H I N G B E I M Ü N C H E N

INSTITUT FÜR PLASMAPHYSIK

GARCHING BEI MÜNCHEN

Untersuchung des Ablaufs einer sensibilisierten Cis-Trans-Photoisomerisierung von 1,2-Dichloräthylen mit Mikrowellen

Investigation of a Sensitized Cis-Trans-Photoisomerization of 1,2 Dichlorethylene with Microwaves

W. Schneider

IPP 3/91

April 1969

Die nachstehende Arbeit wurde im Rahmen des Vertrages zwischen dem Institut für Plasmaphysik GmbH und der Europäischen Atomgemeinschaft über die Zusammenarbeit auf dem Gebiete der Plasmaphysik durchgeführt.

IPP 3/91 W. Schneider

Investigation of a Sensitized Cis-
Trans Photoisomerization of 1,2 Dichloro-
ethylene with Microwaves

April 1969

(in German)

Abstract

Measurements made by N. Kaiser (IPP Laboratory Report 1964) have shown that exposure of cis or trans-dichlorethylene to UV light results in a change of the complex dielectric constant, which can be observed with a sensitive microwave measuring bridge, i.e. unlike other methods, this one allows investigation during the photoreaction.

In this report the cis-trans isomerization of 1,2 dichlorethylene caused by UV light is investigated with microwaves. Isomerization was greatly accelerated by adding small quantities of bromine. The bromine has much the same effect as a catalyst. The halogens chlorine and iodine have no such influence.

	Seite
<u>Zusammenfassung</u>	1
<u>1. Bau des Moleküls</u>	2
<u>2. Extinktionsspektren von cis- und trans-Dichloräthylen</u>	2
<u>3. Bestrahlung von cis- und trans-Dichloräthylen</u>	3
<u>4. Einfluß von Sensibilisatoren auf das Extinktionsspektrum von Dichloräthylen</u>	4
<u>5. Die Mikrowellenmeßmethode</u>	5
<u>5.1 Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Isomere durch Messung im Mikrowellenbereich</u>	5
<u>5.2 Die Mikrowellenmeßbrücke</u>	6
5.2.1 Prinzip	6
5.2.2 Aufbau des Senders	6
5.2.3 Brückenteil	6
5.2.4 Detektorteil nach O'Brien	7
<u>5.3 Wellenausbreitung im Hohlleiter</u>	8
<u>5.4 Berechnung der Dielektrizitätskonstanten</u>	10
<u>6. Versuchsanordnung bei der Bestrahlung</u>	11
<u>6.1 Einstrahlung des Lichtes in die Meßküvette</u>	11
<u>6.2 Meßanordnung zur Einstrahlung monochromatischen Lichts</u>	12
<u>6.3 Aufbau der Küvette</u>	12
<u>6.4 Temperierung der Küvette</u>	12
<u>7. Meßergebnisse</u>	13
<u>7.1 Mikrowellenmeßwerte der reinen Substanzen</u>	13
<u>7.2 Beseitigung von Wandreaktionen bei der Messung der sensibilisierten Substanzen</u> ..	13
<u>7.3 Ergebnisse bei der Bestrahlung sensibilisierter Substanzen</u>	13
<u>7.4 Analyse der Umwandlungsprodukte der mit Br₂ sensibilisierten Substanzen</u>	15
<u>7.5 Messung der Photoisomerisierung mit Mikrowellen</u>	15
<u>7.6 Messung der Intensität des auf die Substanz fallenden Lichts</u>	17
<u>7.7 Verlauf der Photisomerisierung in Abhängigkeit von der Zahl der eingestrahnten Lichtquanten</u>	17
<u>7.8 Dielektrizitätskonstante und Gleichgewichtslage</u>	19
<u>8. Bestimmung der Quantenausbeuten aus den Mikrowellenmessungen</u>	21
<u>8.1 Begriff der Quantenausbeute</u>	21
<u>8.2 Berechnung der Quantenausbeuten</u>	21

	Seite
<u>9. Ergebnisse</u>	23
<u>10. Diskussion der Ergebnisse</u>	26
<u>10.1</u> Elektronenzustände von Dichloräthylen	26
<u>10.2</u> Kurven der Elektronenenergie für den N- und T-Zustand bei Verdrillung des Moleküls um die C=C-Achse	27
<u>10.3</u> Mechanismus der Umwandlung	28
10.3.1 Primärprozeß	28
10.3.2 Triplett-Energie-Übertragung an das 1,2-C ₂ H ₂ Cl ₂ -Molekül	28
<u>Anhang</u>	30
<u>Die gaschromatographische Messung der Gemische aus cis- und trans-C₂H₂Cl₂</u>	30
<u>1.</u> Trennvorgang	30
<u>2.</u> Nachweis der austretenden Komponenten im Detektor	30
<u>3.</u> Unterscheidung der Gemischkomponenten	31
<u>4.</u> Messung der Konzentration der Isomere in den Gemischen	32
<u>Literaturverzeichnis</u>	35

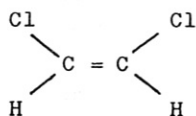
Zusammenfassung

Messungen von N. Kaiser (IPP-Laborbericht, Dezember 1964) haben ergeben, daß die Bestrahlung von cis- oder trans-Dichloräthylen mit UV-Licht eine Änderung der komplexen Dielektrizitätskonstante hervorruft, die mit einer empfindlichen Mikrowellenmeßbrücke verfolgt werden kann, d.h. daß im Gegensatz zu anderen Meßmethoden eine Untersuchung während der Photoreaktion möglich ist.

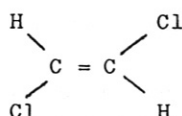
In der vorliegenden Arbeit wird die durch das UV-Licht hervorgerufene cis-trans-Umlagerung von 1,2 Dichloräthylen mit Mikrowellen untersucht. Es gelang, durch Zusatz geringer Mengen Brom die Umlagerung stark zu beschleunigen. Der Einfluß des Broms ist mit dem eines Katalysators vergleichbar. Die Halogene Chlor und Jod zeigen den Effekt nicht.

1. Bau des Moleküls

Aus der organischen Chemie ist bekannt, daß das 1,2-Dichloräthylen in zwei verschiedenen stabilen Formen existieren kann, der cis- und der trans-Form:



cis-Form



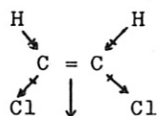
trans-Form

Die sechs Atome jedes der beiden Moleküle liegen in einer Ebene. Durch die Doppelbindung zwischen den C-Atomen ist die freie Drehbarkeit des Moleküls um die C-C-Achse aufgehoben ((17), S. 48, 49).

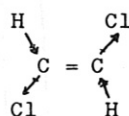
In der C-Cl- und C-H-Bindung fallen die Schwerpunkte der positiven und negativen Ladungen auseinander ((30), S. 60), d.h. es liegen Atombindungen mit Dipolcharakter vor. Die Einzelmomente haben die nachstehend angegebenen Richtungen:



Für die cis-Form erhält man ein resultierendes Dipolmoment μ , während sich im Fall der trans-Verbindung die Einzelmomente gegenseitig aufheben ((17), S. 48, 49):



$\mu = 1,85$ Debye



$\mu = 0$ Debye

Die cis-trans-Isomerisierung, das ist der Übergang von der cis- zur trans-Form und umgekehrt, verläuft nach Mulliken (24. a,b) über den Zustand, in dem die beiden C-Cl-Gruppen des Moleküls gegeneinander um 90° verdreht sind.

Der Übergang kann durch Einstrahlung von UV-Licht bewirkt werden: cis-trans-Photoisomerisierung (24 b).

2. Extinktionsspektren von cis- und trans-Dichloräthylen

Um einen Überblick über das Verhalten der beiden Isomere bei Bestrahlung zu erhalten, wurden die Extinktionsspektren aufgenommen. Das Ergebnis solcher Messungen an cis- und trans-Dichloräthylen ist in Bild 1 dargestellt. Die Kurven zeigen den Verlauf des dekadischen Extinktionskoeffizienten $d/10$ in Abhängigkeit von der Wellenlänge des eingestrahlteten Lichtes. Der Faktor 10 erscheint hier, weil wir später die Dämpfung meist in Dezibel angeben. $d/10$ ist durch das Lambert'sche Gesetz definiert:

$$J = J_0 \cdot 10^{-\frac{d}{10} \cdot L}$$

Hierbei ist

- J_0 die auf die Substanz auftreffende Lichtintensität
- J die durch die Substanz hindurchgegangene Intensität
- L die Schichtdicke der Substanz (= 1 cm)

Die Intensität der reflektierten Strahlung war im Verhältnis zur auftreffenden Lichtintensität klein, so daß sie bei der Messung unberücksichtigt bleiben konnte.

Die Messungen wurden an reinen, frisch destillierten Substanzen mit einem UV-Spektralphotometer (Hitachi Perkin-Elmer 139) im Wellenbereich zwischen 2200 Å und 7500 Å durchgeführt. Wie die Kurven in der linken Hälfte von Bild 1 zeigen, tritt bei beiden Substanzen zwischen 2200 Å und etwa 2600 Å starke Absorption auf. Nach großen Wellenlängen zu ist $d/10$ im Bereich von 3200 Å bis 7500 Å innerhalb der Meßgenauigkeit gleich Null.

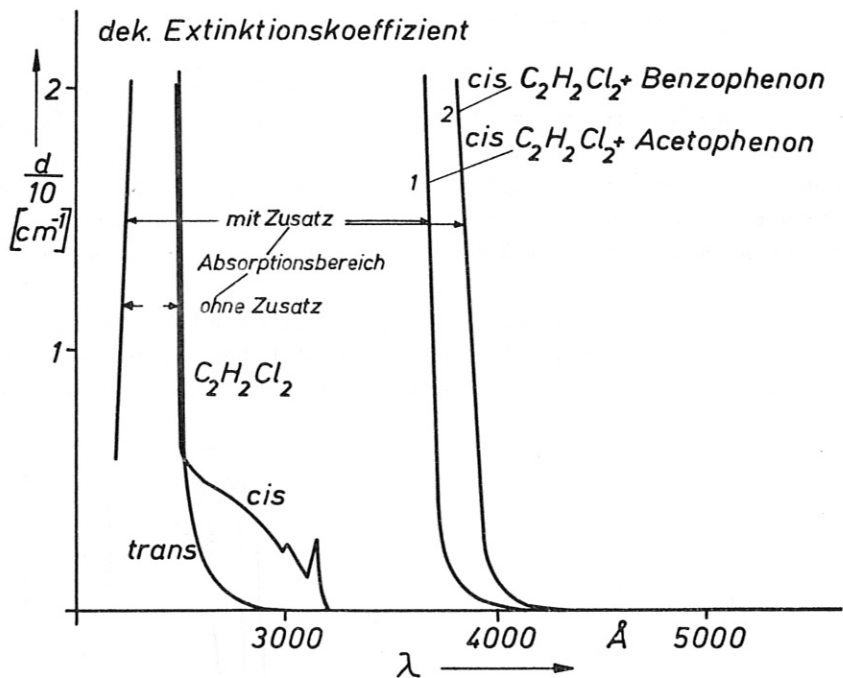


Bild 1: Extinktionsspektren von flüssigem cis- und trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$. Die mit 1 und 2 bezeichneten Kurven zeigen die Veränderung des Extinktionsspektrums von cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ durch einen Zusatz von etwa 1 Gew. % Acetophenon bzw. Benzophenon.

3. Bestrahlung von cis- und trans-Dichloräthylen

Die cis-trans-Photoisomerisierung der reinen Substanzen kann somit nur durch UV-Licht mit Wellenlängen unter 3200 Å ausgelöst werden.

Es gelang, durch Bestrahlung in diesem Wellenlängenbereich mit einer Xenon-Lampe hoher Intensität (XBO 1600 W) cis-trans-Umwandlungen herbeizuführen. Die entstandenen Mengen waren sehr gering, so daß erst nach vielstündiger Bestrahlung mit den später beschriebenen Meßverfahren Um-

wandlungen nachweisbar waren. Die lange Bestrahlungsdauer löste weitere erkennbare photochemische Reaktionen aus wie z.B.: Bildung von HCl, farblose Ausflockungen (vermutlich Polymerisate), Trübung der Flüssigkeit.

Diese Prozesse, denen meist eine photochemische Dissoziation der Moleküle vorausgeht, können nicht vermieden werden, weil die Quantenenergie des Lichtes in dem angegebenen Wellenlängenbereich von der Größe der Bindungsenergien der C=C-, C-H- und C-Cl-Bindung ist (27) S. 85. Der Einfluß derartiger Reaktionsprodukte von z.T. unbekannter Zusammensetzung auf den Ablauf der cis-trans-Photoisomerisierung dürfte kaum vollständig zu erfassen sein.

Um ihn auszuschalten, wurde in Anlehnung an eine Arbeit von Hammond und Mitarbeitern (15) im Folgenden versucht, durch Zusatz sogenannter Sensibilisatoren das Dichloräthylen bei längeren Wellen anzuregen.

4. Einfluß von Sensibilisatoren auf das Extinktionsspektrum von Dichloräthylen

Zunächst wurde der Einfluß von zwei Substanzen, die in der erwähnten Arbeit von Hammond (15) als "Sensibilisatoren" für verschiedene organische Stoffe Verwendung fanden, Azetophenon und Benzophenon, untersucht.

Es wurde jeweils etwa ein Gewichtsprozent dieser Substanzen dem Dichloräthylen zugefügt. Das Ergebnis der Extinktionsmessungen ist in Bild 1 dargestellt. Es zeigt danach eine starke Verbreiterung des Extinktionsbereiches von 2200 bis 3200 Å auf 2200 bis etwa 3800 bzw. 4000 Å.

Ferner wurde der Einfluß der Halogene Cl₂, Br₂ und I₂ untersucht, deren Eignung als Sensibilisatoren aus anderen Arbeiten bekannt ist (31) S. 125. In Bild 2 sind die Extinktionskurven von C₂H₂Cl₂ mit jeweils 0,6 - 0,7 Mol % Halogenzusatz angegeben.

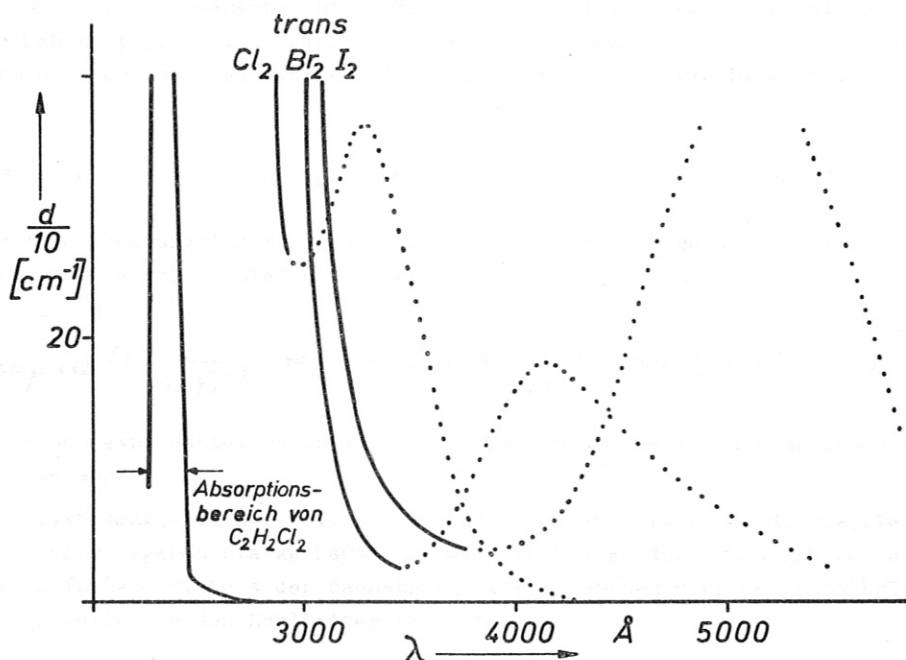


Bild 2: Trans-C₂H₂Cl₂ (flüssig) mit einem Zusatz von etwa 0,7 Mol % Cl₂, 0,7 Mol % Br₂, 0,6 Mol % I₂. Der punktierte Verlauf entspricht den Extinktionsspektren der Halogendämpfe ohne trans-C₂H₂Cl₂. Links: cis- oder trans-C₂H₂Cl₂ ohne Halogenzusatz. Der bei 2200 Å gemessene Teil des Extinktionsspektrums wurde durch die Halogene nicht verändert.

Man erhält wieder zusätzliche Absorption im längerwelligen Bereich. Die ausgezogenen Kurven-
teile von Bild 2 zeigen, daß die langwellige Grenze des neuen Absorptionsbereiches mit zuneh-
mendem Atomgewicht der Halogene von Cl₂ bis I₂ nach längeren Wellen verschoben ist.

Das Ergebnis entspricht der Veränderung der Extinktionsspektren, die durch Halogenzusätze
z.B. auch bei Naphthalin festgestellt wurde, (25), S. 331 (Schweratomeffekt). Im Bereich der
punktierten Kurven ähnelt das Extinktionsspektrum dem der betreffenden Halogene ((31), S. 112).

Der Einfluß der genannten Sensibilisatoren auf die cis-trans-Photoisomerisierung wird in der
vorliegenden Arbeit mit einer Mikrowellenbrücke hoher Empfindlichkeit untersucht.

5. Die Mikrowellenmeßmethode

5.1 Unterscheidungsmöglichkeit der beiden Isomere durch Messung im Mikrowellenbereich

Legt man das einfache Modell eines elastischen Moleküls, das ein Dipolmoment vom Betrag μ
besitzt, zugrunde, so ist im Feld E das beobachtete mittlere Moment eines Moleküls in Rich-
tung des Feldes gegeben durch

$$\bar{m} = \left(\alpha_0 + \frac{\mu^2}{3kT} \right) E$$

Der Faktor α_0 berücksichtigt den Verzerrungseffekt des Feldes, $\frac{\mu^2}{3kT}$ den Orientierungseffekt
gegenüber der thermischen Gleichverteilung der Dipole ((7), S. 33). Für die Moleküle der trans-
Form ist $\mu = 0$, so daß der Orientierungsanteil $\frac{\mu^2}{3kT}$ entfällt.

In einem Wechselfeld $E \exp(i\omega t)$ wird für Moleküle der trans-Form das mittlere Moment \bar{m} annä-
hernd unabhängig von der Frequenz $\omega/2\pi$ des Wechselfeldes.

Für Moleküle mit einem permanenten Dipolmoment μ , d.h. für Moleküle der cis-Form, existiert
dagegen nach Debye ((7), S. 103) ein Frequenzbereich, in dem eine Phasenverschiebung zwischen
mittlerem Moment \bar{m} und der Feldstärke auftritt, was eine komplexe Dielektrizitätskonstante zur
Folge hat:

$$\epsilon = \epsilon' - i\epsilon'' = n^2 (1 - i\kappa)^2 \quad n, \kappa \text{ reell}$$

n ist der normale Brechungsindex, κ der Absorptionsindex. Die Bedeutung der komplexen Dielektri-
zitätskonstanten wird am Beispiel einer ebenen Welle ersichtlich:

$$\exp i\omega \left(t - \frac{x}{c/\sqrt{\epsilon}} \right) = \exp \left(-\omega \kappa \frac{x}{c/n} \right) \cdot \exp \left[i\omega \left(t - \frac{x}{c/n} \right) \right]$$

Sie hat also einen exponentiellen Abfall der Amplitude der Welle in x-Richtung zur Folge, d.h.
die Welle ist gedämpft.

Die Dämpfung elektromagnetischer Wellen durch Dipolmoleküle liegt im Mikrowellenbereich. Messun-
gen an der cis-Form ergaben starke Dämpfung bei 3 cm Wellenlänge. Dadurch ist eine Unterschei-
dung der beiden Isomere mittels der nachstehend beschriebenen Mikrowellenmeßbrücke möglich.
Zur Führung der Wellen werden Hohlleiter benutzt.

5.2 Die Mikrowellenmeßbrücke

5.2.1 Prinzip:

Die Brücke ähnelt in ihrem Aufbau einem Interferenzrefraktometer. Die vom Sender abgegebene HF-Leistung wird geteilt (Bild 3) und durchläuft im einen Arm der Brücke die Meßprobe, im anderen variable Dämpfungs- und Phasenglieder.

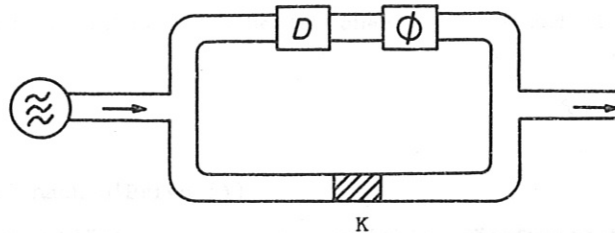


Bild 3: Prinzip der Meßbrücke

D = variables Dämpfungsglied

ϕ = variabler Phasenschieber

K = Meßküvette mit der zu untersuchenden Substanz

Durch geeignete Dämpfung der Amplitude (durch D) und Verschiebung der Phase der Vergleichswelle (durch ϕ) erreicht man, daß sie dieselbe Amplitude wie die durch die Meßprobe gelaufene Welle hat, gegenüber dieser jedoch am Brückenausgang um π (mod 2π) in der Phase verschoben ist. Dieser Nullabgleich der Brücke kann durch Verstärkung des Fehlersignals am Brückenausgang (das bei der beschriebenen Einstellung der Kompensationsglieder D und ϕ Null ist) mit großer Genauigkeit vollzogen werden.

5.2.2 Aufbau des Senders (Bezeichnung wie in Bild 5)

Als Sender dient ein im Dauerbetrieb arbeitendes Reflexklystron 3 (Varian VA - 242 F) mit 200 mW Ausgangsleistung. Etwa 5 mW werden bei 8 ausgekoppelt. Ein Teil der ausgekoppelten Leistung wird über eine Verzweigung 7 durch einen Koaxialanschluß an 7 auf ein Stabilisiergerät 2 geführt, in dem durch Vergleich mit einer Oberfrequenz eines Schwingquarzes ein Fehlersignal erzeugt wird; dieses stabilisiert über die Reflektorspannung des Klystrons 3 dessen Frequenz. Der restliche Teil der bei 8 ausgekoppelten Leistung wird nach 7 über eine Referenzleitung zum Detektor teil geführt.

5.2.3 Brückenteil (vgl. Bild 5)

Am Eingang des eigentlichen Brückenteils wird die verbleibende Leistung von etwa 195 mW auf die beiden Brückenarme verteilt. Um einen Vergleich der beiden Wellen zu ermöglichen, muß die Leistung symmetrisch verteilt werden. Dieser Forderung genügt ein magisches T 9, wenn die vom Sender kommende Welle durch dessen H-Arm (Bild 4) eintritt und über die Seitenarme 1 und 2 in die Brückenarme eingespeist wird. In den E-Arm findet keine Ausbreitung statt; er ist mit dem Wellenwiderstand abgeschlossen.

Die aus dem Seitenarm 1 des magischen T austretende Welle durchläuft die Meßküvette 10, die aus dem Seitenarm 2 kommende Vergleichswelle ein Dämpfungsglied 5 und einen Phasenschieber 6.

Neben der Eigenschaft der symmetrischen Leistungsverteilung ist das magische T aus einem weiteren Grund für die Meßbrücke notwendig: Werden in einem der Brückenzweige Wellen z.T. reflektiert, so verhindert das magische T mit dem Abschlußwiderstand 12 am E-Arm, daß sie in den anderen Brückenzwei gelangen können; die reflektierte Leistung tritt vom Seitenarm kommend in den E-Arm über

und wird im Abschlußwiderstand 12 verbraucht. Ohne diese Anordnung könnten z.B. Wellen, die in den Vergleichsast reflektiert werden, das Dämpfungsglied 5 und den Phasenschieber 6 durchlaufen und deren Einstellung verfälschen, da die reflektierte Welle ebenfalls abgeglichen wird. Ähnlich wichtig ist das magische T 9 am Brückenausgang, durch das die aus dem Meßast (mit der Küvette 10) und dem Vergleichsast kommenden Wellen wieder zusammengeführt werden. Es wird über dessen Seitenarme 1 und 2 erreicht; sind 5 und 6 so eingestellt, daß die Wellen gleiche Amplitude haben und gegenphasig sind, so verläßt nur ein kleines Fehlersignal den H-Arm des T-Gliedes 9 am Brückenausgang. Zur Vermeidung von Reflexionen sind vor und hinter der Küvette noch Einwegleitungen 4 eingebaut.

5.2.4 Detektorteil nach O'Brien (4)

Das Fehlersignal durchläuft zunächst ein variables Dämpfungsglied 5, mit dem die Anzeigeempfindlichkeit durch Vergrößerung des Fehlersignals gesteigert werden kann. Anschließend wird es über eine in den Hohlleiter ragende Diode 13 amplitudenmoduliert, da die hochfrequente Welle (9,75 GHz) nicht unmittelbar verstärkt werden kann. Vor den eigentlichen Detektordioden 11 durchläuft die Welle drei Einwegleitungen 4, um zu vermeiden, daß die an den Detektordioden 11 reflektierten Wellen zur Modulatordiode 13 und zur Küvette 10 zurücklaufen, dort reflektiert und erneut moduliert werden und als Signal erscheinen. Das modulierte Brückensignal wird durch ein magisches T 9 geteilt und erreicht über zwei weitere magische T 9 die Detektordioden 11, ebenso die Referenzwelle über einen zweiten Eingang des Detektorteils.

Durch geeignete paarweise Zusammenfassung der an den Detektordioden 11 erhaltenen Fehlersignale ergibt sich eine Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses. Man erhält dann aus den vier Fehlersignalen zwei, die bei geeigneter Stellung des Phasenschiebers P 2 orthogonal sind und bei bestimmter Phasenlage der Referenzwelle (Phasenschieber P 3) dem Dämpfungs- und Phasenunterschied der die beiden Meßbrückenäste durchlaufenden Wellen zugeordnet werden können. Nach Durchgang durch einen Zwillingsverstärker 16 erscheint das Fehlersignal auf einem Oszillographen 15 ; beim Nullabgleich schrumpft es zu einem Punkt zusammen.

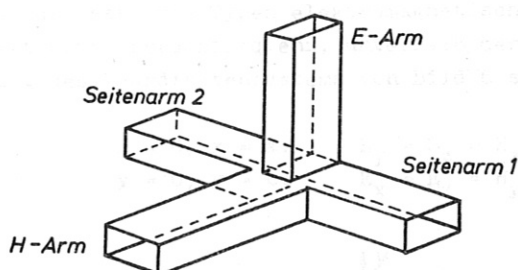


Bild 4: Magisches T

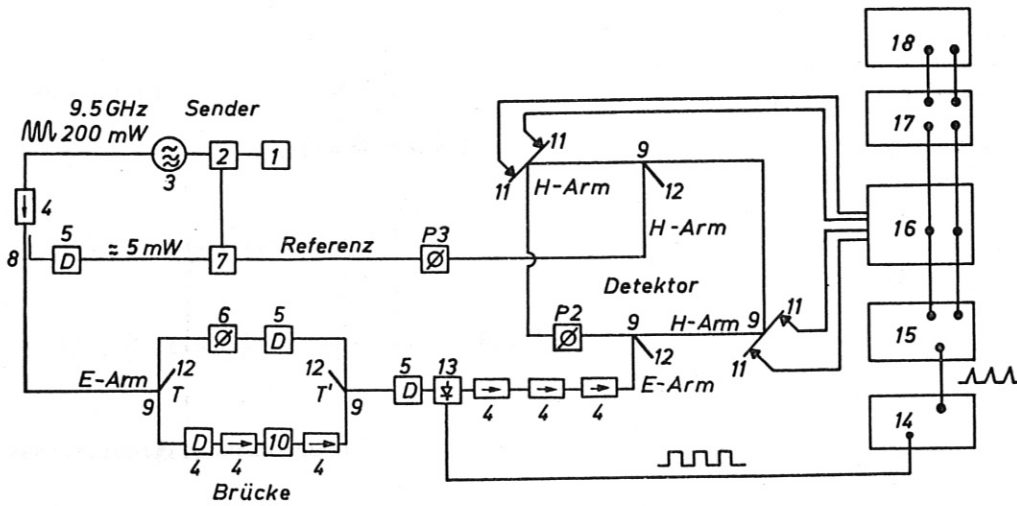


Bild 5: Schaltskizze der Mikrowellenbrücke

- | | |
|---------------------|--------------------------------|
| 1 Netzgerät | 10 Kuvette |
| 2 Stabilisiergerät | 11 Detektordiode |
| 3 Reflexklystron | 12 Reflexionsfreier Abschluß |
| 4 Einwegleitung | 13 Modulatordiode |
| 5 Dämpfungsglied | 14 100 KHz-Modulator |
| 6 Phasenschieber | 15 Oszillograph |
| 7 Koaxialabzweigung | 16 100 KHz-Zwillingsverstärker |
| 8 Richtkoppler | 17 Phasendetektor |
| 9 Magisches T | 18 X-Y-Schreiber |

5.3 Wellenausbreitung im Hohlleiter

Im Hohlleiter sind nur bestimmte Typen elektromagnetischer Wellen existenzfähig. Für jede dieser Wellen existiert eine Abbruchfrequenz, unterhalb der sie nicht mehr ausbreitungsfähig sind (20). Bei Verwendung des Koordinatensystems von Bild 6 sind die Randbedingungen:

$$\begin{aligned} x = 0, x = a: & \quad E_y = E_z = H_z = 0 \\ y = 0, y = b: & \quad E_x = E_z = H_y = 0 \end{aligned}$$

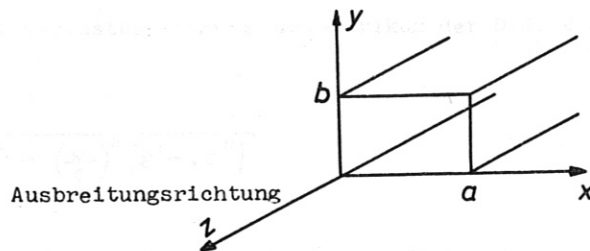


Bild 6: Koordinatensystem für Rechteckhohlleiter

Im Rechteckhohlleiter mit den Abmessungen $a = 2,286$ cm, $b = 1,016$ cm (Bild 6) ist bei der verwendeten Frequenz $f = 9,57$ GHz die sog. H_{10} -Welle (mit $H_z = 0$, $E_z = 0$) der einzige ausbreitungsfähige Modus.

Sie hat die Komponenten:

$$H_x = k_0 \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \cdot \exp(i\omega t - k_0 z)$$

$$H_y = 0$$

$$H_z = \cos\left(\frac{\pi}{a} z\right) \exp(i\omega t - k_0 z)$$

/1/

$$E_x = 0$$

$$E_y = -\frac{i\omega}{c} \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp(i\omega t - k_0 z)$$

$$E_z = 0$$

(c = Vakuumlichtgeschwindigkeit)

Bild 7 zeigt ein Momentbild dieser Welle:

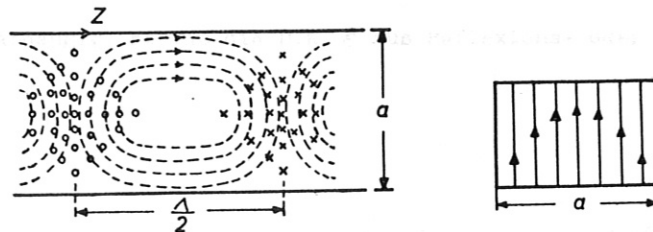


Bild 7: Momentbild der H_{10} -Welle; elektrische Kraftlinien ausgezogen, magnetische gestrichelt
 Λ = Hohlleiterwellenlänge

Die Wellenzahl k_0 ist dabei gegeben durch

$$k_0 = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2}$$

/2/

Sie ist für $a = 2,286 \text{ cm}$ und $\omega/2\pi = 9,57 \cdot 10^9 \text{ sec}^{-1}$ rein imaginär. Bezeichnet $\lambda = 2\pi c/\omega$ die Vakuumwellenlänge, so erhält man daraus die Hohlleiterwellenlänge Λ :

$$\frac{2\pi i}{k_0} \equiv \Lambda = \frac{\lambda}{\sqrt{1 - \lambda^2/4a^2}}$$

/3/

Im Hohlleiter, der mit verlustbehaftetem Dielektrikum der D.K. $\epsilon' - i\epsilon''$ ausgefüllt ist, wird die Wellenzahl k :

$$k = \sqrt{\left(\frac{\pi}{a}\right)^2 - \left(\frac{\omega}{c}\right)^2 (\epsilon' - i\epsilon'')}$$

/4/

Füllt das Dielektrikum den Hohlleiter im Halbraum $z \geq 0$ aus, so geht von der Grenzfläche $z = 0$ eine reflektierte Welle:

$$H_x = -e k_0 \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \cdot \exp(i\omega t + k_0 z)$$

$$H_y = 0$$

$$H_z = e \cos\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp(i\omega t + k_0 z)$$

$$E_x = 0$$

$$E_y = -e \frac{i\omega}{c} \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp(i\omega t - k_0 z)$$

$$E_z = 0$$

/5/

und eine transmittierte Welle aus:

$$H_x = \tau k \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp(i\omega t - kz)$$

$$H_y = 0$$

$$H_z = \tau \cos\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp(i\omega t - kz)$$

/6/

$$E_x = 0$$

$$E_y = -\tau \frac{i\omega}{c} \frac{a}{\pi} \sin\left(\frac{\pi}{a} x\right) \exp(i\omega t - kz)$$

$$E_z = 0$$

Aus der Stetigkeit der Tangentialkomponenten H_x und E_y an der Grenzfläche $z = 0$ ergibt sich für den Zusammenhang zwischen Reflexionskoeffizient ρ und Transmissionskoeffizient τ aus den Gleichungen /1/, /5/ und /6/:

$$\rho = \tau - 1$$

ferner:

$$\rho = \frac{k_0 - k}{k_0 + k}$$

/7/

ρ ist wegen /4/ von ϵ abhängig, so daß die D.K. ϵ aus Reflexions- oder Transmissionsmessungen bestimmt werden kann.

5.4 Berechnung der Dielektrizitätskonstanten

In der Mikrowellenbrücke wird die durch das Dielektrikum der Länge L verursachte Phasenverschiebung φ (nicht mod 2π) und Dämpfung d der Welle gemessen; die Dämpfung der Intensität ist in Dezibel (db):

$$d \text{ (db)} = 20 \cdot \log_{10} \frac{a}{b}$$

wobei a = die Amplitude der in das Dämpfungsglied D eintretenden Welle,
 b = die Amplitude der austretenden Welle

ist. Der gemessene Transmissionsfaktor der Schicht, der mit τ_g bezeichnet werden soll, ist dann

$$\tau_g = 10^{-d/20} \cdot \exp(-i\varphi)$$

/1/

Der gemessene Wert τ_g entspricht jedoch nicht dem für einmaligen Durchgang durch die Substanz gültigen Transmissionsfaktor τ , der in den Gleichungen 6.3. /6/, /7/ auftritt.

τ_g wird durch Überlagerung der direkt durch die Schicht durchgehenden Welle mit den durch Vorder- und Hinterflächenreflexion entstehenden reflektierten Wellen verursacht.

Nach der Schichtdicke L ist der Transmissionsfaktor

der unreflektiert durchgehenden Welle:

$$(1 - \rho) \cdot \exp(-kL) \cdot (1 + \rho)$$

der nach einmaliger Reflexion an der Hinter- und

Vorderfläche durch die Schicht gehenden Welle: $(1 - \rho) \exp(-kL) \rho^2 \exp(-2kL) (1 + \rho)$

der nach zweimaliger Reflexion durchgehenden Welle:

$$(1 - \rho) \exp(-kL) \rho^4 \exp(-4kL) (1 + \rho)$$

·
·
·

Durch Überlagerung sämtlicher Wellen erhält man als theoretischen Ausdruck für den durch Vielfachreflexion verursachten Transmissionsfaktor τ_g' :

$$\tau_g' = (1 - \epsilon^2) \exp(-kL) \sum_{n=0}^{\infty} [\epsilon^2 \exp(-2kL)]^n = \frac{(1 - \epsilon^2) \cdot \exp(-kL)}{1 - \epsilon^2 \cdot \exp(-2kL)} \quad /2/$$

$$\equiv \tau_g'(\epsilon, k, L)$$

τ_g' ist wegen 5.3. /7/, /4/ eine Funktion von ϵ ,

$$\tau_g' = \tau_g'(\epsilon) \quad /3/$$

Die D.K. ϵ wurde durch ein Iterationsverfahren bestimmt. Für die Überlassung des Rechenprogrammes bin ich Herrn Dipl. Ing. O. Gehre dankbar.

6. Versuchsanordnung bei der Bestrahlung

6.1 Einstrahlung des Lichtes in die Meßküvette



Für die Messungen wurde eine Anordnung benutzt, bei der das Licht direkt in den Hohlleiter eingestrahlt wurde. Es hat dann dieselbe Fortpflanzungsrichtung wie die Mikrowellen. Um diese Art der Lichteinstrahlung zu ermöglichen, wurde ein Hohlleiterknickstück (Bild 8a) gebaut. Dieses hat bei geeigneter Abmessung von a' praktisch 0 % Anpassungsfehler. Die Länge a' des Knickstücks hängt von den Hohlleiterabmessungen und der Mikrowellenfrequenz ab und wurde nach Meinke/Gundlach, Handbuch der Hochfrequenztechnik ((21), S. 401) bestimmt.

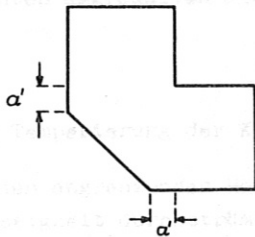


Bild 8a: Hohlleiterknickstück

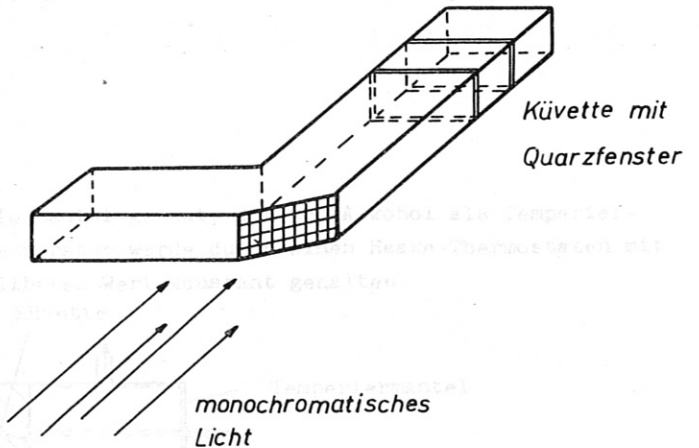


Bild 8b: Versuchsanordnung zur Bestrahlung der Küvette im Hohlleiter

Die abgeschrägte Seite des Knickstücks wurde durch ein feinmaschiges Drahtgitter (Maschenweite 0,5 mm, Drahtstärke 0,1 mm) ersetzt, so daß Lichteinstrahlung nach Bild 8b möglich war. Für Mikrowellen ist das Drahtnetz wegen der gegenüber der Wellenlänge λ kleinen Maschenweite praktisch

undurchlässig.

6.2 Meßanordnung zur Einstrahlung monochromatischen Lichts

Als Lichtquelle wurde eine Xenon-Hochdrucklampe XBO 1600 W verwendet, deren Strahlung im UV-Gebiet kontinuierlich ist (Bild 14). Mit Hilfe eines Gittermonochromators und von UV-Quarzachromaten wurde ein schwach divergentes Bündel monochromatischen Lichts erzeugt und durch das Knickstück in die Meßküvette eingestrahlt (Bild 8c), so daß es am Ort der Küvette gerade den Querschnitt des Hohlleiters ausfüllte.

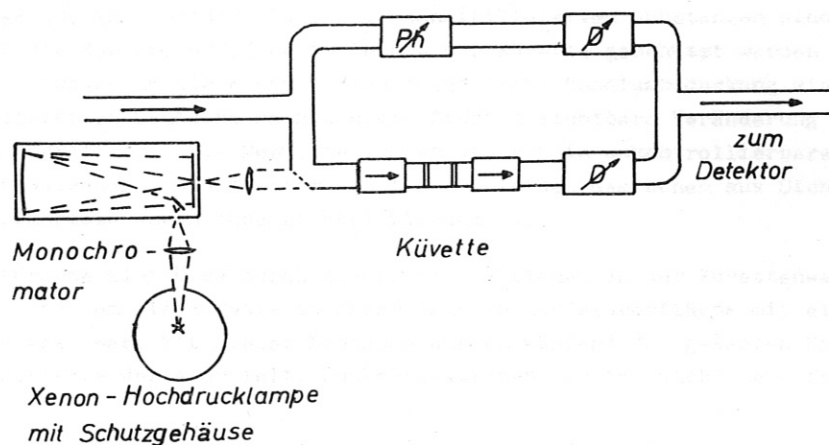


Bild 8c: Meßanordnung für die Bestrahlung der Küvette mit monochromatischem Licht

6.3 Aufbau der Küvette

Als Küvette diente ein massiver Kupferblock (Länge = 10,5 mm), der den Innenabmessungen des fortlaufenden Hohlleiters entsprechend ausgefräst war. Senkrecht zur Fortpflanzungsrichtung der Mikrowellen und des Lichts war er mit Quarzfenstern der Dicke 0,5 mm abgeschlossen. Als Kleber für die Fenster wurde der Eastman Adhesiv Einkomponentenkleber verwendet, der den untersuchten aggressiven Flüssigkeiten standhielt.

6.4 Temperierung der Küvette

Um den angrenzenden Hohlleiter war ein Temperiermantel gebaut, der von Alkohol als Temperierflüssigkeit durchströmt wurde (Bild 9). Die Temperatur wurde durch einen Haake-Thermostaten mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2^\circ$ auf einem einstellbaren Wert konstant gehalten.

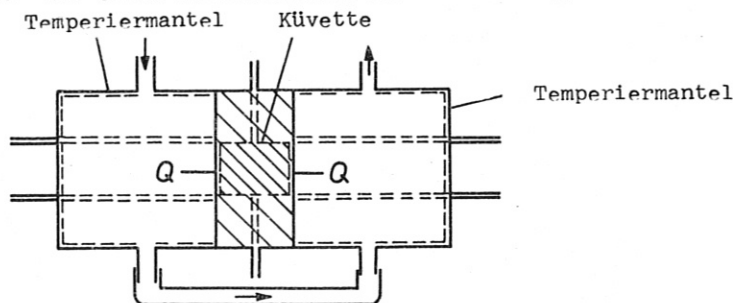


Bild 9: Küvette und Temperiermantel im Längsschnitt.
Q = Quarzfenster der Küvette

7. Meßergebnisse

7.1 Mikrowellenmeßwerte der reinen Substanzen

Die Dämpfung und Phasenverschiebung der 3 cm-Mikrowellen durch eine Schicht von 9,5 mm Dichloräthylen ist in Bild 10 in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung wiedergegeben. Da der Meßfehler nur etwa 2 % beträgt, ist es umgekehrt möglich, aus den Mikrowellenmeßwerten die Zusammensetzung der Gemische bis auf etwa ± 1 % zu entnehmen.

7.2 Beseitigung von Wandreaktionen bei der Messung der sensibilisierten Substanzen

Die mit den Halogenen, insbesondere Cl_2 , Br_2 , sensibilisierten Substanzen sind chemisch sehr aggressiv, so daß die Kupferoberfläche im Innern der Küvette geschützt werden mußte. Selbst Goldschichten von etwa 20 μm Dicke sowie eine zusätzliche Rhodiumbedeckung wiesen bei Bestrahlung der sensibilisierten Gemische nach wenigen Stunden sichtbare Veränderung ihrer Oberfläche durch chemischen Angriff auf. Die Meßwerte wurden dadurch in unkontrollierbarer Weise beeinflusst, u.a. traten bei Anwesenheit rhodinerter Oberflächen in den Gemischen aus Dichloräthylen und Brom cis-trans-Isomerisierungen ohne Lichteinwirkung auf.

Messungen ohne störende Einflüsse durch chemische Reaktionen an der Küvettenwand ließen sich erst durchführen, nachdem die Küvette an ihrer inneren Kupferoberfläche mit einer dünnen Emailleschicht bedeckt war. Mit dieser Maßnahme wurden während der gesamten Untersuchungen einwandfrei reproduzierbare Werte erzielt; Dunkelreaktionen konnten nicht mehr festgestellt werden.

7.3 Ergebnisse bei der Bestrahlung sensibilisierter Substanzen

Bei mehrstündiger Bestrahlung der mit Acetophenon, Benzophenon oder I_2 sensibilisierten Substanzen mit der Lampe der Meßanordnung wie in Bild 8c war keine Änderung der Mikrowellenmeßwerte feststellbar.

Mit Cl_2 war die Änderung an der Grenze der Meßgenauigkeit der Mikrowellenbrücke (etwa 2 %). Die vorher durch gelöstes Cl_2 gelbgrüne Lösung wurde durch Bestrahlung entfärbt (chemische Bindung an Dichloräthylen).

Mit Br_2 trat ebenfalls Entfärbung auf (Bild 11), gleichzeitig ergab sich jedoch eine Änderung der Mikrowellenmeßwerte, die mit der Brücke verfolgt werden konnte. Es ist zu vermuten, daß diese Änderung eine Folge von cis-trans Umwandlungen ist. Die Sensibilisierung mit Br_2 wurde daher näher untersucht.

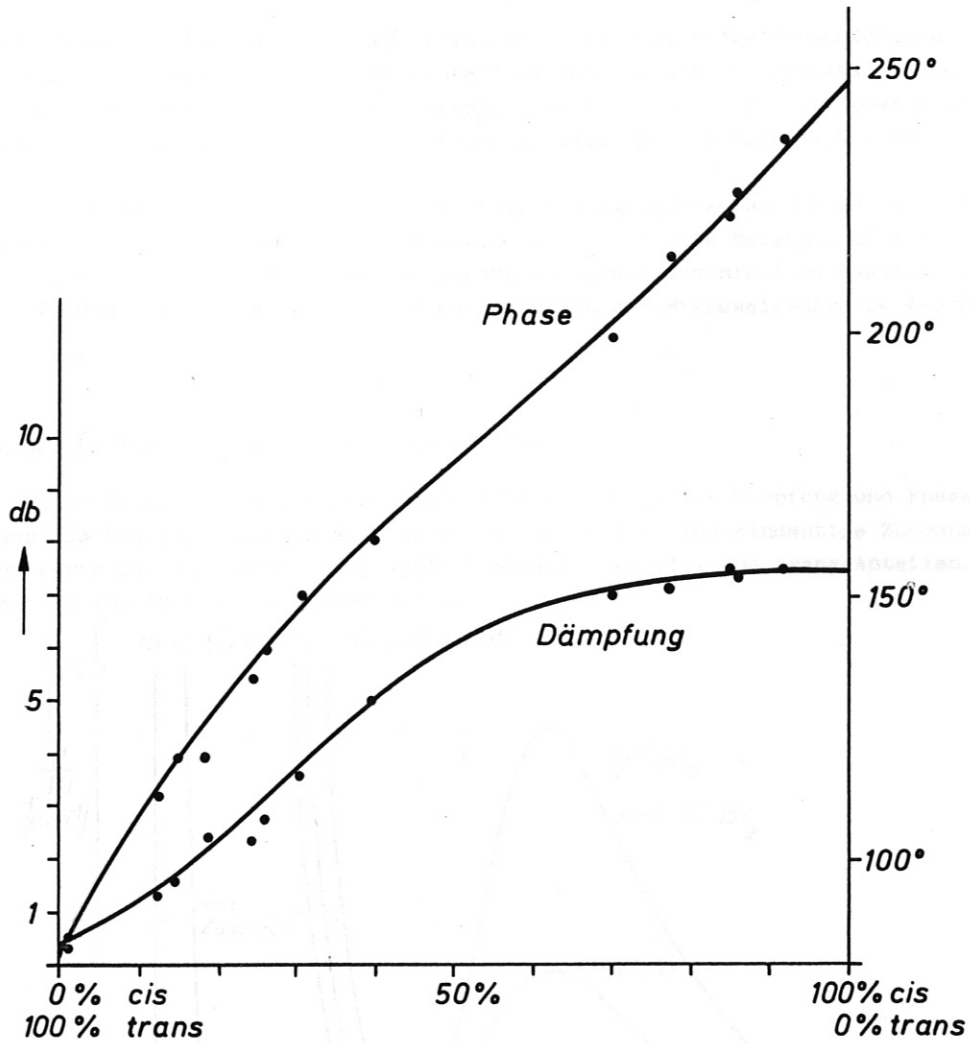


Bild 10: Abhängigkeit der Dämpfung und Phasenverschiebung der 3 cm-Mikrowellen von der Zusammensetzung reiner, nicht sensibilisierter Gemische (ausgezogene Kurven). Auf die Meßpunkte wird in Abschnitt 7.5 eingegangen. Schichtdicke: 9,5 mm

7.4 Analyse der Umwandlungsprodukte der mit Br_2 sensibilisierten Substanzen

Ausgehend von den unvermischten cis- bzw. trans-Isomeren wurden die verschiedenen Proben mit Br_2 (bis zu Vol %) versetzt und eine bestimmte Zeit lang bestrahlt. Die Analyse der gebildeten Reaktionsprodukte erfolgte auf gaschromatographischem Wege (Anhang). Bei jeder Probe konnte eine Änderung des cis-trans-Mischungsverhältnisses, also Umwandlungen nachgewiesen werden.

Weitere Reaktionsprodukte waren innerhalb der Meßgenauigkeit (Fehler $< 2\%$) nicht festzustellen (Bild 19b). Es traten jedoch zu etwa 1 Gew. % in der Küvette Nebenprodukte auf, die den in Abschnitt 3. beschriebenen ähnelten und gaschromatographisch nicht nachweisbar waren. Ihr Einfluß auf die Messung von Dämpfung und Phase wurde in der Mikrowellenbrücke geprüft.

7.5 Messung der Photoisomerisierung mit Mikrowellen

Die Proben wurden in der Meßbrücke bestrahlt und vor der Analyse Dämpfung und Phasenverschiebung gemessen. Da Dunkelreaktionen ausgeschaltet waren, ist eine eindeutige Zuordnung der elektrischen Werte zu den gaschromatographisch ermittelten cis- und trans-Anteilen möglich. Der Zusammenhang ist in Bild 10 dargestellt.

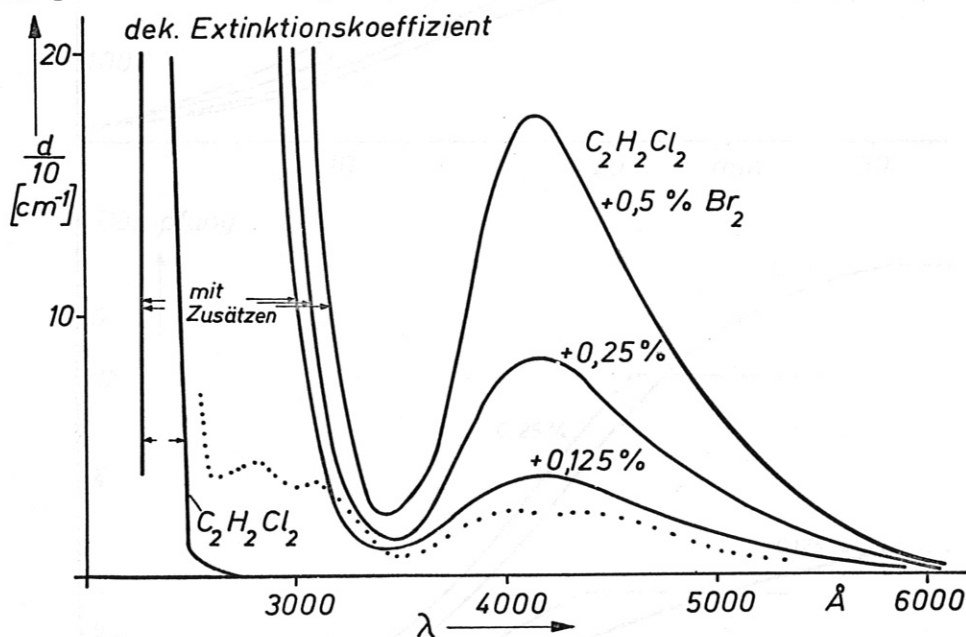


Bild 11: Extinktionsspektren von trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ mit Zusätzen von 0,125, 0,25, 0,5 Vol. % Br_2 .

Punktierte Kurve: Veränderung des Extinktionsspektrums nach längerer Bestrahlung.

Ein Teil des freien Broms wird chemisch gebunden.

(Ausgangslösung: trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ mit 0,5 Vol. % Br_2 ; $\lambda = 3300 \text{ \AA}$; Bestrahlungsdauer 30 Minuten)

Hierbei sind die Meßpunkte mit Abszissenwerten $< 80\%$ cis durch Bestrahlung von sensibilisiertem trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und die Punkte $> 80\%$ durch Bestrahlung von sensibilisiertem cis- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ gewonnen worden. Umwandlungen cis \rightarrow trans finden statt, obwohl die cis-Form um etwa 0,5 cal/Mol ((3), S. 554) stabiler als die trans-Form ist.

Die durchgezogenen Kurven entsprechen, wie in 7.1 erwähnt, den reinen, unbestrahlten Substanzen. Die gute Übereinstimmung mit den Meßpunkten des bestrahlten sensibilisierten Dichloräthylens zeigt, daß Dämpfung und Phasenverschiebung durch die während der Bestrahlung gebildeten Nebenprodukte nicht beeinflußt werden.

Man kann somit aus den Mikrowellenmeßwerten auf das jeweilige Mischungsverhältnis der cis-trans-Isomere in den bestrahlten Lösungen schließen. Dadurch war die Möglichkeit gegeben, die zeitraubende Analyse mittels Gaschromatographie durch Mikrowellenmessungen zu ersetzen und u.a. die Photoisomerisierung direkt während der Bestrahlung zu verfolgen und zu untersuchen.

Einige der nach diesem Verfahren gewonnenen Meßergebnisse, die Photoisomerisierung in Abhängigkeit von der Zeit und der Bromkonzentration sind in Bild 12 dargestellt.

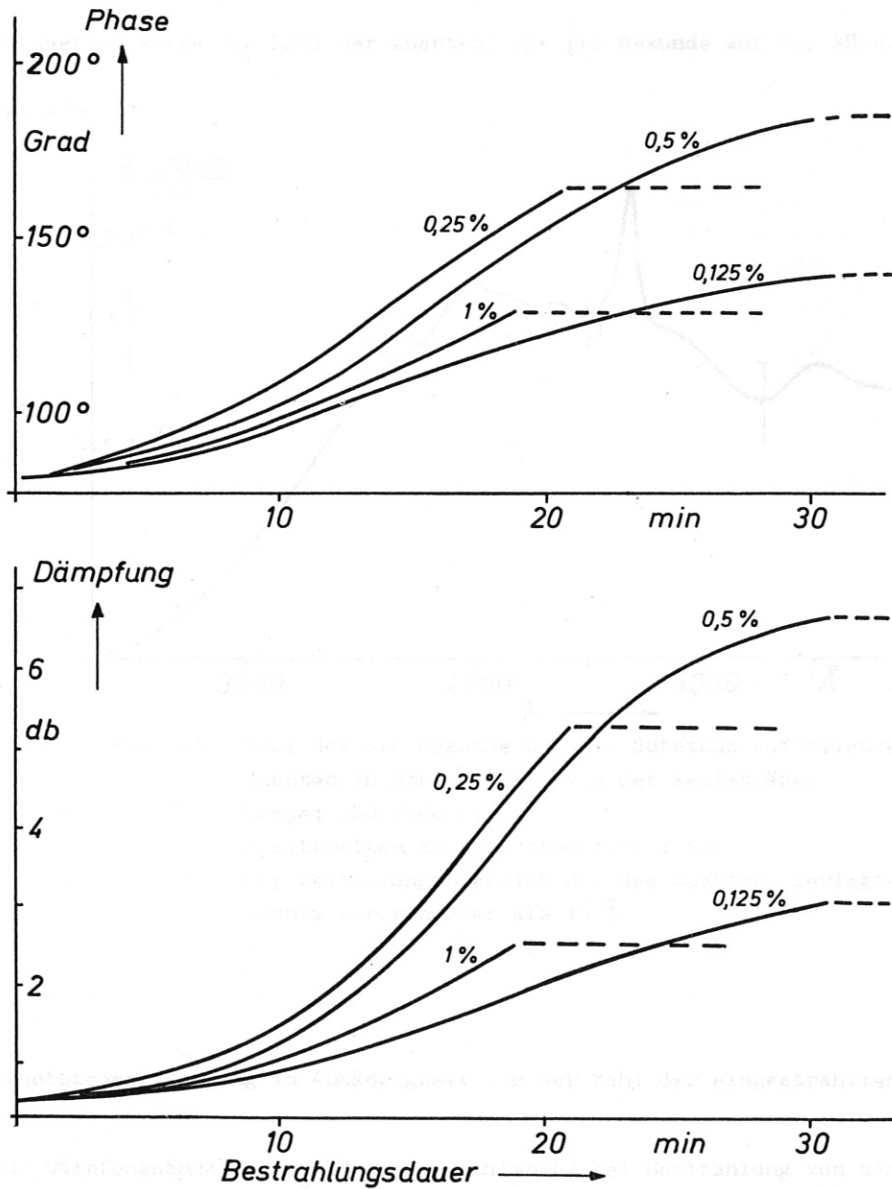


Bild 12: Änderung der Mikrowellenmeßwerte bei Bestrahlung von trans-C₂H₂Cl₂ mit Licht der Wellenlänge $\lambda = 3300 \text{ \AA}$.
Parameter: Volumenkonzentration des Bromzusatzes.
Gestrichnet: keine Bestrahlung.
Schichtdicke: 9,5 mm

7.6 Messung der Intensität des auf die Substanz fallenden Lichts

Zur Messung der Intensität wurde eine geeichte Thermosäule (E 5 von Kipp u. Zonen, Delft, Holland) verwendet. Sie befand sich am Ort der Küvette, so daß nur die auf die Substanz fallende Lichtintensität gemessen wurde.

Die Thermosäule wirkt als schwarzer Körper, so daß die auffallende Intensität unabhängig von der Wellenlänge absorbiert wird. Die Thermospannungen, die das vom Monochromator kommende Licht in der Thermosäule erzeugt, ergeben die Intensität als Funktion der Wellenlänge.

Aus den Intensitätswerten wurde die Zahl der Quanten, die pro Sekunde auf die Küvette auffallen, berechnet.

Das Ergebnis zeigt Bild 13.

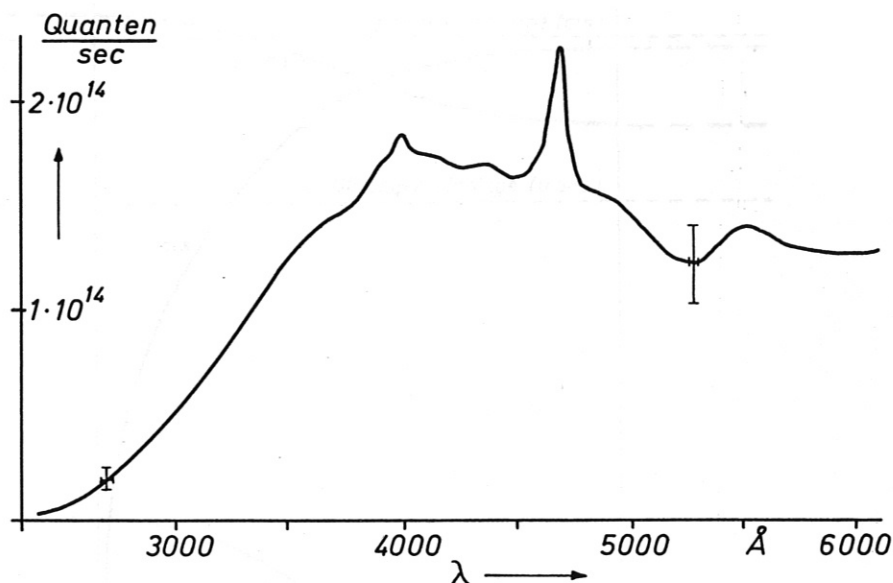


Bild 13: Zahl der pro Sekunde auf die Substanz auffallenden Quanten in Abhängigkeit von der Wellenlänge.

Lampe: XBO 1600 W;

Spaltbreiten am Monochromator: 1 mm;

Der Wellenlängenbereich $\Delta \lambda$ des spektral zerlegten Lichts war schmaler als 15 Å.

7.7 Verlauf der Photoisomerisierung in Abhängigkeit von der Zahl der eingestrahlenen Lichtquanten

Aus den Kurven für Dämpfungsänderung und Phasenverschiebung bei Bestrahlung von sensibilisiertem trans-Dichloräthylen mit $\lambda = 3300 \text{ \AA}$ (Bild 12, Bromkonzentration 0,5 Vol %) wurde mit Hilfe der Kurven von Bild 10 die Gemischzusammensetzung in Abhängigkeit von der Zeit ermittelt; sie wurde als Zahl der jeweils vorhandenen Moleküle der cis- oder trans-Form auf der Ordinate von Bild 14a aufgetragen. Analog wurde Bild 14b erhalten, das der Änderung der Molekülzahlen bei der Bestrahlung von sensibilisiertem cis-Dichloräthylen entspricht. Die Zahl der jeweils aufgefällenen Quanten wurde aus Bild 13 ermittelt und als Abszisse verwendet.

Bild 14a und 14b zeigen außerdem die Zahl der freien chemisch nicht gebundenen Br_2 -Moleküle. Sie wurde jeweils nach der Bestrahlung aus der Größe des dekadischen Extinktionskoeffizienten, der bei 4150 \AA linear von der Br_2 -Konzentration abhängt (siehe Bild 11), bestimmt. Die Messung auf chemischem Weg (nach (2), S. 117) durch Fällung mit einer wässrigen AgNO_3 -Lösung ergab inner-

halb der durch die große Lichtempfindlichkeit des AgBr-Niederschlags bedingten geringeren Meßgenauigkeit dieselben Werte.

Vor und nach der Bestrahlung bleibt die Zahl der verschiedenartigen Moleküle: cis- und trans-Dichloräthylen sowie Brom jeweils konstant, d.h. keine meßbare Dunkelreaktion. Bei Bestrahlung werden, wie die Bilder 14 a und 14 b zeigen, pro Quant etwa 10^3 bis 10^4 cis-trans-Photoisomerisierungen ausgelöst, gleichzeitig nimmt die Zahl der chemisch nicht gebundenen Br_2 -Moleküle ab. Bei der gewählten Br_2 -Konzentration (0,5 Vol %) werden etwa 100 mal mehr Isomerisierungen ausgelöst als Br_2 -Moleküle gebunden.

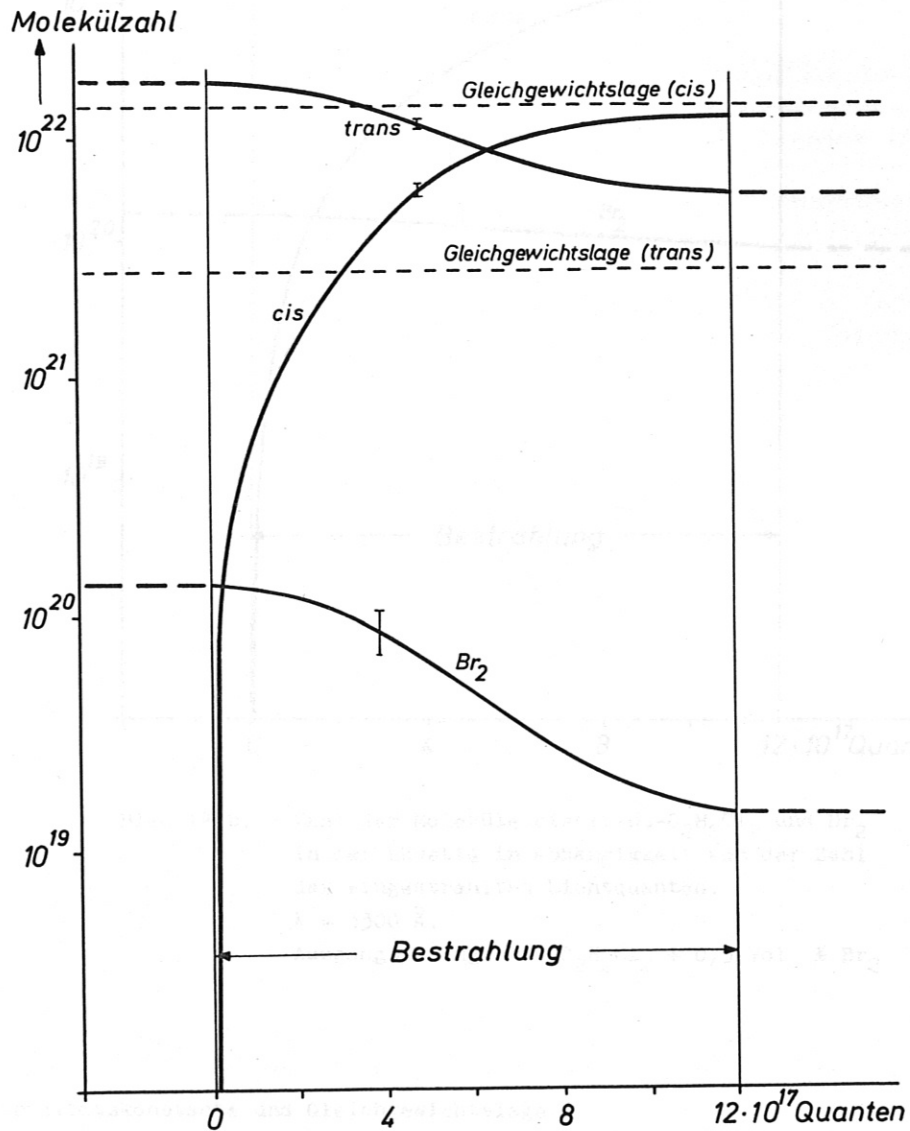


Bild 14 a: Zahl der Moleküle cis/trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und Br_2 in der Küvette in Abhängigkeit von der Zahl der eingestrahlten Lichtquanten.
 $\lambda = 3300 \text{ \AA}$.
Ausgangslösung: trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ + 0,5 Vol. % Br_2

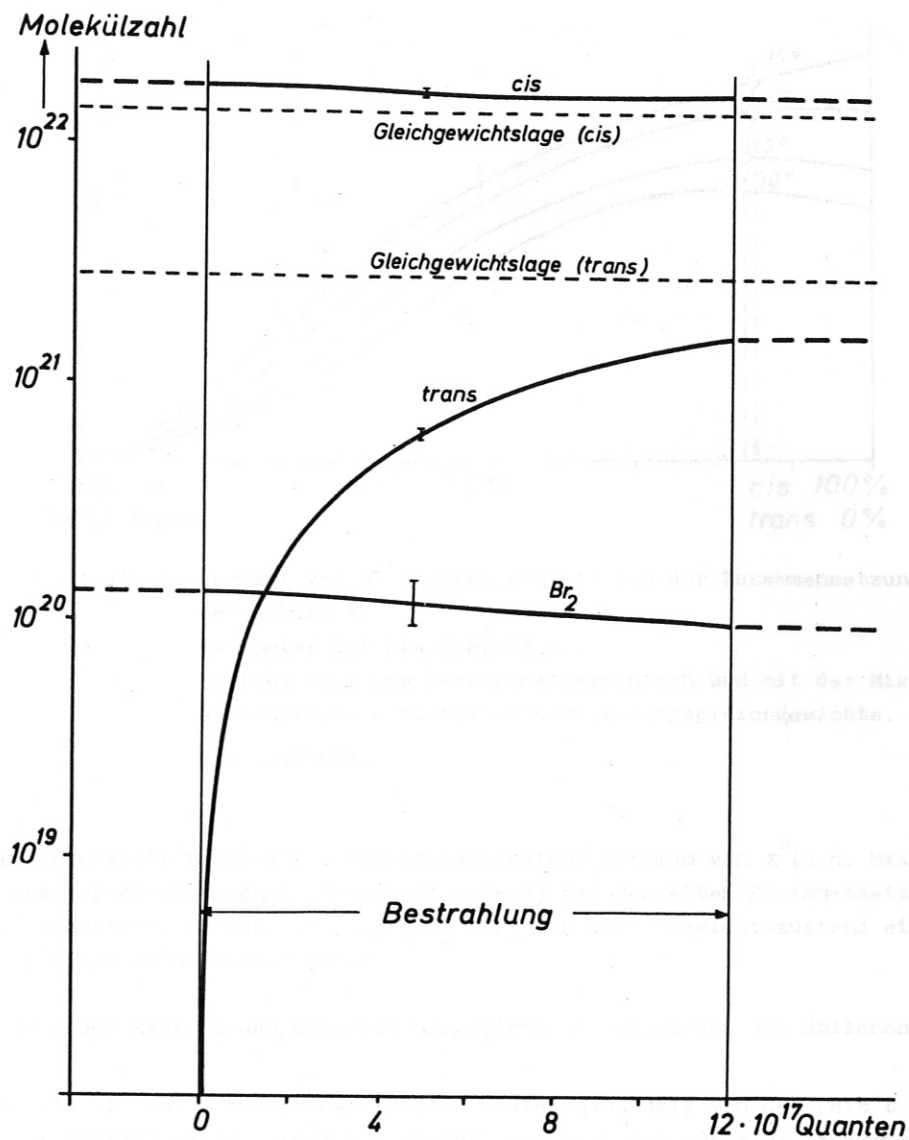


Bild 14 b: Zahl der Moleküle cis/trans- $C_2H_2Cl_2$ und Br_2 in der Küvette in Abhängigkeit von der Zahl der eingestrahnten Lichtquanten.
 $\lambda = 3300 \text{ \AA}$.
 Ausgangslösung: cis- $C_2H_2Cl_2$ + 0,5 Vol. % Br_2

7.8 Dielektrizitätskonstante und Gleichgewichtslage

Die Dielektrizitätskonstante für $f = 9,57 \text{ GHz}$ wurde aus den Mikrowellenmessungen nach dem in 5.4 beschriebenen Verfahren berechnet. Den Verlauf von ϵ'' in Abhängigkeit von der Gemischzusammensetzung zeigt Bild 15:

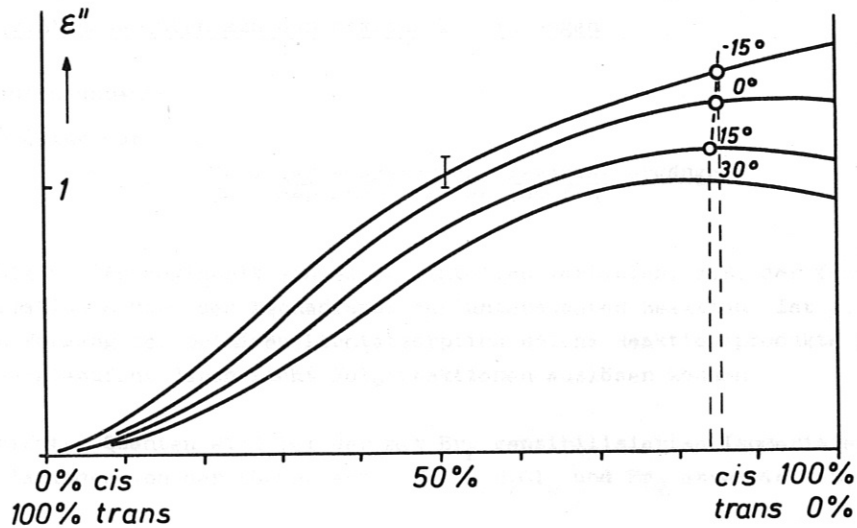


Bild 15: Verlauf von ϵ'' in Abhängigkeit von der Zusammensetzung der Gemische.
 Parameter ist die Temperatur.
 Kreise: Lage des gaschromatographisch und mit der Mikrowellenbrücke ermittelten Bestrahlungsgleichgewichts.
 $f = 9,57 \text{ GHz}$.

Innerhalb der Meßgenauigkeit tritt ein temperaturabhängiges Maximum von ϵ'' (d.h. Maximum der Energieaufnahme aus dem elektromagnetischen Wechselfeld) bei denselben Zusammensetzungen auf, die sich auch durch Bestrahlung von 1,2 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2 / \text{Br}_2$ als Gleichgewichtszustand einstellen. Der Verlauf von ϵ' zeigt keine Besonderheit.

Bei der Einstellung und Messung des Bestrahlungsgleichgewichts wurden die üblichen Kriterien erfüllt:

Die Zahl der Moleküle cis und trans in der Küvette mußte unabhängig von der Zeit t bleiben; derselbe stationäre Zustand mußte sowohl von cis/ Br_2 als auch von trans/ Br_2 ausgehend erreicht werden.

Gemessen wurden die folgenden Werte:

Temperatur ($^{\circ}\text{C}$)	- 15 $^{\circ}$	0 $^{\circ}$	15 $^{\circ}$
Gleichgewichtslage	85,5 \pm 2	85 \pm 2	84 \pm 2
(Vol. % cis)			

Bei der Umwandlung trans \rightarrow cis trat bis zur Einstellung des Gleichgewichts Temperaturerhöhung auf. Dies ist vermutlich darauf zurückzuführen, daß das cis-Isomer um 0,5 Kcal/Mol ((30), S.554) stabiler ist als das trans-Isomer.

Bei der Bestrahlung von sensibilisiertem cis-Dichloräthylen werden etwa 15 % der cis- in trans-Moleküle umgewandelt. Die Wärmekapazitäten von cis- und trans-Dichloräthylen sind etwa gleich groß. Eine der geringeren umgewandelten Menge entsprechende Temperaturänderung wäre noch meßbar gewesen. Trotzdem blieb die Temperatur konstant.

8. Bestimmung der Quantenausbeuten aus den Mikrowellenmessungen

8.1 Begriff der Quantenausbeute

Die Quantenausbeute Q ist durch

$$Q = \frac{\text{Zahl der ausgelösten Elementarvorgänge}}{\text{Zahl der absorbierten Quanten}}$$

definiert. Ihre Größe und Abhängigkeit von experimentellen Variablen, z.B. der Temperatur, gibt wichtige Informationen über den Mechanismus der untersuchten Reaktion. Ist z.B. $Q > 1$, so werden durch den Vorgang der primären Lichtabsorption solche Reaktionsprodukte gebildet, die ohne weitere Energiezufuhr durch Licht Folgereaktionen auslösen können.

Als Zahl der absorbierten Quanten wird bei der mit Br_2 sensibilisierten Isomerisierung von Dichloräthylen die Zahl der von der Lösung aus 1,2 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ und Br_2 absorbierten Quanten verwendet.

Die Quantenausbeute wird z.B. bei der Umlagerung $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$:

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}) = \frac{\text{Zahl der Umlagerungen trans} \rightarrow \text{cis}}{\text{Zahl der von trans, Br}_2 \text{ absorbierten Quanten}} \quad 1)$$

bei der Umlagerung $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$:

$$Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}) = \frac{\text{Zahl der Umlagerungen cis} \rightarrow \text{trans}}{\text{Zahl der von cis, Br}_2 \text{ absorbierten Quanten}}$$

8.2 Berechnung der Quantenausbeuten

Die Quantenausbeuten müssen, wie anschließend begründet wird, aus der zeitlichen Änderung der Zahl der cis- oder trans-Moleküle zu Beginn der Bestrahlung ermittelt werden. Bei der Bestrahlung von sensibilisiertem trans- $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ ist dann die zeitliche Abnahme der insgesamt in der Küvette vorhandenen Moleküle trans gegeben durch

$$\begin{aligned} - \frac{dN(\text{trans}, t)}{dt} \Big|_{t=0} &= \int_0^L \frac{-dJ(x) \cdot q}{h \cdot \nu} \cdot Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) = \int_0^L \frac{J_0(\lambda) \cdot \frac{d}{10} \cdot \ln 10 \cdot 10^{-\frac{d}{10} \cdot x} \cdot q}{h \cdot \nu} \cdot Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) dx \\ &= \frac{J_0(\lambda) \cdot (1 - 10^{-\frac{d}{10} \cdot L}) \cdot q}{h \cdot \nu} \cdot Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) \end{aligned}$$

$J(x)$ bezeichnet dabei die nach der durchlaufenen Länge x gemäß dem Lambert'schen Gesetz noch vorhandene Intensität, $J_0(\lambda)$ die auf die Schicht bei $x = 0$ auffallende Intensität, q die Querschnittsfläche und L die Länge der Küvette.

Hieraus folgt für die Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}; \lambda)$ bei der Umwandlung $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$:

$$Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) = \frac{- \frac{dN(\text{trans}, t)}{dt} \Big|_{t=0} \cdot h \cdot \nu}{J_0(\lambda) \cdot q \cdot (1 - 10^{-\frac{d}{10} \cdot L})} \quad /1/$$

1) Der Kürze halber werden die cis- und trans-Isomere in diesem Abschnitt mit c und tr bezeichnet.

$\left. \frac{dN(\text{trans}, t)}{dt} \right|_{t=0}$ konnte bequem und sehr genau mit der Mikrowellenbrücke gemessen werden.

Bestimmung von $Q(\text{cis} \rightarrow \text{tr}; \lambda)$: Auf analoge Weise könnte man, ausgehend von cis/Br_2 (ohne Moleküle der trans-Form) die Quantenausbeute $Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}; \lambda)$ bestimmen. Für die Umwandlung $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ ist $\left. \frac{dN(\text{cis}, t)}{dt} \right|_{t=0}$ jedoch etwa um den Faktor 5 kleiner, was den Meßfehler entsprechend verfünffachen würde.

Deshalb wurde $Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}; \lambda)$ aus der Bedingung bestimmt, daß im dynamischen Gleichgewichtszustand $N(\text{cis}, t = \infty)$ und $N(\text{trans}, t = \infty)$ konstant bleiben. Werden im dynamischen Gleichgewicht insgesamt pro Zeiteinheit Z Quanten absorbiert, so gilt für die Zahl $\left. \frac{dN(\text{trans}, t)}{dt} \right|_{t=0}$ der bei der Umwandlung $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$ pro Zeiteinheit entstehenden Moleküle der trans-Form:

$$Z \cdot \frac{N(\text{cis}, t = \infty)}{N(\text{cis}, t = \infty) + N(\text{trans}, t = \infty)} \cdot Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}, \lambda) = \left. \frac{dN(\text{trans}, t)}{dt} \right|_{t=0} \quad /2/$$

Analog gilt für die $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ -Umwandlung

$$Z \cdot \frac{N(\text{trans}, t = \infty)}{N(\text{cis}, t = \infty) + N(\text{trans}, t = \infty)} \cdot Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) = \left. \frac{dN(\text{cis}, t)}{dt} \right|_{t=0} \quad /3/$$

Da beim Bestrahlungsgleichgewicht die Zahl der cis- wie der trans-Moleküle konstant bleibt, müssen die zeitlichen Änderungen dieser Größen gleich sein. Gleichsetzen von /2/ und /3/ gibt dann

$$Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}, \lambda) = \frac{N(\text{trans}, t = \infty)}{N(\text{cis}, t = \infty)} \cdot Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) \quad /4/$$

$\frac{N(\text{trans}, t = \infty)}{N(\text{cis}, t = \infty)}$ ist das Verhältnis der Konzentrationen der Isomere im Bestrahlungsgleichgewicht, d.h. $Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}; \lambda)$ ist etwa um den Faktor 5 kleiner als $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}; \lambda)$.

Würde man den Vorgang für längere Bestrahlungszeiten untersuchen, so müßte man von der folgenden Gleichung für die Zahl $N(t)$ der Moleküle trans zur Zeit t in der Küvette ausgehen:

$$N(\text{trans}, t) = N(\text{trans}, 0) - \int_0^t dt \int_0^L dx \left[-D \cdot \frac{\partial^2 u(\text{trans}, x, t)}{\partial x^2} - \frac{\gamma_i(\lambda) \ln 10 \cdot \frac{d}{10} \cdot 10^{-\frac{d}{10} x}}{h \cdot \nu} \cdot \frac{u(\text{trans}, x, t)}{u(\text{cis}, x, t) + u(\text{trans}, x, t)} \cdot Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}, \lambda) + \frac{\gamma_t(\lambda) \ln 10 \cdot \frac{d}{10} \cdot 10^{-\frac{d}{10} x}}{h \cdot \nu} \cdot \frac{u(\text{cis}, x, t)}{u(\text{cis}, x, t) + u(\text{trans}, x, t)} \cdot Q(\text{c} \rightarrow \text{tr}, \lambda) \right]$$

Hierbei ist $N(\text{trans}, 0)$ die Zahl der trans-Moleküle in der Küvette zur Zeit $t = 0$, $u(\text{trans}; x, t)$ die Zahl der Moleküle trans im cm^3 am Ort x und zur Zeit t , analog $u(\text{cis}; x, t)$, D die Diffusionskonstante.

Der erste Ausdruck unter dem Integral berücksichtigt den Diffusionsstrom, der durch das von der Bestrahlung verursachte Konzentrationsgefälle entsteht. Der zweite und dritte Ausdruck entsprechen der Abnahme der Zahl der trans-Moleküle durch die Umwandlung $\text{trans} \rightarrow \text{cis}$ sowie der Zunahme durch die Umwandlung $\text{cis} \rightarrow \text{trans}$.

Bei der Integration müßte berücksichtigt werden, daß die Orts- und Zeitabhängigkeit der Funktionen u (trans; x, t) und u (cis; x, t) nicht nur durch die Diffusion und Umwandlungen bestimmt werden, sondern u.a. auch durch das Auftreten von Konvektion. Während nämlich die pro Sekunde zugeführte Lichtenergie von etwa 10^{-5} cal hierfür vernachlässigt werden kann, ist dies bei der Reaktionswärme nicht mehr der Fall. Bei der Umwandlung trans \rightarrow cis werden bis zur Einstellung des Gleichgewichts in der Küvette etwa 12 cal frei, was ohne Berücksichtigung der Wärmeabfuhr durch die Küvette zu einer Temperaturerhöhung von etwa 15°C führt.

Die genannten Schwierigkeiten machen es praktisch unmöglich, die Quantenausbeuten aus der angeführten, für längere Zeiten gültigen Gleichung zu bestimmen.

9. Ergebnisse

Die mit Hilfe von Gleichung 8.2./1/ aus den Messungen ermittelten Quantenausbeuten sind in Bild 16 a bis 16 c wiedergegeben.

Temperaturabhängigkeit

Bild 16 a zeigt die Ergebnisse für Q (tr \rightarrow c; λ). Die Quantenausbeuten wurden für -15° , 0° , 15° und 30°C gemessen. Die starke Temperaturabhängigkeit ist typisch für das Auftreten von Sekundärreaktion, da der Primärvorgang der Lichtabsorption praktisch unabhängig von der Temperatur ist.

Gemessen wurde im Wellenlängenbereich zwischen 2700 und 6200 Å; für Bestrahlungswellenlängen mit $\lambda > 6200$ Å wurde der Verlauf extrapoliert. Innerhalb der Meßgenauigkeit existiert eine Grenzwellenlänge $\lambda_g = 6800$ Å, oberhalb der keine Isomerisierung mehr stattfindet.

Konzentrationsabhängigkeit

Bild 16 b zeigt die Konzentrationsabhängigkeit der Quantenausbeuten Q (tr \rightarrow c; λ) mit der Bestrahlungswellenlänge als Parameter. Unabhängig von der Wellenlänge tritt bei etwa 0,2 Vol. % ein Maximum der Quantenausbeute auf. Gemessen wurde im Bereich zwischen 0,0625 und 2 Vol. % Br_2 ; zur Br_2 -Konzentration 0 hin wurde der Verlauf extrapoliert. Innerhalb der Meßgenauigkeit erhält man einen Wellenlängen-unabhängigen Wert von der Größenordnung 10^3 .

Wellenlängenabhängigkeit

Bis jetzt wurde zur Bestimmung der Quantenausbeuten eine Lichtintensität benutzt, deren Größe und spektraler Verlauf in Bild 13 wiedergegeben ist. Nunmehr werden die Spaltbreiten des Monochromators verkleinert, wodurch man zweierlei erreicht: Der Wellenlängenbereich $\Delta\lambda$ des vom Monochromator kommenden Lichtes wird schmaler und die Intensität geringer.

Zu jeder Spaltbreite wurden die zugehörigen $\frac{dN}{dt}$ -Werte gemessen und daraus die auf die Intensität 0 und Wellenlängenbereich $\Delta\lambda = 0$ extrapolierten Quantenausbeuten Q (tr \rightarrow c; λ) bestimmt, die Bild 16 c zeigt. Die Extrapolation wurde bei 15°C und 0,25 Vol. % Brom durchgeführt.

Bei 3300 Å tritt ein scharfes Maximum mit einer Halbwertsbreite von etwa 200 Å auf. Diese Wellenlänge liegt innerhalb der zwischen 3130 und 3600 Å befindlichen Singlett-Triplett-Bande des Dichloräthylens ((5), S. 504).

Vermutlich ist die Änderung der Quantenausbeute gegenüber der entsprechenden von Bild 16 a nicht auf die Verkleinerung des Wellenlängenbereiches $\Delta \lambda$ zurückzuführen, der mit ursprünglich etwa 15 \AA klein ist gegenüber der Halbwertsbreite, sondern auf die Abnahme der Intensität.

Da bei den untersuchten Lösungen das Licht nach einer kleinen in der Küvette durchlaufenen Weglänge praktisch völlig absorbiert wird, spielt sich die Isomerisierung in einer entsprechend dünnen Schicht ab. Es ist anzunehmen, daß durch die entstehende hohe Konzentration der Reaktionsprodukte in der dünnen Schicht die Isomerisierung nicht ungestört verlaufen kann. Die mit der kleinen Spaltbreite, also der kleinen Intensität ermittelte (und auf 0 extrapolierte) Quantenausbeute, die Bild 16 c wiedergibt, entspricht daher dem relativ ungestörten Zustand.

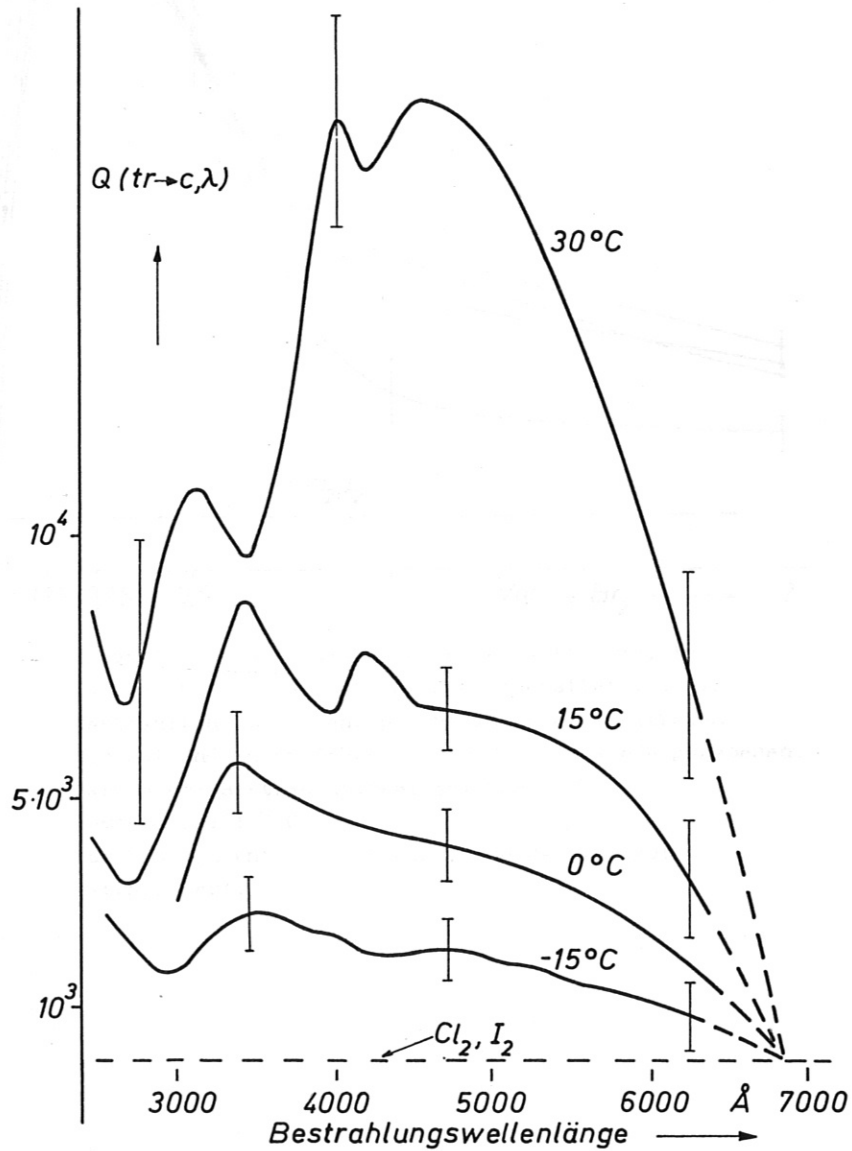


Bild 16 a: Temperaturabhängigkeit der Quantenausbeute $Q(tr \rightarrow c; \lambda)$
Die Intensität des eingestrahlten Lichts entspricht in ihrem spektralen Verlauf und ihrer Größe der in Bild 13 wiedergegebenen.
Bromkonzentration: 0,25 Vol. %
Für $\lambda > 6200 \text{ \AA}$ wurde der Verlauf der Quantenausbeuten extrapoliert.

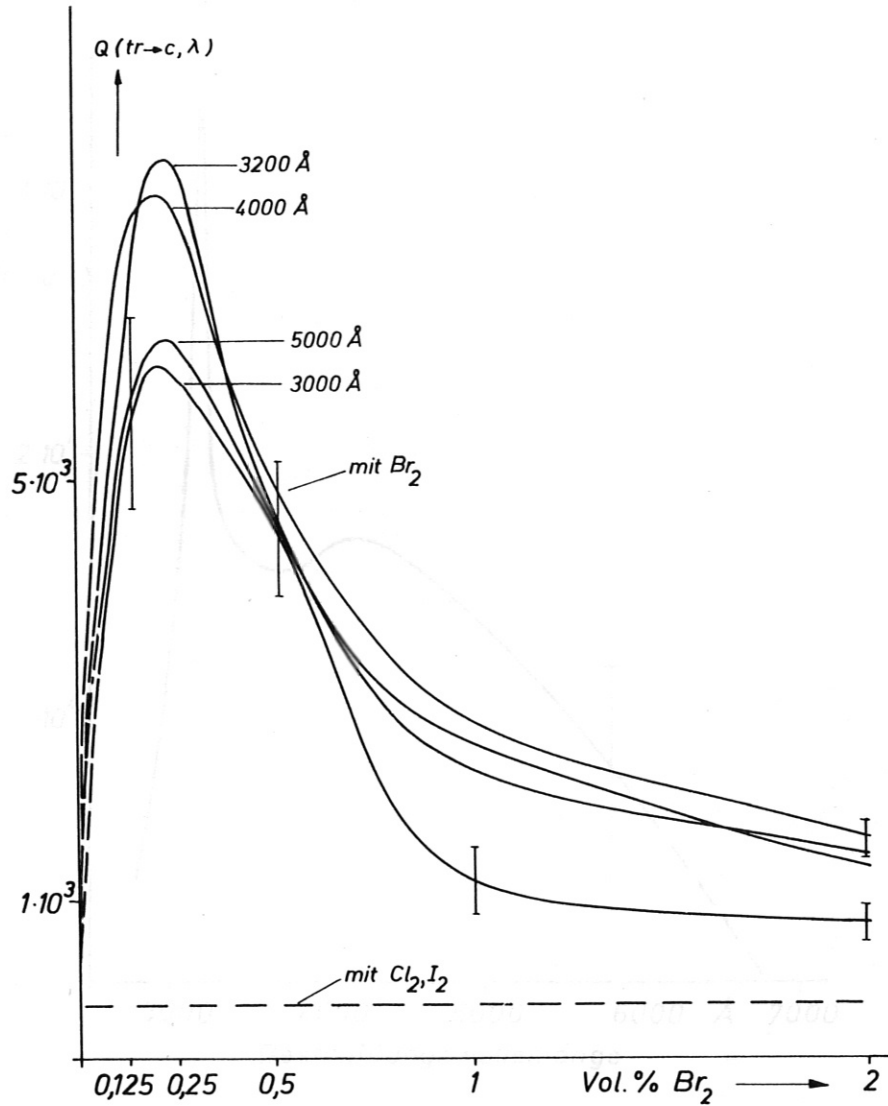


Bild 16b: Abhängigkeit der Quantenausbeuten $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}; \lambda)$ von der Bromkonzentration. Die Intensität des eingestrahnten Lichts entspricht in ihrem spektralen Verlauf und ihrer Größe der in Bild 13 wiedergegebenen. Parameter: Bestrahlungswellenlänge
Temperatur: 15°C
Zur Bromkonzentration 0 hin wurde der Verlauf extrapoliert.

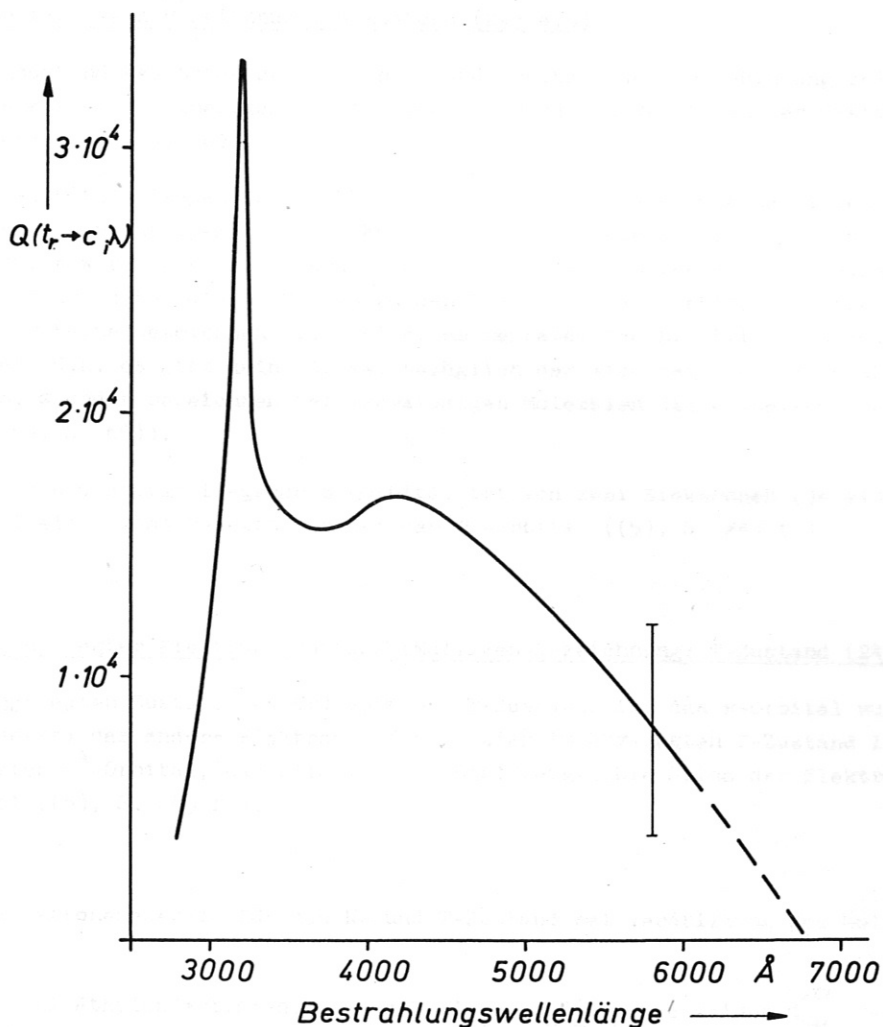


Bild 16c: Abhängigkeit der Quantenausbeute $Q(\text{tr} \rightarrow \text{c}; \lambda)$ von der Bestrahlungswellenlänge für auf den Wert 0 extrapolierte Intensität des eingestrahlt Lichts (Erläuterung im Text).
 Bromkonzentration: 0,25 Vol. %
 Temperatur: 15°C

10. Diskussion der Ergebnisse

10.1 Elektronenzustände von Dichloräthylen

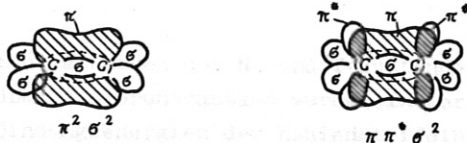


Bild 17a: Molekülorbitale der Elektronenzustände der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung in perspektivischer Wiedergabe ((5), S. 250).
 Links N-Zustand, rechts T- und V-Zustand.
 Erläuterung im Text.

Grundzustand (Mulliken-Bezeichnung: N-Zustand (24) a,b)

Die im Grundzustand besetzten genäherten Molekülorbitale der $\text{C}=\text{C}$ -Bindung zeigt Bild 17a (links). Man kann sie aus einer Linearkombination von 2 s- und 2 p-Orbitalen der C-Atome erhalten (LCAO-Näherung; (25), S. 66).

Die fünf σ -Orbitale liegen in der Ebene, in der die sechs Atomkerne liegen und sind bezüglich einer Spiegelung an ihr symmetrisch, während die π -Orbitale antisymmetrisch sind. (Die Bezeichnungsweise σ , π wird wegen einer Analogie zu den Orbitalen zweiatomiger Moleküle verwendet.) Während aber σ und π bei diesen Molekülen den Elektronenbahndrehimpuls 0 bzw. 1 um die Verbindungsachse der Kerne bezeichnen, ist bei einem mehratomigen nichtlinearen Molekül keine Achse ausgezeichnet; d.h. es gibt keine Achse, bezüglich der sich der Elektronenbahndrehimpuls einstellen kann. σ und π bezeichnen bei mehratomigen Molekülen die Ortseigenschaften der Molekülorbitale ((25), S. 65)).

Das zwischen den C-Atomen liegende σ -Orbital ist von zwei Elektronen (je eines von jedem C) mit antiparallelen Spins besetzt, ebenso das π -Orbital ((5), S. 249 f.).

Niedrigster angeregter Elektronenzustand (Mulliken-Bezeichnung: T-Zustand (24), a,b)

Im ersten angeregten Zustand des Moleküls, dem T-Zustand, ist das π -Orbital nur noch von einem Elektron besetzt; das andere Elektron befindet sich im angeregten T-Zustand in dem im Grundzustand nicht besetzten π^* -Orbital, das Bild 17a (rechts) zeigt. Die Spins der Elektronen in π und π^* sind parallel ((5), S. 249 f.).

10.2 Kurven der Elektronenenergie für den N- und T-Zustand bei Verdrillung des Moleküls um die C=C-Achse

Verdreht man bei Äthylenderivaten, also z.B. 1,2 - $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2$ die beiden $\text{C}-\text{H}$ -Gruppen gegeneinander, so erhält man nach Mulliken ((24), a,b) für die N- und T-Elektronenzustände cos-förmige Potentialkurven. Der stabilen cis- und trans-Form entsprechen die Minima der N-Kurve. Theoretisch folgt, daß im Minimum des T-Zustandes das Molekül gegenüber der ebenen Form um 90° verdreht ist ((24), a,b; (25), S. 72).

In dem um 90° verdrehten Molekül hat man vierfache Entartung ((25), S. 73): Jede der $\text{C}-\text{H}$ -Gruppen hat ein ungepaartes Elektron in ihrem eigenen π -Orbital; diese Orbitale stehen im rechtwinkligen Zustand aufeinander senkrecht. Wegen der räumlichen Symmetrieeigenschaften der π -Orbitale erhält man dadurch zweifache Entartung (25). Berücksichtigt man noch, daß jede $\text{C}-\text{H}$ -Gruppe zwei Spinzustände besitzen kann, so ergibt sich vierfache Entartung.

Wegen der Zweielektronen-Austauschwechselwirkung zwischen den π -Elektronen wird die Entartung aufgehoben: man erhält einen höherliegenden Singlett- und einen tieferliegenden Triplettzustand, die dem N- bzw. T-Zustand der ebenen Anordnung entsprechen. Beim Äthylen erhält man für die Aufspaltung 600 cm^{-1} ((23), S. 73).

Legt man die geschilderte Entartung sowie den cos-förmigen Verlauf der Kurven der Elektronenenergie zugrunde, so erhält man unter Berücksichtigung der Energiedifferenz für den

$$\text{niedrigsten T} \leftarrow \text{N-Ubergang: } 22500 \text{ cm}^{-1} \text{ ((5), S. 504)}$$

die in Bild 17 gezeigten Potentialkurven des N- und T-Zustandes. Für die Höhe des mit p bezeichneten Minimums der T-Kurve über dem Grundzustand wurde ein Wert von etwa 15000 cm^{-1} benutzt, der der Differenz zwischen den Bindungsenergien der Kohlenstoffeinfach- und Kohlenstoffdoppelbindung entspricht ((27), S. 85).

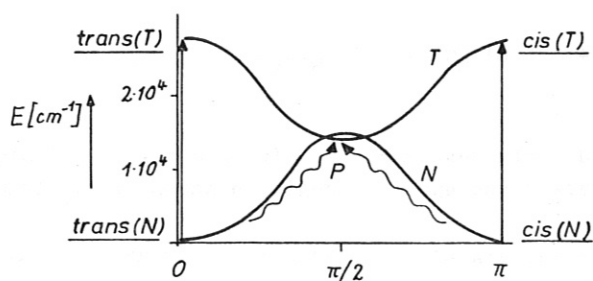


Bild 17b: Kurven der Elektronenenergie von 1,2 - C₂H₂Cl₂ in Abhängigkeit vom Verdrehungswinkel um die C=C-Achse.

Bei der cis-trans-Isomerisierung wird die um 90° verdrehte Anordnung durchlaufen. Am Schnittpunkt von N- und T-Kurve kann das Molekül in den T-Zustand übergehen, wodurch sich eine etwas niedrigere Aktivierungsenergie ergibt ((25), S. 73).

10.3 Mechanismus der Umwandlung

10.3.1 Primärprozeß

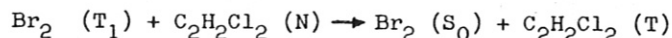
Der Bereich für die Umwandlungsreaktionen erstreckt sich bis in das Sichtbare und endet nach Bild 16a, b, bei einer Wellenlänge von etwa 6800 Å. Eine Anregung der Dichloräthylenmoleküle ohne Bromzusatz mit Licht dieser Wellenlängen ist aus energetischen Gründen nicht möglich, da der niedrigste optisch angeregte Zustand des ebenen Moleküls (z.B. cis (T) von Bild 17b) bei etwa $2,8 \cdot 10^4$ Wellenzahlen liegt, was einer Wellenlänge von 3600 Å entspricht.

Es muß daher angenommen werden, daß das eingestrahelte langwellige Licht zuerst von den Brommolekülen absorbiert wird. Für diese Annahme spricht auch, daß das Extinktionsspektrum des sensibilisierten Dichloräthylens in diesem Bereich analog dem des reinen Brom verläuft (Bild 2).

$\lambda = 6800 \text{ \AA}$ liegt am langwelligen Ende des Extinktionsspektrums von Brom und entspricht der niedrigsten Dissoziationsenergie von Brom bei Zimmertemperatur ((5), S. 227). Der Dissoziation geht eine Anregung in den Triplettzustand $^3\Pi_{1u}$ voraus ((5), S. 228).

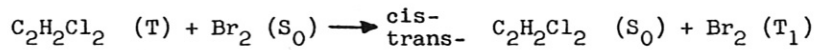
10.3.2 Triplett-Energie-Übertragung an das 1,2 - C₂H₂Cl₂- Molekül

Photosensibilisierte Reaktionen beruhen nach Hammond (15) in den meisten Fällen auf einer Übertragung elektronischer Anregungsenergie von einem Sensibilisator- zu einem Akzeptormolekül. Der sog. Triplett-Mechanismus herrscht bei sensibilisierter Isomerisierung vor, wenn die Absorptionsspektren der beiden Moleküle wie bei Br₂ und C₂H₂Cl₂ sich nicht überlappen. Bei der Sensibilisierung durch Brom würde er darin bestehen, daß das angeregte Donatormolekül Br₂ (T₁) durch strahlungslose Energieübertragung das Akzeptormolekül C₂H₂Cl₂(N) aus dem Singlett-Grundzustand (N) in den Triplett-Zustand anregt, indem es selbst in den Singlett-Grundzustand Br₂ (S₀) übergeht ((5), S. 342):



Diesem Vorgang geht ein Stoßprozeß voraus, der beide Moleküle soweit zusammenführt, daß sie während einer kurzen Zeit einen Komplex (Zwischenmolekül) bilden, für den der Gesamtspin bei der Triplett-Energie-Übertragung erhalten bleibt.

Von dem Triplett-Zustand aus erfolgt die Isomerisierung. Das C₂H₂Cl₂ - Molekül geht über einen der Schnittpunkte der N- und T-Kurven in den cis- oder trans-Singlett-Grundzustand über. Die beobachtete Kettenreaktion legt die Annahme nahe, daß die bei der Isomerisierung freiwerdende Energie in dem umgekehrten Vorgang



wieder an das Br₂-Molekül übertragen wird. Damit die Wignersche Spinregel nicht verletzt wird, muß die Anregung erfolgen, solange das "Zwischenmolekül" aus Br₂ und C₂H₂Cl₂ noch zusammenhält.

Wird das Brommolekül dabei auf die gleiche Energie angeregt wie durch die Lichtabsorption, dann kann sich der Vorgang wiederholen und eine Kette von Isomerisierungen auslösen. Das Brommolekül wirkt dabei als Katalysator.

Von der Triplett-Energie-Übertragung ausgehend sowie der Annahme, daß die Übertragung in jedem Schritt exotherm erfolgt, lassen sich, wie nicht näher ausgeführt werden soll, eine Reihe von Aussagen ableiten, die in guter quantitativer Übereinstimmung mit den Meßergebnissen sind.

Anhang

Die gaschromatographische Messung der Gemische aus cis- und trans- $C_2H_2Cl_2$

1. Trennvorgang

Bei der Gaschromatographie wird das Gemisch zwischen zwei Phasen (flüssig und gasförmig) verteilt: die flüssige Phase ist stationär und hat eine große Oberfläche, während sich die gasförmige Phase durch die stationäre hindurchbewegt. In der Trennsäule des Gaschromatographen (Bild 18a) ist eine poröse feste Trägersubstanz, die mit der flüssigen Phase getränkt ist, gleichmäßig verteilt.

Zur Trennung der Gemische von 1,2 - $C_2H_2Cl_2$ wurde eine Dinonylphthalat-Säule verwendet, die gasförmige Phase (Trägergas) war H_2 .

Die Analysenprobe wird durch eine Gummimembran in den Einspritzblock gespritzt, dort verdampft (Arbeitstemperatur bei der Trennung der Gemische von cis- und trans- $C_2H_2Cl_2$: $100^{\circ}C$) und durch das strömende Trägergas in die Trennsäule transportiert. In der Flüssigkeit der Trennsäule sind die Komponenten der gasförmigen Gemische verschieden gut lösbar; die nur wenig löslichen werden vom Gasstrom schneller transportiert als die gut löslichen Komponenten, so daß sie das Ende des Trennrohrs zu verschiedenen Zeiten erreichen.

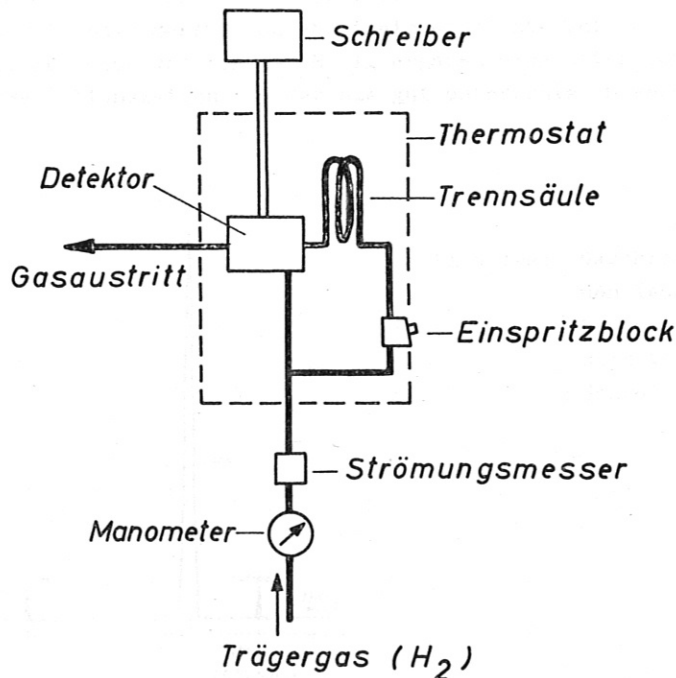


Bild 18a: Prinzipieller Aufbau des Gaschromatographen (14)

2. Nachweis der austretenden Komponenten im Detektor

Die getrennten gasförmigen Gemischkomponenten durchströmen nach Verlassen der Trennsäule einen Wärmeleitfähigkeitsdetektor, der nach dem Prinzip der Wheatstone'schen Brückenschaltung aufgebaut ist. Das reine Trägergas wird durch die Kammern a geleitet (Bild 18b), das Trägergas mit der Analysenprobe durch die Kammern b. Solange alle vier Kammern vom Trägergas durchströmt werden, ist die Wärmeableitung an den Hitzdrähten der Kammern gleich groß. Da die Wärmeleitfähigkeit von H_2 etwa 6-10 mal größer ist als die aller organischen Dämpfe, steigt die Temperatur der Kammern b, sobald sie von der Analysenprobe durchströmt werden. Die entstehende Wider-

standsänderung der Hitzdrähte führt zu einem Strom durch G und wird von einem Schreiber registriert.

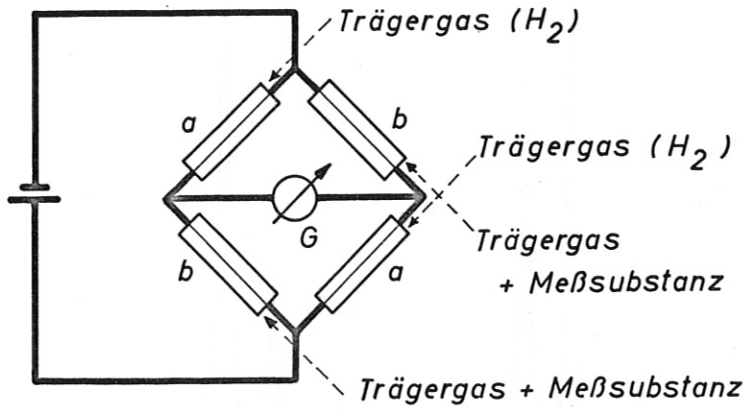


Bild 18b: Aufbau des Wärmeleitfähigkeitsdetektors (14)

3. Unterscheidung der Gemischkomponenten

Die Verweil- oder Retentionszeit in der Säule, die vom Verteilungskoeffizienten zwischen flüssiger und gasförmiger Phase abhängt, ist für jede Komponente eines Gemisches charakteristisch (14). Sie dient daher zur Unterscheidung der einzelnen Substanzen. Als Bezugswert benutzt man den bei jeder Messung durch miteingespritzte Luft entstehenden Ausschlag, den sog. Luftpeak (14). Für cis- und trans-C₂H₂Cl₂ ergaben sich unter den angegebenen Meßbedingungen verschiedene Retentionszeiten, so daß sie gut unterschieden werden konnten (Bild 19 a,b).

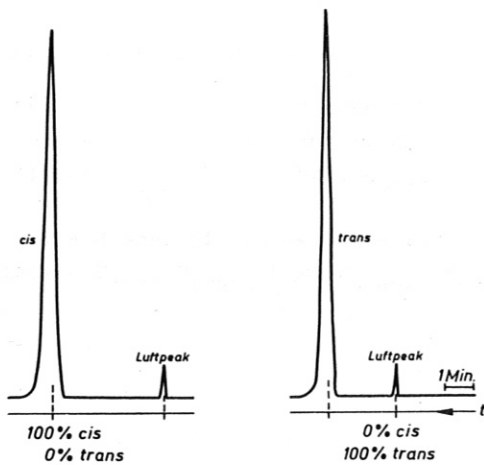


Bild 19a: Gaschromatogramme der unbestrahlten reinen Isomere: Für cis-C₂H₂Cl₂ (links) und trans-C₂H₂Cl₂ (rechts) ist die Verweilzeit in der Säule verschieden. Ordinate: Schreiber Ausschlag.

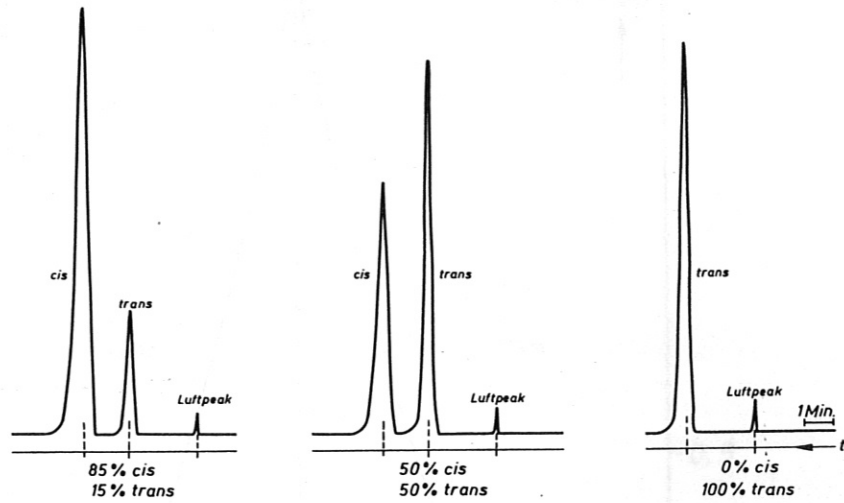


Bild 19b: Rechts: Gaschromatogramm von trans-C₂H₂Cl₂ mit 0,5 Vol % Br₂; die Lösung wurde nicht bestrahlt, man erhält nur den Peak des trans-Isomers.

Mitte: Bestrahlte Lösung; Ausgangslösung trans-C₂H₂Cl₂ mit 0,5 Vol % Br₂; Bestrahlungszeit 20 Min.

Links: Ausgangslösung wie bei dem mittleren Chromatogramm; Bestrahlungszeit 90 Min.

4. Messung der Konzentration der Isomere in den Gemischen

Die Peakfläche jeder Komponente ist proportional zu ihrer Konzentration im Gemisch (14). Für Gemische bekannter Zusammensetzung aus cis- und trans-C₂H₂Cl₂ wurden die Verhältnisse ihrer Peakflächen $F_{cis} : F_{trans}$ bzw. $F_{trans} : F_{cis}$ gegen die Gemischzusammensetzung aufgetragen (Bild 19c).

Mit Hilfe dieser Eichkurve wurde für die bestrahlten Gemische (nach Messung ihrer Peakflächenverhältnisse $F_{cis} : F_{trans}$ bzw. $F_{trans} : F_{cis}$) die unbekannte Zusammensetzung ermittelt.

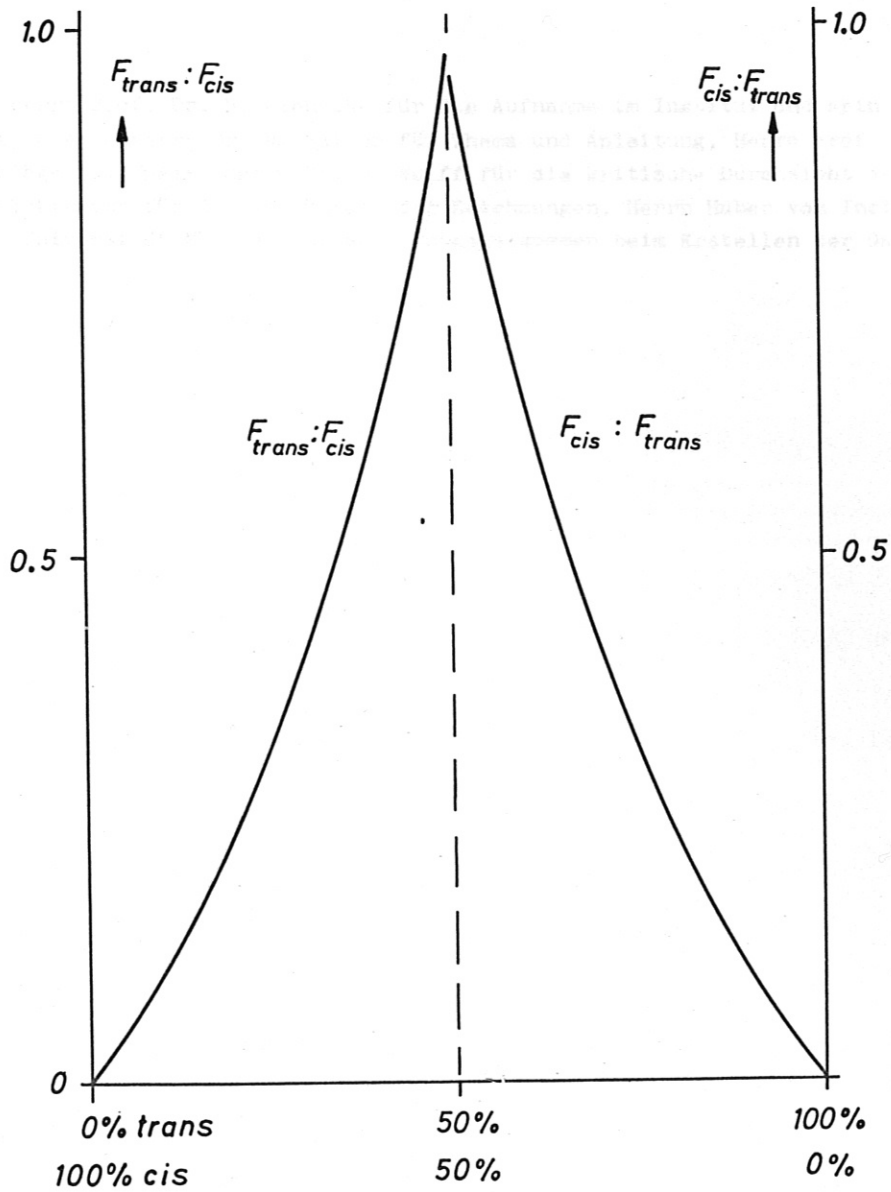


Bild 19c: Eichkurve für den Gaschromatographen;
 $F_{trans} : F_{cis}$ und $F_{cis} : F_{trans}$ sind die Verhältnisse
der Peakflächen (von cis oder trans) in Abhängigkeit
von der Gemischzusammensetzung.

Ich danke Herrn Prof. Dr. R. Wienecke für die Aufnahme im Institut und sein Interesse an der Arbeit, ebenso Herrn Dr. N. Kaiser für Thema und Anleitung, Herrn Prof. Dr. Zimmermann für Vorschläge zum Thema, Herrn Dr. H. Wulff für die kritische Durchsicht der Arbeit, Frau G. Stöckermann für die Ausführung der Zeichnungen, Herrn Huber vom Institut für org. Chemie der Universität München für sein Entgegenkommen beim Erstellen der Gaschromatogramme.

Literaturverzeichnis

- 1 H.A. ATWATER: Introduction to Microwave Theory; New York, San Francisco, Toronto, London 1962
- 2 AUTENRIETH-KELLER: Quantitative chemische Analyse; Dresden, Leipzig, 1959
- 3 P.B. AYSCOUGH, F.S. DAINTON, B.E. FLEISCHFRESSER: Photochlorination Studies; Trans. Far. Soc. 62, 1966 II, S. 1846
- 4 B.B. O'BRIEN: A Pseudo-Superheterodyne Receiver for Measuring Phase and Amplitude; JEE Transactions on Instrumentation and Measurement, Vol. JM - 16, No. 2, Juni 1967
- 5 CALVERT, FITTS: Photochemistry; New York, London, Sidney, 1966
- 6 CONDON, SHORTLEY: Theory of Atomic Spectra; Cambridge, 1951
- 7 P. DEBYE: Polare Molekeln; Leipzig, 1929
- 8 DOWLING, PURANIK, MEISTER: JR-Spektren von cis-trans BrHC=CHBr; Journal of Chemical Physics, Vol. 26, No. 2, Febr. 1957
- 9 J. EGGERT, G.-M. SCHWAB: Lehrbuch der physikalischen Chemie, Stuttgart, 1960
- 10 EVANS: J. Chem. Soc. 1960, S. 1735
- 11 FINKELNBURG: Einführung in die Atomphysik; Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1962
- 12 GRABOWSKA: Spectrochim. Acta, 1963, 19, S. 307
- 13 Z.R. GRABOWSKI, A. BYLINA: Photo-Isomerization of 1,2-Dichloroethylenes Selectively Excited to the Triplet State; Trans. Far. Soc. 60, 1964 I. S. 1131
- 14 GRASHEY, RUCHARDT, SAUER: Chromatographie, aus dem Institut für organische Chemie der Universität München, 1963, S. 20, 25
- 15 G.S. HAMMOND, J. SALTIEL, A.A. LAMOLA, N.J. TURRO, J.S. BRADSHAW, D.O. COWAN, R.C. COUNSELL, V. GOGT, C. DALTON: Mechanisms of Photochemical Reactions in Solution. XXII. Photochemical cis-trans Isomerization, Journal Am.Chem. Soc. 86, Nr. 16, 1964, S. 3197
- 16 G. HERZBERG: Molecular Spectra and Molecular Structure I-III; Princeton, New Jersey, Toronto, London, New York, 1966
- 17 R. HUISGEN: Organische Chemie, Vorlesungsmanuskript nach R. Huisgen, München 1961
- 18 N. KAISER, M. TUTTER: Laborberichte aus dem MPI für Physik und Astrophysik, 1961-1964
- 19 G. KLAGES: Einführung in die Mikrowellenphysik; Darmstadt, 1956
- 20 H.R.L. LAMONT: Wave Guides, New York, London, 1959
- 21 LANDOLT-BÖRNSTEIN: Zahlenwerte und Funktionen; Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1959
- 22 W. MAIER: Akustische und dielektrische Relaxation in Flüssigkeiten; Zeitschrift für Elektrochemie, Bd. 66, Nr. 2, 1962

- 23 MEINKE, GUNDLACH: Handbuch der Hochfrequenztechnik; 2. Auflage
- 24a R.S. MULLIKEN: Phys. Rev. 50, 1936, S. 1017
- 24b R.S. MULLIKEN: Phys. Rev. 41, 1932, S. 751
- 25 J.N. MURRELL: Elektronenspektren organischer Moleküle; (B.J.) Mannheim, 1967
- 26 ORGANIKUM: VEB; Deutscher Verlag der Wissenschaften, Leipzig
- 27 H. PREUSS: Grundriß der Quantenchemie, Mannheim 1962
- 28 G. RAUPP: JR-Untersuchungen an substituierten Äthylenen; Dissertation Freiburg, 1955 (nicht veröffentlicht)
- 29 REID: J. Chem. Physics, 18, 1950, S. 1299
- 30 H.A. STAAB: Einführung in die theoretische organische Chemie, 4. Auflage, Weinheim-Bergstr., 1964
- 31 H. STAUDE: Photochemie, (B.J.) Mannheim, 1966
- 32 M. SUCHER, J. FOX: Handbook of Microwave Measurements; New York, London, 1963
- 33 P. SYKES: Reaktionsmechanismen der organischen Chemie, Weinheim, 1966
- 34 ULICH-JOST: Kurzes Lehrbuch der physikalischen Chemie; Darmstadt, 1966