

ANGEWANDTE CHEMIE

93. Jahrgang 1981

Heft 5

Seite 425-494

Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften:
Echtzeit-Gasanalytik in strömenden Systemen^[**]

Newe analytische
Methoden (20)

Von Hans Bock und Bahman Solouki^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Zur Analyse und zur Optimierung zahlreicher Gasreaktionen in strömenden Systemen hat sich die Photoelektronen-Spektroskopie bestens bewährt: So gelingt es mit dieser Echtzeit-Meßsonde bei den meisten Pyrolysen – in Millimol-Ansätzen und innerhalb weniger Stunden –, die Temperaturen für die verschiedenen Zersetzungskanäle zu ermitteln, die Hauptprodukte zu charakterisieren und gegebenenfalls deren Ausbeute zu verbessern. Bei geeigneter Versuchsführung lassen sich kurzlebige und/oder reaktive Moleküle wie P₂, Thioformaldehyd oder Silabenzol nachweisen. Von Vorteil ist die PE-spektroskopische Gasanalytik insbesondere bei der Suche nach Heterogen-Katalysatoren, die innerhalb eines Tages zwischen 300 und 1300 K mit Gasgemischen wechselnder Zusammensetzung getestet werden können. PE-Spektrometer eignen sich zum „on line“-Anschluß an Rechner; tragbare Geräte für den Laborbetrieb befinden sich in Entwicklung.

„Besser ist's doch wie gar nichts“
(Karl Valentin^[1])

1. Einleitung

Vielfalt und Umfang instrumenteller Analytik im Alltag des Chemikers lassen Skepsis gegenüber jeder weiteren Meß-

methode geboten erscheinen. Trotzdem soll im folgenden der Versuch unternommen werden, ein Analyseverfahren für strömende Gase in seiner Anwendungsbreite vorzustellen; zugleich sollen damit Gasreaktionen stärker in den präparativen Blickpunkt gerückt werden.

Es handelt sich um die Photoelektronen-Spektroskopie, zu deren Jahresringen – Entwicklung der Methodik^[2-5], kommerzielle Verfügbarkeit hochauflösender Spektrometer und Messung der Ionisierungsenergien Tausender Moleküle^[2-9] – sich nunmehr weltweit eine stärker anwendungsbezogene^[3,10] Rinde gesellt. So können die PE-spektroskopischen Bandenmuster als „molekulare Fingerabdrücke“ dazu dienen, den Ablauf von Gasreaktionen „visuell“ zu verfolgen: Die Banden der Edukte verschwinden, während die der Produkte auftauchen. Über das Lesen dieser Bandenmuster^[11-12], über die apparative Technik und über Beispiele für PE-spektroskopisch optimierbare Reaktionstypen in der Gasphase^[3,10] – von temperaturabhängigen Gleichgewichten über Pyrolysen (teils unter Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte) bis hin zu Synthesen (vor allem unter heterogener Katalyse) – wird hier in dieser Reihenfolge berichtet. Eine

[*] Prof. Dr. H. Bock, Dr. B. Solouki

Institut für Anorganische Chemie der Universität
Niederurseler Hang, D-6000 Frankfurt am Main 50

[**] Photoelektronen-Spektren und Moleküleigenschaften, 100. Mitteilung. – 99. Mitteilung: H. Bock, G. Brähler, D. Dauplaise, J. Meinwald, Chem. Ber. 114 (1981), im Druck. Zugleich 8. Essay über Moleküleigenschaften und Modelle. – 7. Essay: H. Bock, G. Brähler, W. Kain, M. Kira, B. Roth, A. Semkow, U. Stein, A. Tabatabai, „Novel Radical Ions: Generation and Properties – An Interim Report on PES and ESR Investigations by the Frankfurt Photoelectron Group“ in J. Bargon: Computational Methods in Chemistry, Plenum Press, New York 1980, S. 103f. – Nach Vorträgen beim 26. IUPAC-Kongreß Tokyo 1977, im ICI Central Research Department in Runcorn (1977), Monsanto Central Research Department in St. Louis (1977), Sohio Research Center in Cleveland (1977), bei der Bayer AG in Leverkusen (1978), Dow Corning in Midland (1978), im Fritz-Haber-Institut der Max-Planck-Gesellschaft in Berlin (1978), Katalyse-Institut der Polnischen Akademie der Wissenschaften in Krakau (1978), bei der ACHEMA in Frankfurt (1979), European Conference on Molecular Spectroscopy in Frankfurt (1979), Massenspektroskopie-Tagung in Darmstadt (1979), im IBM Research Center in San José (1980), bei der Dow Chemical Corporation in Midland (1980) sowie an zahlreichen Universitäten.

abschließende Zwischenbilanz soll zeigen, wo im Vergleich zu anderen und wohletablierten Meßmethoden wie Gaschromatographie, Massen- oder Schwingungsspektroskopie die Stärken und die Schwächen der PE-spektroskopischen Gasanalytik zu sehen sein könnten.

2. Ionisationsmuster als „molekulare Fingerabdrücke“

Abbildung 1 zeigt ein Dutzend Photoelektronenspektren, die möglichst wirklichkeitsnah so gewählt sind, daß die re-

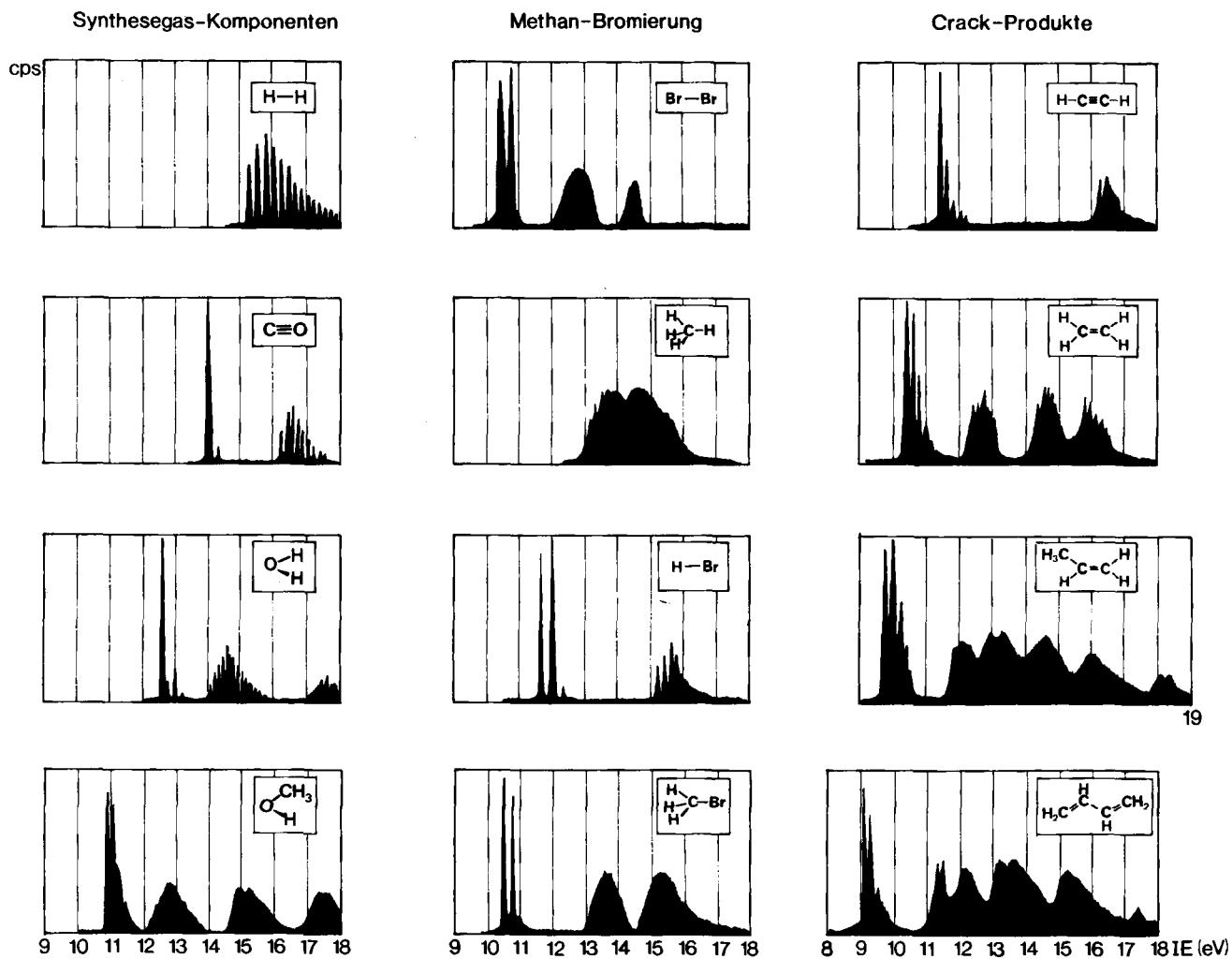


Abb. 1. Schaubild mit einem Dutzend Helium(I)-Photoelektronenspektren von Molekülen, wie sie in einem Synthesegas-Gemisch, bei einer Alkan-Bromierung oder in einer Crackprodukte-Faktion vorkommen könnten. Man erkennt mehrere Bandentypen – von spitzen Nadeln bis zu breiten Hügeln von teils überlappenden Maxima, mit und ohne Schwingungsfeinstrukturen, sowie die Doppelnadeln von Brom-Derivaten im durch Spin/Bahn-Kopplung fixierten Abstand. Die charakteristischen Ionisationsmuster der einzelnen Moleküle werden im Text gegliedert nach Anzahl, Form und Energiebereich der Banden diskutiert (siehe auch Tabelle 1).

Tabelle 1. Zusatzangaben zu den Photoelektronenspektren der Abbildung 1: Valenzelektronenzahlen $n_{px} + 1s_H$, aus deren halber Summe meist die Bandenanzahl im He(I)-Meßbereich folgt, erkennbare Radikalisation-Schwingungsfrequenz ν_m^\oplus [cm^{-1}] $\pm 100 \text{ cm}^{-1}$ relativ zur entsprechenden Schwingungsfrequenz ν_m [cm^{-1}] des Neutralmoleküls, qualitative Teilzuordnung der durch die drei niedrigsten Ionisierungen (IE_1 bis IE_3) erzeugten Radikalizationzustände.

	H-H	C=O	HOH	H ₃ COH	Br-Br	CH ₄	H-Br	H ₃ C-Br	HC=CH	H ₂ C=CH ₂	C ₃ H ₆	C ₄ H ₆
{np _x 1s _H Banden}	2+4	4	2+4	2·5	2	5	2+5	2·2	2·2	3·2	4·2	
	2	2	4		4	1	3	2	4	6	6	
	1	3 [a]	3	5 [b]	5 [c]	3 [b]	3	5 [b]	3 [d]	4	6	7
ν_m^\oplus [cm^{-1}] [e] ν_m [cm^{-1}]	2260 [2] 4280	2160 [4] 2170	3200 [2] 3652	700 [9] (1034) [f]	300 [4] 320	1700 [4] (2900) [g]	2420 [2] 2560	1300 [17] 1400	1830 [2] 1983	1230 [2] 1623	1340 [4] 1652	1520 [2] 1643
IE_1 IE_2 IE_3	σ_{HH} π_{CO} π_{CO}	$n_C + n_O$ n_O^\oplus n_O^\oplus	n_O^\oplus n_{Br}^\oplus n_{Br}^\oplus	n_{Br}^\oplus n_{CH} n_{CH}	n_{CH} n_{CH} n_{CH}	n_{Br}^\oplus n_{Br}^\oplus n_{Br}^\oplus	n_{Br}^\oplus n_{Br}^\oplus n_{Br}^\oplus	π^\oplus π^\oplus π^\oplus	π σ_{CH} σ_{CC}	π σ σ	π_1 π_2 σ	
[a]												

[a] π -Doppelbande bei 16.5 eV. [b] σ_{CH} -Mehrachbande zwischen 14 und 16 eV. [c] n_{Br}^\oplus -Doppelbande bei 13 eV. [d] π -Doppelbande bei 11.5 eV. [e] Angegeben ist jeweils nur die höchste beobachtete Frequenz; detaillierte Diskussion vgl. [3, 4]. [f] Zuordnung nicht gesichert. [g] Spin/Bahn-Kopplung $\Delta IE_{1,2} = 0.35, 0.33$ und 0.32 eV [17]. [h] Starke Jahn-Teller-Verzerrung [3, 4]. [i] In der 3. Bande sinkt $\nu_m^\oplus = 1290 \text{ cm}^{-1}$ auf nahezu die Hälfte.

präsentierten Moleküle als Komponenten eines Synthesegas-Gemisches, einer Alkan-Bromierung oder einer Crackprodukte-Faktion vorkommen könnten. Hier sollen die Spektren dazu dienen, in das „Lesen“ von Ionisationsbanden-Mustern – unterteilt nach Anzahl, Formen und Bereichen charakteristischer Ionisationsbanden – einzuführen. Im Anschluß daran wird erläutert, wie man Erwartungswerte für Ionisierungsenergien qualitativ abschätzen oder näherungsweise vorausberechnen kann^[3–7, 12, 13], und welche Kriterien die Ionisationsmuster von Gasgemischen erfüllen müssen, um eine PE-spektroskopische Gasanalytik zu ermöglichen.

2.1. Bandenanzahl

Für Gasanalysen genügen in der Regel PE-Spektren zwischen 9 und 18 eV (Abb. 1); der instrumentell übliche Helium(I)-Meßbereich erstreckt sich von 6 bis 21 eV und umfaßt z. B. die erste Ionisierungsenergie $IE_1 = 6.01$ eV des Phosphorylids ($H_5C_6)_3P=CH(C_6H_5)$ ^[14] und auch noch die sechste von Ethan, $IE_6 = 20.4$ eV^[2, 4, 9, 15]. Die Ionisierung eines Moleküls erfolgt unter Ausschluß jeweils *eines einzigen* Elektrons durch Energieübertragung von Photonen aus einer Helium-Gasentladung (siehe Abschnitt 3). Hierdurch wird das Molekül M in sein Radikalkation M^+ sowie in dessen angeregte Zustände überführt^[7]; anders als bei den elektronischen Anregungen im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich mit ihren Auswahlregeln sind im Normalfall *alle* Einfach-Ionisierungen erlaubt und daher zu beobachten. Eine Faustregel^[6] besagt nun, daß im „Helium(I)-Meßbereich (6–21 eV) die Anzahl beobachtbarer Ionisierungen gleich der halben Anzahl aller im Molekül formal vorhandenen Element-p- plus Wasserstoff-1s-Elektronen sein sollte^[16]. Unter diesem Gesichtspunkt lassen sich die PE-Spektren der Abbildung 1 wie folgt betrachten: Für das Molekül H—H erwartet und findet man eine Bande mit ausgeprägter Schwingungsfeinstruktur (vgl. hierzu Abschnitt 2.2); Kohlenmonoxid weist formal 2 (2p_C)- und 4 (2p_O)-Valenzelektronen und daher bis 18 eV je eine Einfach- und eine Doppelbande auf (vgl. hierzu^[2–4]), Wasser zeigt im He(I)-Meßbereich erwartungsgemäß $[2(1s_H) + 4(2p_O)] \cdot 1/2 = 3$ Ionisationsbanden, Methanol hat formal $4(1s_H) + 2(2p_C) + 4(2p_O) = 10$ Valenzelektronen und im PE-Spektrum bis 21 eV daher fünf Ionisationsbanden einschließlich der Zweifachbande bei 15–16 eV ... bis zu Butadien C₄H₆ mit $14/2 = 7$ He(I)-Banden, von denen zwei bei 13–14 eV überlappen. Die Bandenabzählung für die PE-Spektren der Moleküle ist zusammen mit den anschließend diskutierten PE-spektroskopischen Informationen aus Bandenformen mit und ohne Schwingungsfeinstruktur sowie der qualitativen Zuordnung der durch die drei niedrigsten Ionisierungsenergien erzeugten Zustände des Radikalkations M^+ in Tabelle 1 zusammengestellt.

2.2. Bandenformen

Der Photoionisierungs-Prozeß $M + h\nu \rightarrow M^+ + e^-$ erfolgt unvorstellbar rasch in etwa 10^{-16} s. Das durch diesen „vertikalen“ Elektronenausstoß erzeugte Radikalkation M^+ kann daher nicht einmal durch Molekülschwingungen, welche etwa 10^{-14} s erfordern, in die Gleichgewichtsstruktur mit günstigerer Ladungsverteilung^[7] „relaxieren“. Die Ionisationen des neutralen Moleküls finden nicht nur in elektronen-

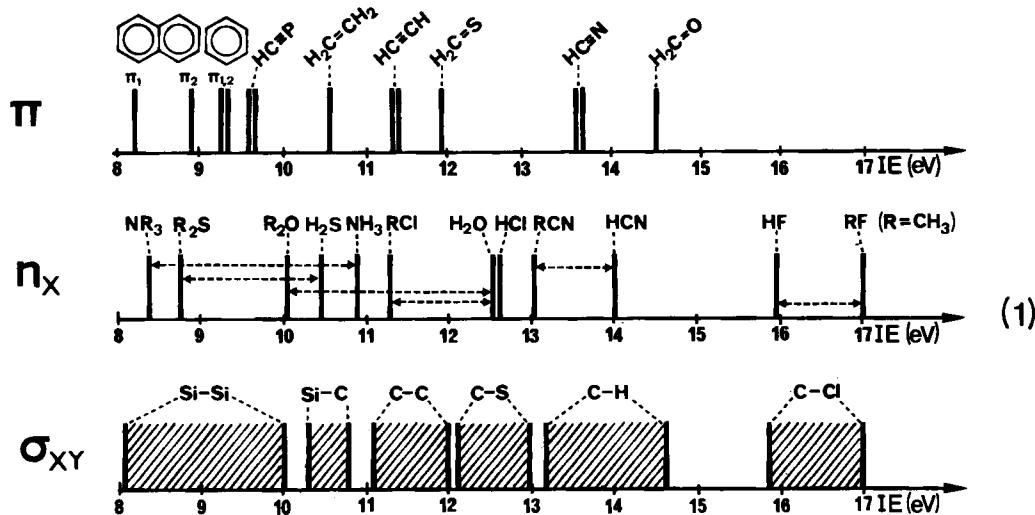
angeregte Zustände des erzeugten Radikalkations M^+ statt – wie vorstehend anhand der Bandenanzahl diskutiert –, sondern auch in schwingungsangeregte^[2–4]. Je nach Anzahl möglicher M^+ -Schwingungen und je nach ihren Frequenz-Differenzen resultieren in den PE-Ionisierungsmustern entweder voneinander abgesetzte „Nadeln“ oder bei deren Überlappung breite „Hügel“. So lassen sich beim Betrachten der PE-Spektren (Abb. 1) vereinfacht folgende Bandenformen unterscheiden:

- ⇒ Einzelnadeln (CO, OH₂, Br₂, HBr, H₃CB_r), welche im allgemeinen den Ionisierungen „einsamer“ Elektronenpaare zuzuordnen sind (Tabelle 1). Dabei beruht der konstante Abstand der Doppelbanden von Halogen-Derivaten R—X (Abb. 1 und Tabelle 1: n_B) auf Spin/Bahn-Kopplung, welche mit steigender Ordnungszahl zunimmt (n_{Cl} < 0.1, n_{Br} ≈ 0.3, n_I ≈ 0.6 eV^[17, 18]).
- ⇒ Nadel-Folgen bis zu etwa 1 eV Breite (HC≡CH, H₂C=CH₂, H₃C—HC=CH₂, H₂C=CH—HC=CH₂) gehören meist zu π -Ionisierungen, in der Regel ist die erste Schwingungsnadel die intensivste^[3, 4].
- ⇒ Unstrukturierte breite Banden (CH₄ oder Derivate H₃C—X bei $IE > 14.5$ eV) entstammen im allgemeinen Ionisierungen aus dem σ -Molekülgerüst, wobei zahlreiche M^+ -Schwingungsteilbanden überlappen.
- ⇒ Nadel-Folgen mit über 1 eV Breite (H₂, höhere IE_n von OH₂ oder HBr): Bei kleinen Molekülen mit nur wenigen und oft hochfrequenten Schwingungen können auch σ -Ionisierungen Schwingungsfeinstrukturen aufweisen.

Ein Vergleich der Schwingungsfrequenzen vor (ν_m) und nach (ν_m^{\oplus}) Ionisation läßt sich je nach der Größe der Differenz $\nu_m - \nu_m^{\oplus}$ so interpretieren, als ob „bindende“ (Tabelle 1: H₂ oder H₂C=CH₂) oder „nichtbindende“ (Tabelle 1: CO, Br₂, HBr oder H₃CB_r) Valenzelektronen ionisiert wurden und liefert daher Argumente zur Zuordnung der PE-Spektren (Abb. 1 und Tabelle 1). Wie mehrjährige Erfahrungen (z. B. ^[10, 19–27]) zeigten, lassen sich vor allem Gase mit nadelartigen Ionisierungsbanden auch in Gemischen PE-spektroskopisch gut analysieren.

2.3. Banden-Energiebereiche

In den praxisnah gewählten PE-Spektren (Abb. 1) sind bereits nach ihrer Teilzuordnung (Tabelle 1: IE_1 bis IE_3) charakteristische Ionisationsbereiche zu erkennen: Wie ersichtlich finden sich die π_{CC} -Ionisierungen zwischen 9 und 11.5 eV, die den „einsamen“ Elektronenpaaren n_X zugeordneten Banden liegen für n_O zwischen 11 und 14 eV oder für n_{Br} zwischen 10.5 und 12 eV, und σ_{CH} -Ionisierungen erfolgen überwiegend zwischen 13 und 16 eV. Eine um andere Heteroatome erweiterte Skala mit typischen π_{XY}^- , n_X- oder σ_{XY}^- -Ionisationsbereichen [siehe (1)] spiegelt den Einfluß der auf die Valenzelektronen wirkenden effektiven Kernladung – wie auch für „s“- und „p“-Elektronen bei der Abschätzung der PE-Bandenanzahl diskutiert^[16] – wider: Fluor-Verbindungen sind schwer und Silicium-Verbindungen relativ leicht zu ionisieren^[6, 7]. Die oberen und unteren Eingrenzungen der Bereiche sind anhand der jedem Chemiker geläufigen Substituenteneffekte ebenfalls leicht zu verstehen und/oder vorauszusagen: So erniedrigt Methylierung die betreffende Ionisierungsenergie um bis zu 2 eV (Abb. 1: Vgl. hierzu auch



$\Delta n_O(H-OH \rightarrow H_3C-OH)$, $\Delta n_{Br}(H-Br \rightarrow H_3C-Br)$ oder $\Delta \pi_{CC}(H-HC=CH_2 \rightarrow H_3C-HC=CH_2)$ ^[29]. Erweiterung des π -Systems z. B. um eine Vinylgruppe führt zu π -Aufspaltung^[5, 6] (Abb. 1: Ethen mit $IE^\pi = 10.51$ eV → Butadien mit $IE_1^\pi = 9.03$ eV und $IE_2^\pi = 11.46$ eV).

Über derartige Plausibilitäts-Erläuterungen hinaus können Substituenteneffekte in einfacher Weise PE-spektroskopisch parametrisiert und daraus Erwartungswerte für ähnliche Verbindungen abgeschätzt werden: So lassen sich z. B. aus den PE-Spektren von 1,1- und 1,2-Dichlorehthenen als (Coulomb-)Parameter α_π und α_{Cl} der Teilsysteme sowie als Parameter $\beta_{\pi Cl}$ für die π -Wechselwirkung zwischen ihnen ableSEN^[30]:

	ber.	gef.
	[eV]	[eV]
$\alpha_\pi = -10.85$ eV	$IE_1(H_2C=CH-Cl)$	10.09 10.15
$\alpha_{Cl} = -12.64$ eV	$IE_3(H_2C=CH-Cl)$	13.28 13.07 (2)
$\beta_{\pi Cl} = -1.80$ eV	$IE_1(Cl_2C=CCl_2)$	9.39 9.35

Einsetzen dieser Parameter in Wechselwirkungsdeterminanten oder die aus ihnen folgenden Gleichungen^[12], im einfachsten Fall in die mit jedem Taschenrechner lösbar Beziehung

$$IE_{1,3} = (\alpha_\pi + \alpha_{Cl})/2 \pm \sqrt{(\alpha_\pi - \alpha_{Cl})^2/4 - \beta_{\pi Cl}^2} \\ = -23.49/2 \pm \sqrt{1.79^2/4 - 1.8^2} = 11.75 \pm 1.56 \text{ eV}$$

liefert meist verlässliche Erwartungswerte (vgl. z. B. ^[4, 7, 28-31]). Vorzügliche Korrelationen zwischen berechneten und PE-spektroskopisch gemessenen Ionisierungsenergien wie in (2) belegen einmal mehr die Nützlichkeit von *Verglichen äquivalenter Zustände chemisch verwandter Verbindungen*^[7], die der chemischen Betrachtungsweise entgegenkommen und daher auch das „Lesen“ von PE-spektroskopischen Ionisierungsmustern erleichtern.

2.4. Berechnung von Ionisationsmustern

Ein zusätzlicher Vorteil PE-spektroskopischer Gasanalytik liegt darin, daß vertikale Ionisierungsenergien mit den verfügbaren quantenmechanischen Rechenverfahren^[32] in verschiedenen Näherungen berechnet werden können, z. B. für Thioformaldehyd^[13] (Abb. 2).

Wie ersichtlich werden die gemessenen Ionisierungsenergien von $H_2C=S$ durch ab-initio-SCF-Eigenwerte $-\epsilon_j^{SCF}$ nur unbefriedigend angenähert^[13]; es treten Koopmans-Defekte, d. h. Abweichungen von Koopmans' Theorem $IE_n = -\epsilon_j^{SCF}$ ^[3, 4, 16, 32], bis über 2 eV auf. Demgegenüber reproduzieren Zustands-Berechnungen, welche wie das „Pseudonatural Orbital Configuration Interaction“-Verfahren Korrelationseffekte weitgehend erfassen^[32], die Ionisierungsenergien bis auf ca. ± 0.3 eV^[13]. Das abgebildete Ionisationsmuster wurde mit Vielkörper-Green-Funktionen berechnet^[33] und unter Berücksichtigung zusätzlicher experimenteller Informationen von einem Plotter gezeichnet (!); es weicht vom PE-Spektrum des Thioformaldehyds nur geringfügig ab^[7].

Für Moleküle, welche größer als etwa Benzol sind oder aber geringere Symmetrie aufweisen, dauern genauere Berechnungen zu lange. Hier treten die schnelleren semiempirischen „Vierbuchstaben“-Verfahren wie das vielfach bewährte MNDO^[32] in den Vordergrund. Obwohl ihre Genauigkeit

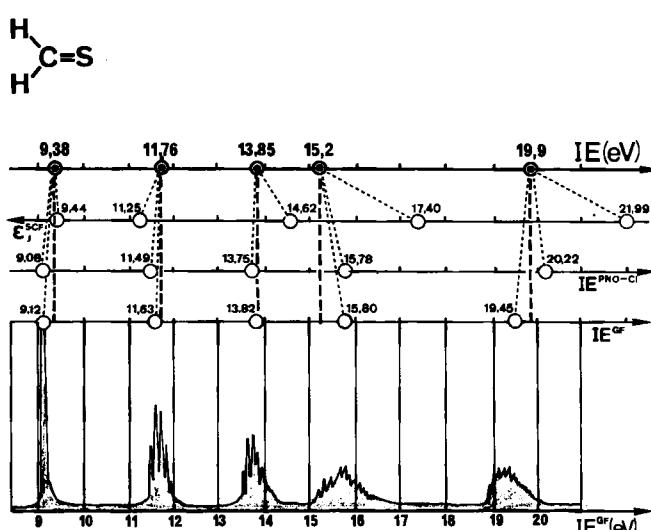
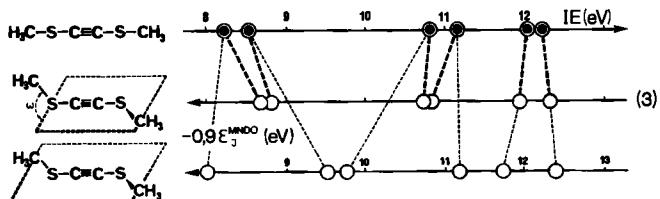


Abb. 2. Vertikale PE-Ionisierungsenergien IE [eV] von Thioformaldehyd (\odot) und ihre Korrelation mit ab-initio-SCF-Eigenwerten $-\epsilon_j^{SCF}$, mit „Pseudonatural Orbital Configuration Interaction“-Zustandsenergiendifferenzen IE^{PNO-Cl} sowie mit Ionisierungsenergien aus Rechnungen mit Green-Funktionen IE^{GF} (vgl. Text). Das gezeigte Ionisationsmuster ist eine Computer-Simulation ausgehend von Vielkörper-Green-Funktionen-Berechnungen [33]; es unterscheidet sich vom Original-PE-Spektrum des Thioformaldehyds [13] nur wenig [7].



insbesondere für Bandenabstände von weniger als 1 eV oft überschätzt wird, geben sie die Ionisierungsmuster im allgemeinen doch zufriedenstellend wieder, z. B. für das durch thermische Zersetzung von 3,4-Bis(methylthio)-1,2-cyclobutendion in der Gasphase erzeugbare Bis(methylthio)acetylen^[27] [siehe (3)].

Bis(methylthio)acetylen weist nach Elektronenbeugung in der Tat einen Diederwinkel $\omega = 86^\circ$ auf^[34] und enthält demnach zwei gleichartige π -Teilsysteme S—C=C(—S) und (S—)C=C—S^[27]. Wie das Beispiel (3) belegt, liefert die Berechnung von Ionisierungsmustern über die gasanalytisch wichtigen Erwartungswerte hinaus häufig weitere nützliche Informationen, beispielsweise über die Oxidierbarkeit zum Radikalkation in Lösung^[35].

2.5. Ionisationsmuster von Gasgemischen

Die einzeln diskutierten PE-Spektren (Abb. 1) sind in den drei Spalten „Synthesegas-Komponenten“, „Methan-Bromierung“ und „Crack-Produkte“ zusammengestellt. Die anwendungsnahe Untereinandergruppierung verfolgt den didaktischen Zweck, bestimmte Kriterien der PE-spektroskopischen Analyse von Gasgemischen näher zu erläutern:

- ⇒ H₂, CO, H₂O und H₃COH: Hier lassen sich die drei letztgenannten Komponenten an ihren separierten Einzelnadelen bei 10.94^[9], 12.61^[2] und 14.01 eV^[2] auch bei Konzentrationen von nur etwa 5–10% mühelos erkennen. Die Gasgemische können zusätzlich andere Moleküle von Synthesegas-Zusammensetzung {n·CO + m·H₂} mit charakteristischen Einzelnadelen wie H₂C=O (IE₁ = 10.88 eV^[9]), HCOOCH₃ (IE₁ = 11.00 eV^[36]) oder O=CH—HC=O (IE₂ = 12.20 eV^[9]) enthalten^[36]. Schwierigkeiten bereitet lediglich die Analyse von H₂ in Gemischen aller Komponenten, da dann die „Beobachtungsfenster“ zwischen 15 und 16 eV neben CO sowie 16 und 17 eV neben H₂O und H₃COH nicht im gleichen Bereich liegen. Eigene Erfahrung^[36] zeigt jedoch, daß die sich über 3 eV hinziehende ausgeprägte Schwingungsfeinstruktur (Abb. 1 und Tabelle 1) häufig zumindest einen qualitativen Nachweis ermöglicht.
- ⇒ Br₂ + CH₄ → HBr + H₃CBr: Dieses Beispiel einer Gasphasen-Reaktion zeigt Grenzen der PE-spektroskopischen Simultan-Analytik aller Gemisch-Komponenten auf, da die sich überlappenden Doppelbanden des Eduktes Br₂ (IE₁ = 10.53 eV, IE₂ = 10.85 eV^[4]) und des Produktes H₃CBr (IE₁ = 10.53 eV, IE₂ = 10.85 eV^[17]) nicht mehr aufgelöst werden können. Die Temperaturabhängigkeit der Methan-Bromierung als Funktion eines zu optimierenden Heterogen-Katalysators müßte daher allein anhand des entstehenden HBr verfolgt werden. Des weiteren läßt sich auch CH₄ im Gemisch mit Br₂ und H₃CBr nicht mehr erkennen (Abb. 1). Hinzuweisen ist jedoch darauf, daß bei anderen Gasphasen-Bromierungen die

hier ungünstige Überlappung Br₂/RBr nicht auftritt^[24] (vgl. Abb. 10: F₃CH + Br₂ → F₃CBr + HBr).

⇒ Acetylen, Ethen, Propen und Butadien: Die jeweils ersten und den π -Ionisierungen zugeordneten Banden (Abb. 1 und Tabelle 1) zwischen 9 und 11.5 eV ermöglichen eine simultane Analyse aller Komponenten bis zu Einzelkonzentrationen von etwa 10%. Diese visuell durch Vergleich der Bandenintensitäten erzielbare Genauigkeit kann durch Computer-Auswertung erhöht werden.

Die Frage, inwieweit sich eine bestimmte Gasreaktion in einem strömenden System durch PE-spektroskopische Echtzeit-Analytik verfolgen läßt, wird – sofern die PE-Spektren aller Komponenten bekannt sind – vorteilhaft mit einem

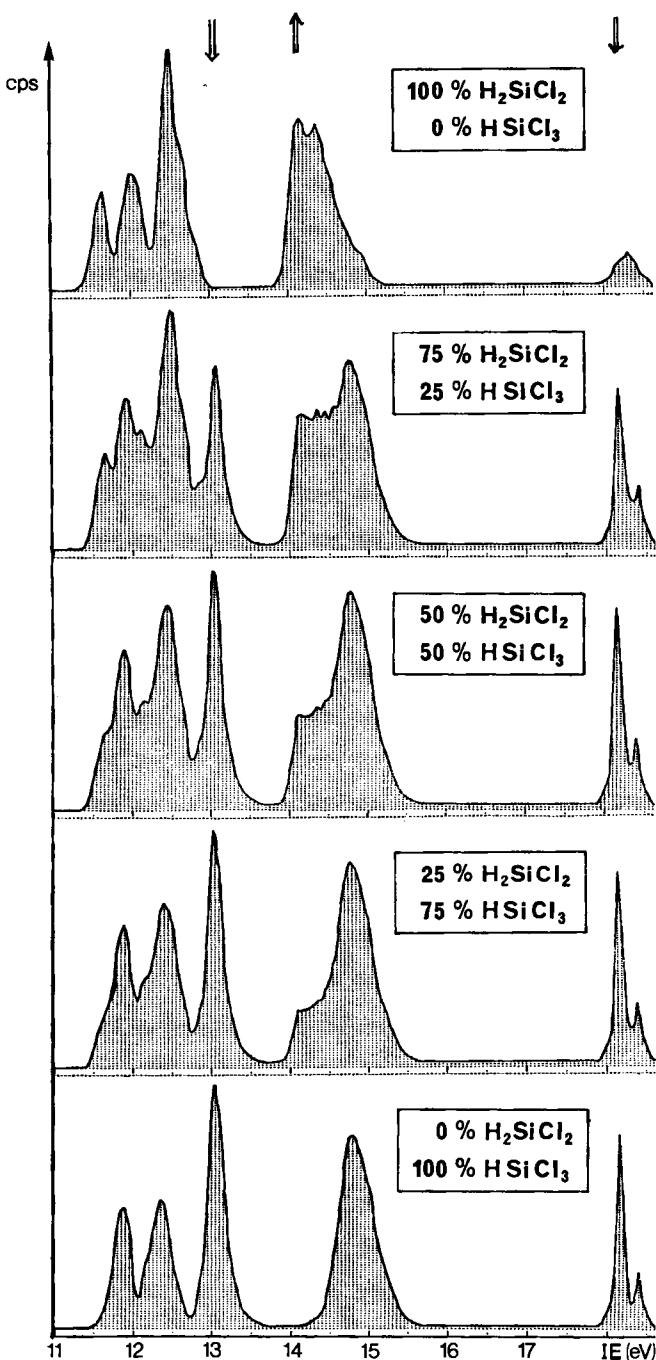


Abb. 3. Rechnergespeicherte PE-Spektren der Chlorsilane H₂SiCl₂ und HSiCl₃ [43, 44] und Computer-Simulation der PE-Spektren ihrer Gemische in den Verhältnissen 75:25, 50:50 und 25:75.

Computer geprüft: Grundlage hierfür ist die vielfach experimentell verifizierte lineare Beziehung zwischen den Molekülkonzentrationen im Gasgemisch und den (relativen) Bandenintensitäten (vgl. z. B. [37–42]). Beispielsweise wurden Proben mit bekannten Mischungsverhältnissen Blausäure/Dicyan PE-spektroskopiert und die Bandenflächen planimetrisch ausgemessen: Diese Nachprüfung ergab zufriedenstellende Übereinstimmung^[23]. Hiervon ausgehend ermöglicht z. B. ein simples Programm PESIMU^[43], PE-Spektren in 0.05 eV-Schritten in einen Rechner einzuspeichern und in Minuten schnelle Erwartungs-PE-Spektren für beliebig aus den einzelnen Komponenten zusammengesetzte Gasgemische auszudrucken^[10, 23]. Zugrunde liegt hierbei vor allem die Annahme vergleichbarer Ionisierungsquerschnitte, welche bei chemisch verwandten Verbindungen meist erfüllt ist. Als Anwendungsbeispiel seien hier mit Absicht die wenig strukturierten PE-Spektren der Chlorsilane H_2SiCl_2 und $HSiCl_3$ gewählt, deren Verhältnis für die technische Herstellung reinen Siliciums wichtig ist (Abb. 3).

Eine PE-spektroskopische Analytik ist für H_2SiCl_2 / $HSiCl_3$ -Gemische komplizierter als in den bisher diskutierten Beispielen (Abb. 1), da beide Ausgangs-PE-Spektren vom gleichen Typ sind und nur drei herausragende Banden enthalten: für H_2SiCl_2 $IE_1 = 12.53$ eV und für $HSiCl_3$ $IE_3 = 13.07$ eV sowie $IE_7 = 18.14$ eV^[44]. Trotzdem ist ersichtlich, daß sich, gestützt auf die relativen Intensitäten der durch Pfeile gekennzeichneten Banden, die Reaktionsbedingungen mit dem Ziel maximaler H_2SiCl_2 -Ausbeute optimieren lassen sollten. Günstiger wäre es selbstverständlich, wenn für die Gasanalyse auch hier ein kleineres Molekül wie HCl zur Verfügung stünde, dessen PE-Spektrum markante nadelartige Banden enthält (vgl. Abb. 1: HBr).

2.6. Gasanalytik anhand von Ionisationsmustern

Die vorangegangene Einführung in Bandenzahl, Bandenform und Banden-Energiebereiche von Helium(I)-Photoelektronen-Spektren soll den noch Ungeübten erkennen lassen, daß der tägliche Umgang wie bei IR-Schwingungsfrequenzen, massenspektroskopischen Fragmenten oder NMR-Kopplungen keine besonderen Schwierigkeiten bereitet. Für die Identifizierung von Molekülen anhand ihrer Ionisationsmuster bietet sich vor allem die vorherige Aufnahme von Vergleichsspektren mutmaßlicher Reaktionsprodukte an. Ausgehend von den erläuterten Regelmäßigkeiten ist oft auch eine gezielte Recherche unter den Tausenden bekannter PE-Spektren erfolgreich, beginnend mit dem Nachschlagen in Spektren-Sammlungen (siehe z. B. [2–4, 6, 8, 9]) oder in der Originalliteratur, z. B. über die Eintragungen „photoelectron spectrum“ für die einzelnen Verbindungen im Substanzregister der Chemical Abstracts. Eine über Bildschirm abrufbare PE-Spektren-Bibliothek wird derzeit an der Universität Frankfurt (DEC 10 über Terminal PDP 11/40) erstellt^[45]. Für bisher unbekannte PE-Spektren empfehlen sich außer der Befragung kundiger Kollegen vor allem für erstmalig in der Gasphase erzeugte Moleküle die Zuordnung durch Zustandsvergleich mit chemisch verwandten Verbindungen oder aber die quantenmechanische Berechnung der vertikalen Ionisierungsenergien. Die Durchführbarkeit PE-spektroskopischer Analysen in Gasgemischen läßt sich in sinngemäßer Erweiterung des Vorstehenden durch Vergleich, Übereinander-Projektion oder Computer-Mischung

der PE-Spektren der wesentlichen Komponenten beurteilen. Günstig sind hierbei nadelartige PE-Banden, wie sie vor allem bei Ionisation von „Elektronenpaaren“ oder von „ π -Systemen“ kleinerer Moleküle auftreten. Anwendungsbereich sowie Vor- und Nachteile PE-spektroskopischer Gasanalytik werden beim abschließenden Vergleich (Abschnitt 5) mit gasanalytischen „Konkurrenz“-Methoden wie der Gaschromatographie, der Massenspektroskopie oder der IR-Spektroskopie diskutiert.

3. Gasanalyse mit Photoelektronen-Spektrometern

Das Meßprinzip eines PE-Spektrometers ist wohl dokumentiert^[2–6] und so durchsichtig, daß es sich vorzüglich dazu eignet, in Chemie-Einführungsvorlesungen die instrumentelle Bestimmung von Ionisierungsenergien zu erläutern^[11] (vgl. Abb. 4B): In einer Gasentladung werden Heliumatome angeregt und strahlen Photonen der Energie $h\nu = 21.21$ eV ab. Diese treffen in der Ionisationskammer auf Moleküle, welche mit der Hochvakuum-Pumpe des PE-Spektrometers eingesaugt werden. Durch Photoionisation $h\nu + M \rightarrow M^+ + e^-$, d. h. Zuführung der jeweiligen Ionisierungsenergie IE_n , werden Elektronen mit bestimmten kinetischen Energien $E_{kin} = 21.21$ eV $- IE_n$ erzeugt, in einem elektrostatischen Analysator energetisch sortiert und anschließend gezählt (vgl. Abb. 1: Ordinate in „counts per second“; Abszisse von links nach rechts IE_n und von rechts nach links E_{kin}). Im folgenden sind nützliche instrumentelle und apparative Details für die Gasanalyse in strömenden Systemen zusammengestellt.

3.1. Instrumentelle Hinweise zu PE-Spektrometern

Unter den zahlreichen Spielarten von PE-Spektrometern sollen hier als Extreme vorgestellt werden: ein Hochleistungsinstrument für Forschungszwecke (Abb. 4A), ortsfest in einem Meßraum aufgestellt, an welches jeweils Apparaturen für präparative Arbeiten montiert werden, sowie ein zur Zeit im Test befindliches Funktionsmuster eines tragbaren Einfach-PE-Spektrometers (Abb. 4C), welches an ortsfest aufgebaute Apparaturen zu Messungen angeschlossen wird.

Beide Gerätetypen sind nach dem eingangs beschriebenen Meßprinzip gebaut und hinsichtlich der meisten Meßbedingungen ähnlich. Folgende Unterschiede fallen ins Auge: Der elektrostatische Analysator ist von der Ionisationskammer getrennt im horizontalen Vakuumtopf untergebracht (Abb. 4A) oder an diese angeschlossen im Kreuzflansch (Abb. 4C). Eine zusätzliche Turbomolekularpumpe ermöglicht weitgehend getrennte Führung des Molekülstrahls in A. Auflösungsvermögen (A 15 meV; C < 100 meV) und Intensitätsauslegung (A > 100 000 cps; C 30 000 cps) sowie Bedienungsmöglichkeiten und Meßanzeigen für Heliumlampe, Vakuumsystem oder Elektronik entsprechen dem jeweiligen Betriebszweck und den sehr unterschiedlichen Gerätekosten. Folgende experimentelle Hinweise seien angefügt:

⇒ Betriebsbedingungen: Beide PE-Spektrometertypen (Abb. 4A und 4C) pumpen den Molekülstrahl in einem „strömenden System“ bei etwa 10^{-5} – 10^{-8} bar vom Vorratsgefäß an eine Ausfrierfalle. Nach einer Faustregel wird für eine 6–10 h dauernde Meßserie nur etwa 1 mmol Substanz benötigt. Da die He(I)-Photonen durch offene Gasentladung erzeugt werden, herrscht im PE-

- Spektrometer Helium-Partialdruck:** zur Eichung der Spektren setzt man Argon (${}^2\text{P}_{3/2} = 15.76$ eV) und/oder Xenon (${}^2\text{P}_{3/2} = 12.13$ eV) zu^[2].
- ⇒ **Echtzeit-Messung:** Wie erwähnt verläuft der Ionisationsvorgang innerhalb von 10^{-16} s; die Messung wird in der Regel wesentlich länger dauern: hierzu trägt vor allem bei, daß der Gasstrom bei beiden Spektrometer-Typen (Abb. 4A und 4C) aus der (meist beheizten) Reaktionszone in die Ionisationskammer gepumpt werden muß. Unter „Echtzeit“ wird daher verstanden, daß kontinuierlich und ohne zusätzliche Instrumentbedingte Verzögerung wie z. B. bei der Gaschromatographie gemessen wird. Die Registrierung eines Gesamtspektrums von 6–21 eV erfordert mit einem Schreiber je nach Vorschub üblicherweise 3–20 min und elektronisch etwa 10^{-2} s pro Meßpunkt.
- ⇒ **Erweiterung des Anwendungsbereiches:** Unter zahllosen Möglichkeiten sind Reaktionen bei höherem Druck und kürzerer Verweilzeit hervorzuheben. Reduktion des Druckes zwischen Reaktionsrohr und PE-Spektrometer kann man durch verschiedenartige „Ausblut“-Ventile oder am einfachsten – insbesondere bei heißen Gasen – durch ein Kapillar-Staurohr (Abb. 5)^[46] bewerkstelligen. Bei nur begrenzt veränderbarer^[3] Strömungsgeschwindigkeit läßt sich die Verweilzeit bevorzugt durch Abstandsverringerung zwischen Reaktionszone und Ionisationskammer herabsetzen – je nach Spektrometer-Typ (vgl. Abb. 8 A) bis auf 1 cm^[3, 47–49]. So ist am abgebildeten PE-Spektrometer (Abb. 4B:2) ein Elektronenstoß-Ofen angebracht, mit dem die Probe bei einem Minimalabstand Reaktionszonenende–Ionisationskammer von nur 2 cm auf über 1500 K erhitzt werden kann.

Über die thermisch, durch Mikrowellen-Entladung oder durch chemische Reaktionen erzeugten und PE-spektroskopisch nachgewiesenen kurzlebigen Spezies (vgl. z. B. ^[3, 10, 47]) wird in Abschnitt 4.3 berichtet.

3.2. Apparative Hinweise zur Reaktionsführung

Wie man Gasreaktionen bei verschiedenen Drücken und Temperaturen im Laboratoriumsmaßstab zweckmäßig durchführt, ist vielerorts^[3, 10, 47, 50–52] beschrieben worden. Hier sollen zusätzlich – gestützt auf die seit 1973^[53] angesammelten Erfahrungen der Frankfurter PES-Gruppe^[10, 13, 21, 46, 49, 53] – einige nützliche Tips für Apparaturen und Reaktionsführung an PE-Spektrometern folgen. Ausgangspunkt ist die Standard-Anordnung (Abb. 4C oder 10)^[46], welche sich in mannigfacher Weise nach einem Baukasten-Prinzip^[10] abwandeln läßt (Abb. 5). Je nach Wahl der Apparateile für Substanzeinlaß, Reaktionszone und Produktisierung können von der thermischen Zersetzung einer Verbindung bis zur heterogen-katalysierten Umsetzung mehrerer Komponenten verschiedenartige Typen von Gasreaktionen PE-spektroskopisch analysiert werden, so daß sich ihre Reaktionsbedingungen optimieren lassen:

- ⇒ **Substanzeinlaß:** Das Verdampfen unzersetzt verdampfbare Moleküle bietet insbesondere bei Vakuumbetrieb keine Schwierigkeiten und kann z. B. zur Pyrolyse fester, hochsiedender Verbindungen mit einem getrennten Vorheizofen um das verlängerte Reaktionsrohr vorgenommen werden. Zum Durchmischen mehrerer Gase sollte man diese senkrecht zueinander sowie zum Reaktionsrohr in den gegebenenfalls mit Raschig-Ringen gefüllten

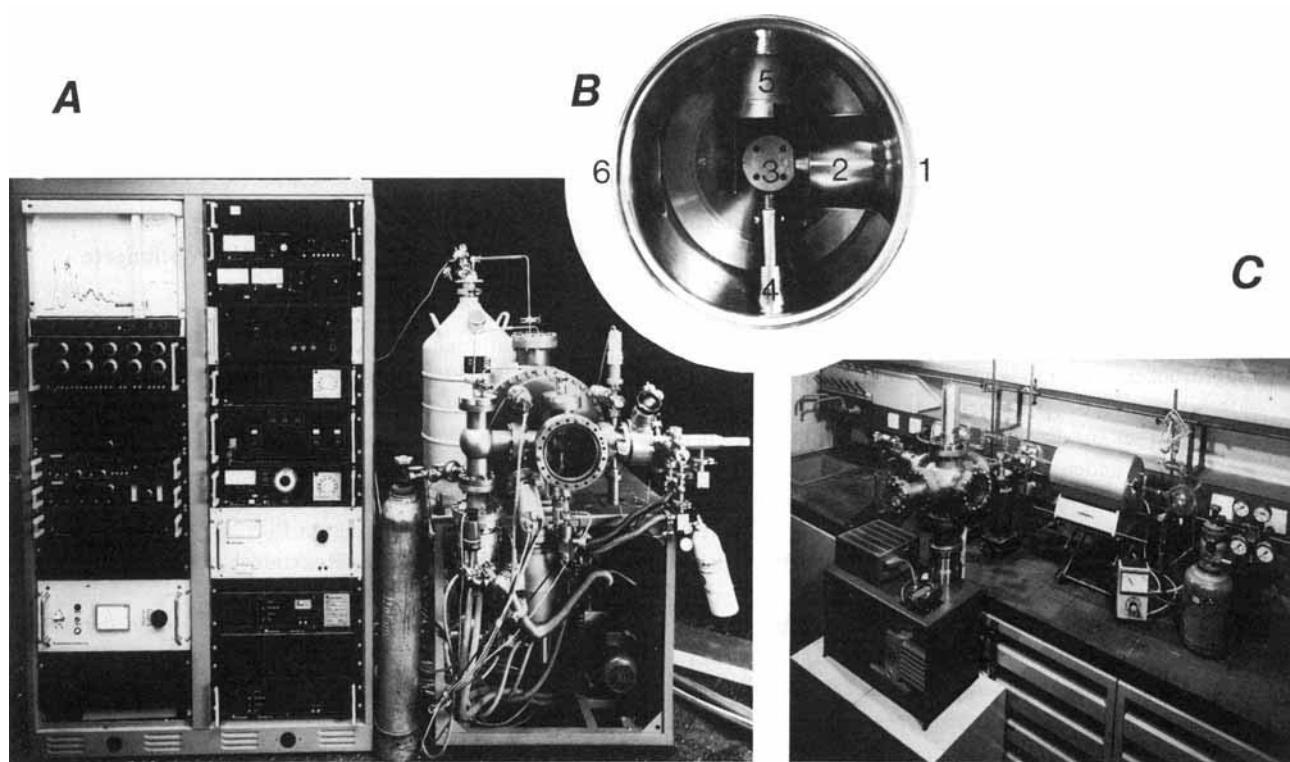


Abb. 4. A) Neuentwickeltes Hochleistungs-PE-Spektrometer (Typ Leybold Heraeus UPG 200) mit getrenntem Meßtisch und Bedienungsstand, welches über ein lieferbares Interface an einen Rechner z. B. vom Typ PDP 11/40 (32 k) angeschlossen werden kann. B) Detailaufnahme der Ionisationskammer mit Erläuterung des Meßprinzips: 1 Substanzeinlaß, 2 Elektronenstoßofen, 3 Ionisationskammer (dahinter Analysator), 4 Helium(I)-Photonenquelle, 5 Kühlgefäß, 6 zusätzliche Turbopumpe. C) Funktionsmuster (Leybold Heraeus Mini-UPG) eines tragbaren PE-Spektrometers, angeschlossen an eine Apparatur zur Optimierung heterogen-katalysierter Gasreaktionen (vgl. Abb. 10).

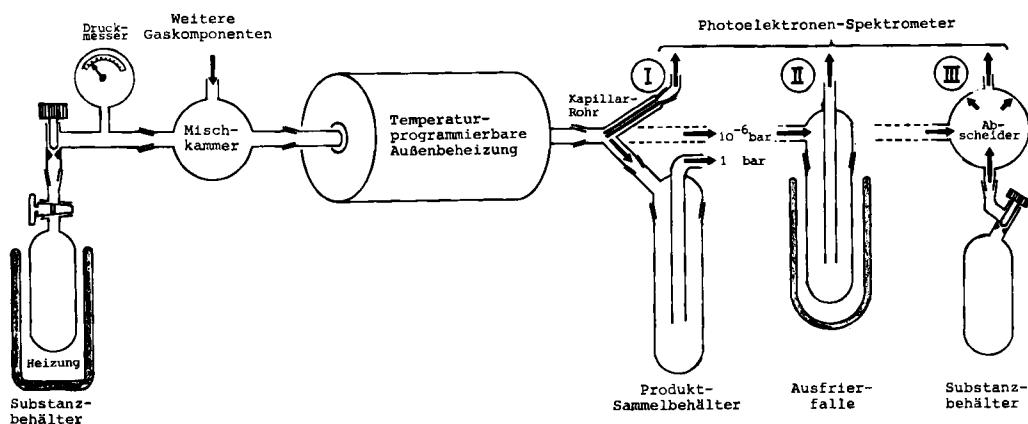


Abb. 5. Nach dem Baukasten-Prinzip zusammengesetzte Apparatur für PE-spektroskopisch analysierte Gasreaktionen. Von links nach rechts: Substanzeinlaß, Manometer zur stöchiometrischen Mischung von Gasen nach Partialdrücken, beheiztes Reaktionströhre (wahlfweise leer, mit Quarzwolle oder mit Katalysator gefüllt) und einige Produkt-Absangmöglichkeiten [10]: I) Bei Drücken um 1 bar kann die Reduktion auf den PE-Spektrometer-Arbeitsdruck von 10^{-5} – 10^{-7} bar mit einem Staurohr je nach Durchmesser und Länge der Kapillare erreicht werden. Die Produkte werden konventionell gesammelt und gegebenenfalls präparativ oder analytisch weiter bearbeitet. Diese „kapillare Ausblutung“ ist insbesondere bei heißen Gasen von Vorteil [46]. II) Für Gasreaktionen unter PES-Arbeitsdruck gelingt die Identifizierung bestimmter Einzelbestandteile in Gemischen von Produkten mit stark überlappenden PE-Spektren oftmals durch Ausfrieren und fraktionierendes Verdampfen. III) Aus Produktgemischen können bestimmte Einzelkomponenten manchmal durch eine zusätzliche Gasreaktion wie z. B. $\text{HCl} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4\text{Cl}$ in einem Abscheider entfernt werden [13].

und/oder beheizten Meßkolben einleiten (Abb. 5). Hin gewiesen sei auf die Möglichkeit, Umsetzungen in strömenden Systemen, z. B. von Schwefeldichlorid und Methyamin^[54] [vgl. (18)], mit einem in die Reaktionszone ragenden Daniell-Hahn durchzuführen.

- ⇒ Reaktionszone: Verwendet werden Quarz- oder Stahlrohre von 10–30 mm Durchmesser und etwa 400 mm Länge; bei Wendelung in einem großblumigen Ofen lassen sich bis zu 2 m Heizzonen-Länge erreichen^[21]. Heterogen-Katalysatoren können zwischen Quarzwolle-Pfropfen eingefüllt werden; das Reaktionströhre lässt sich gegebenenfalls senkrecht anordnen. Aufklappbare Öfen ermöglichen rascheren Rohrwechsel. In die Standard-Apparatur (Abb. 5) kann anstelle des Ofens auch das Heizrohr einer „Blitz-Vakuum-Pyrolyse“^[50,51] eingebaut und die jeweilige Zersetzungstemperatur für die präparative Isolierung der erzeugten Verbindung optimiert werden. Ein Thermoelement außerhalb des Reaktionströhres genügt zur Ablesung der *relativen Reaktionstemperaturen*; um temperaturabhängige Gleichgewichtsverschiebungen nach Verlassen der Reaktionszone zu unterdrücken, ist auf möglichst kurzen Abstand zur Ionisationskammer des PE-Spektrometers zu achten. Abschließend sei auf die infolge der offenen He(I)-Gasentladung vorhandene Helium-Schutzgasatmosphäre im PE-Spektrometer hingewiesen, welche bei Messungen an Sauerstoff-empfindlichen Substanzen wie Silanen $\text{Si}_n\text{H}_{2n+2}$ ^[55], Phosphoryliden^[14], oder dem P_4/P_2 -Gleichgewicht^[56] (Abb. 6) von Vorteil ist.
- ⇒ Produktisolierung: Die vielfältigen Variationsmöglichkeiten umfassen Kondensation bei Atmosphärendruck (Abb. 5 I), Ausfrieren und anschließende fraktionierende Verdampfung des Produktgemisches (Abb. 5 II) sowie Abscheidung bestimmter Verbindungen in fester Form (Abb. 5 III). Giftige Reaktionskomponenten wie Dicyan und Blausäure^[46] können z. B. dadurch unschädlich gemacht werden, daß man sie an der Kühlfaule des PE-Spektrometers ausfriert und die Falle nach Abnahme

unter einer geeigneten Dekontaminierungs-Flüssigkeit auftauen läßt.

Insgesamt können PE-Spektrometer mit vielen Apparaturen kombiniert werden; so läßt sich die für die meisten präparativen Untersuchungen erforderliche thermische Energie auch durch Mikrowellen-Generatoren oder durch Reaktion mit so erzeugten Atomen zuführen (Abschnitt 4.3^[3,47]). Bei Vakuumbetrieb gleichen die Reaktionsbedingungen denen der vielfach bewährten Blitzthermolyse im Vakuum^[50,51]. Der nachstehend diskutierte Anwendungsbereich PE-spektroskopischer Gasanalytik umfaßt darüber hinaus jedoch auch Reaktionen unter Normaldruck, Gasphasen-Synthesen oder heterogen-katalysierte Umsetzungen.

4. Beispiele für PE-spektroskopisch optimierte Gasreaktionen

Die diskutierten spektroskopischen und apparativen Möglichkeiten der PE-spektroskopischen Gasanalytik sowie ihr Anwendungsbereich sollen an folgenden ausgewählten Beispielen näher erläutert werden:

- ⇒ Messung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichten an der Dissoziation $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2\text{P}_2$ ^[56],
- ⇒ Auffinden thermischer Reaktionskanäle an der Pyrolyse von Vinylazid^[57,26],
- ⇒ Nachweis kurzlebiger Zwischenprodukte an der Erzeugung von Silabenzol^[49,58],
- ⇒ Gasphasen-Synthesen an der Umsetzung von Sulfinylchlorid mit Ammoniak zu Sulfinylimid^[59],
- ⇒ Optimierung heterogen-katalysierter Gasphasen-Reaktionen an der Bromierung von Trifluormethan^[24].

Literaturhinweise auf weitere Reaktionen des gleichen Typs sind jeweils angefügt.

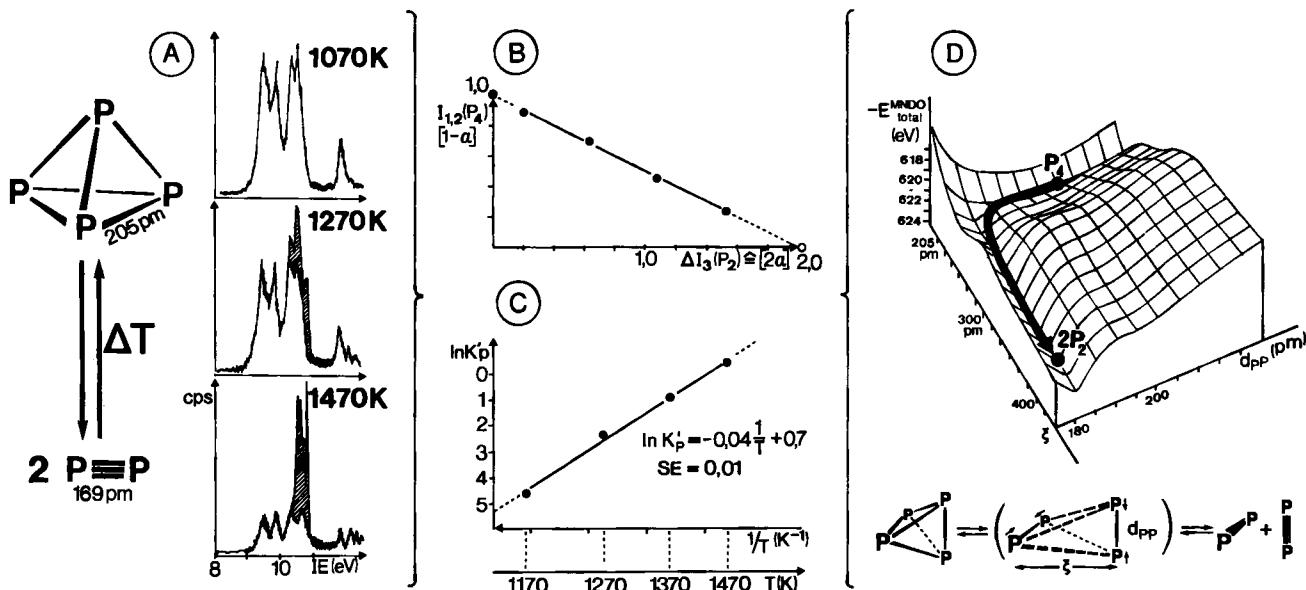
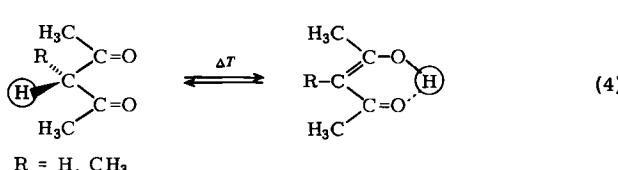


Abb. 6. Das thermische Gleichgewicht $\text{P}_4 \rightleftharpoons 2 \text{P}_2$. A) Mit Aceton vorgetrockneter und über CaH_2 in einer Apparatur aus braunem Glas destillierter weißer Phosphor [56] wird in einer PES-Pyrolyse-Anordnung verdampft (Abb. 5: Substanzeinlaß ohne Mischkolben, Ofen, Direktanschluß an das PE-Spektrometer). Zwischen den angegebenen Oftentemperaturen verändern sich die PE-Spektren des Gasstromes: Die Intensität des P_4 -Ionisationsmusters bei 9–11 eV nimmt ab, die der P_2 -Ionisationsbande bei 10.5–11 eV (schraffiert) nimmt zu. Wird von dieser Bande die dem P_4 -Intensitätsverhältnis $I_{1,2}/I_3$ entsprechende Bandenfläche subtrahiert, so lassen sich unter der Annahme temperaturabhängiger und größerenordnungsmäßig gleicher Ionisationsquerschnitte und -winkelverteilungen die den Partialdrücken p proportionalen Bandenintensitäten $I_{1,2}(\text{P}_4) \approx [1-\alpha]$ und $\Delta I_3(\text{P}_2) \approx [2\alpha]$ gegeneinander auftragen. B) Die Punkte der resultierenden Geraden können nach $\ln K_p' = 4\alpha^2 p / (1-\alpha^2)$ umgerechnet werden und ergeben C) die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p' . Die Meßwerte stimmen zufriedenstellend mit Literaturwerten überein (z. B. für 1370 K: gef. bei $p=0.04$ mbar $\ln K_p' = -0.89$, Lit. [56] bei 0.19 mbar $\ln K_p' = -0.81$) sowie mit der Differenz der berechneten MNDO-Bindungsenthalpien $\Delta H^{\text{MNDO}}_{\text{total}} = 180$ kJ/mol (Dissoziationsenergie [56] $E_D = 217$ kJ/mol). D) Die MNDO-Hyperfläche wurde unter der vereinfachenden Annahme berechnet, als ob trotz des Symmetrieverbotes $\text{T}_d \rightarrow \text{D}_{2d} \rightarrow \text{D}_{\infty h}$ die Dissoziation entlang der Koordinate ξ unter Abnahme der Bindungslänge d_{PP} von 205 (P₄) auf 169 pm (P₂) verlief. Die PE-spektroskopischen Messungen mit 100 mg weißem Phosphor konnten an einem Tag durchgeführt werden.

4.1. Messung der Temperaturabhängigkeit von Gleichgewichten

Gasgleichgewichte sind bisher nur in Einzelfällen (Tabelle 2) PE-spektroskopisch untersucht worden. Dennoch soll dieser Reaktionstyp den Reigen der Anwendungsbeispiele eröffnen, da so belegt werden kann, daß der Vergleich von PE-Bandenintensitäten unter bestimmten Voraussetzungen und innerhalb bestimmter Fehlergrenzen quantitative Aussagen ermöglicht.

Bereits 1974 wurde die Temperaturabhängigkeit von Keto/Enol-Tautomeriegleichgewichten aus den Intensitäten von PE-Banden bestimmt^[37]; in Einklang mit IR- und massenspektroskopischen Resultaten liegen z. B. bei Raumtemperatur 76% der Ketoform des Acetylacetons vor [siehe Gl. (4), R = H]^[37].



Die zugrundegelegten Annahmen – *temperaturunabhängige* PE-Bandenintensitäten für Keto- und Enol-Tautomere im Verhältnis 1:1, Ionisationsquerschnitte und Asymmetrie-Parameter^[37] – bewähren sich auch bei Messungen an anderen *temperaturabhängigen* Gasgleichgewichten^[38–41, 56, 60–64] (Tabelle 2).

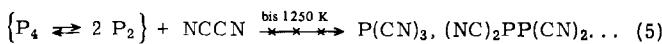
Die PE-spektroskopischen Messungen an temperaturabhängigen Gleichgewichten (Tabelle 2) umfassen Reaktionen

Tabelle 2. PE-spektroskopisch untersuchte Typen von Gasgleichgewichten.

Gasgleichgewicht	Lit.	T-Bereich	Anmerkung
<i>Dissoziation</i>			
$\text{X}_2\text{M} \rightleftharpoons 2 \text{MX}_3$	[60]	340–500	440 K: 50% MX ₃
$\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2 \rightleftharpoons 2 \text{NO}_2$	[61]	290–210	210 K: 20% N ₂ O ₄
$\text{P}_4 \rightleftharpoons 2 \text{P}_2$	[56]	1000–1500	1270 K: 50% P ₂
<i>Umlagerung</i>			
$\begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^1-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{R}^3\text{R}^4-\text{C}-\text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{R}^1 \\ \\ \text{R}^1-\text{C}-\text{OH} \\ \\ \text{R}^3\text{R}^4-\text{C} \end{array}$	[37]	295–520	$\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}, \text{R}^3 = \text{CH}_3\text{CO}, 295 \text{ K: 76\% Ketoform}$
$\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2\text{N}-\text{N}_2$	[62]	295–500	313 K: 80% Oxadiazol
<i>Rotation</i>			
$\begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ & \text{C}=\text{C} & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array} \rightleftharpoons \begin{array}{c} \text{H} & & \text{H} \\ \text{H} & \text{C}=\text{C} & \\ \text{H} & & \text{H} \end{array}$	[63]	300–570	293 K: 76% transoid
$\text{R}-\text{P}=\text{P}-\text{R} \rightleftharpoons \text{R}-\text{P}(\text{R})-\text{P}(\text{R})-\text{R}$	[41]	300–530	295 K: 60% transoid
$\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{S} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{H})\text{S}\text{H}_3$	[38]		
$\text{R}-\text{S}-\text{R} \rightleftharpoons \text{R}-\text{S}-\text{R}$		340–860	cisoid: 10 kJ/mol stabiler
$\text{R} = \text{H}$	[64]	300–800	hohe T: $-\text{H}_2\text{S}$
$\text{R} = \text{CH}_3$	[39]	295–770	Barriere 3 kJ/mol
<i>Schwingungsanregung</i>			
$\text{O}_2=\text{O}_2^+$	[40]	295–685	$\nu_{\text{OO}} = 1460 \pm 260 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Cl}_2=\text{Cl}_2^+$	[40]	–390	$\nu_{\text{ClCl}} = 1048 \pm 240 \text{ cm}^{-1}$

wie Dissoziationen oder Umlagerungen und molekuläre Phänomene wie Rotation oder Schwingungsanregungen. Hingewiesen sei auf zahlreiche weitere Gleichgewichtsreaktionen (Abschnitt 4.2–4.5), bei denen zwar die temperaturabhängigen Ausbeuten optimiert, die Banden-Intensitätsverhältnisse jedoch nicht ausgewertet wurden. Tabelle 2 enthält Moleküle aus 2 Atomen (O_2 , Cl_2) bis 16 Atomen (H_5C_6 – SCH_3); der Temperaturbereich erstreckt sich von 210 K (N_2O_4 , Kühlung des Strömungssystems) bis zu heißer Rotglut ($P_4 \rightleftharpoons 2P_2$). Die Meßergebnisse ermöglichen es, Gleichgewichtskonstanten^[37–39, 56] oder Energiebarrieren^[38, 39, 41, 63, 64] in meist zufriedenstellender Übereinstimmung mit literaturbekannten thermodynamischen Daten abzuschätzen und darüber hinaus die jeweiligen Gleichgewichtspartner zu charakterisieren.

Als detaillierter diskutiertes Beispiel sei das Dissoziations-Gleichgewicht $P_4 \rightleftharpoons 2P_2$ ^[56] gewählt (Abb. 6), da es relativ hohe Temperaturen erfordert (Tabelle 2), die Vorteile der Helium-Schutzgasatmosphäre im PE-Spektrometer illustriert (vgl. Abschnitt 3.1) und zugleich für weiterführende Umsetzungsversuche wie (5) Voraussetzung ist. Der Meßaufwand ist vergleichsweise gering (Abb. 5 und 6): Es genügen 100 mg des bei hohen Temperaturen gefährlichen Phosphordampfes für die erforderliche Meßdauer von einem Tag. Wie ersichtlich ändern sich die Bandenintensitäten beim Erhitzen deutlich (Abb. 6 A); die planimetrische Auswertung der Bandenflächen liefert die jeweiligen Gleichgewichtsanteile von P_4 und P_2 (Abb. 6 B) und nach Umrechnung die Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten K_p (Abb. 6 C). Die PE-spektroskopischen Ergebnisse lassen sich mit literaturbekannten thermodynamischen Daten^[56] ebenso vergleichen wie mit der unter stark vereinfachenden Annahmen entlang der Koordinate ξ berechneten MNDO-Energiehyperfläche (Abb. 6 D). Danach liegen sowohl P_4 wie P_2 in relativ tiefen „Potentialrinnen“; die Differenz ihrer MNDO-Gesamtenergien kommt der beachtlichen experimentellen Dissoziationsenergie von 217 kJ/mol^[56] nahe. Diese Befunde sind in Einklang mit der beobachteten „Reaktionsträgheit“ von P_4 und P_2 ; so reagiert das Gleichgewichtsgemisch nach weitergeführten PE-spektroskopischen Untersuchungen^[65] auch bei 1250 K noch nicht mit Dicyan:



Umsetzungen wie (5) können mit dem apparativen Baukasten (Abschnitt 3.2) im Millimol-Maßstab ebenfalls jeweils innerhalb eines Tages PE-spektroskopisch probiert und – wie nachstehend gezeigt – gegebenenfalls bezüglich der Reaktionsbedingungen optimiert werden.

4.2. Auffinden thermischer Zersetzungskanäle

Pyrolysen in strömenden Systemen lassen sich durch PES-Gasanalytik vorzüglich verfolgen: Vorhandene Banden verschwinden, neue tauchen auf, und die temperaturabhängigen Veränderungen ermöglichen es, die Zersetzungsbedingungen zu optimieren sowie die Zersetzungprodukte durch ihre Ionisationsmuster zu identifizieren. Als zugegebenermaßen extremes Beispiel sei hier zunächst die Pyrolyse des bei 70 °C detonierenden^[66] Vinylazids zu 2H-Azirin^[66] und/oder zu Acetonitril vorgestellt^[57] (Abb. 7 C und 7 D) und anhand des vorab berechneten Energiehyperflächen-Ausschnittes (Abb. 7 A und 7 B) erläutert.

Tabelle 3. Auswahl PE-spektroskopisch analysierter thermischer Zersetzungsgesetz nach steigendem Molekulargewicht des in der jeweiligen Formel hervorgehobenen Abgangsmoleküls; Hinweise auf weitere Zersetzungspunkte sind gestrichelt eingetragen.

Abgangsmolekül	Beispiele		
HH	[68]	[26, 68]	[70]
CH ₄	[73]		
HOH	[73]	[71]	[72]
HCN	[65]	[73]	
NN	[74, 75]	[67]	[25, 62, 67, 76]
	[77]	[78]	
CO	[27]	[72]	[72]
NO	[79]		
HSH	[80]	[19]	[20, 73]
HCl	[73]	[21, 73]	[81]
	[13, 81]	[67]	[67]
			[49, 58]
OCO	[81]	[74]	[83]
OSO	[84]	[84]	[84]

Die nach dem Hyperflächenausschnitt C_2H_3N (Abb. 7 B) erwarteten temperaturabhängigen Umlagerungen von Vinylnitren zu stabileren Produkten können bei geeigneter Versuchsführung (Abb. 7 C) PE-spektroskopisch nachgewiesen werden (Abb. 7 D): Die Pyrolyse von Vinylazid führt unter N_2 -Abspaltung unterhalb 650 K bevorzugt zu 2H-Azirin und oberhalb 650 K zunehmend zu Acetonitril. Ob diese beiden Thermolyse gleichzeitig oder aber nacheinander über 2H-Azirin ablaufen, lässt sich auch durch die Zersetzung von 1,2,3-Triazol nicht klären: Die N_2 -Abspaltung aus diesem fünfgliedrigen Ring erfordert die höhere Zersetzungstemperatur von 820 K, bei der ausschließlich Acetonitril beobachtet wird^[67].

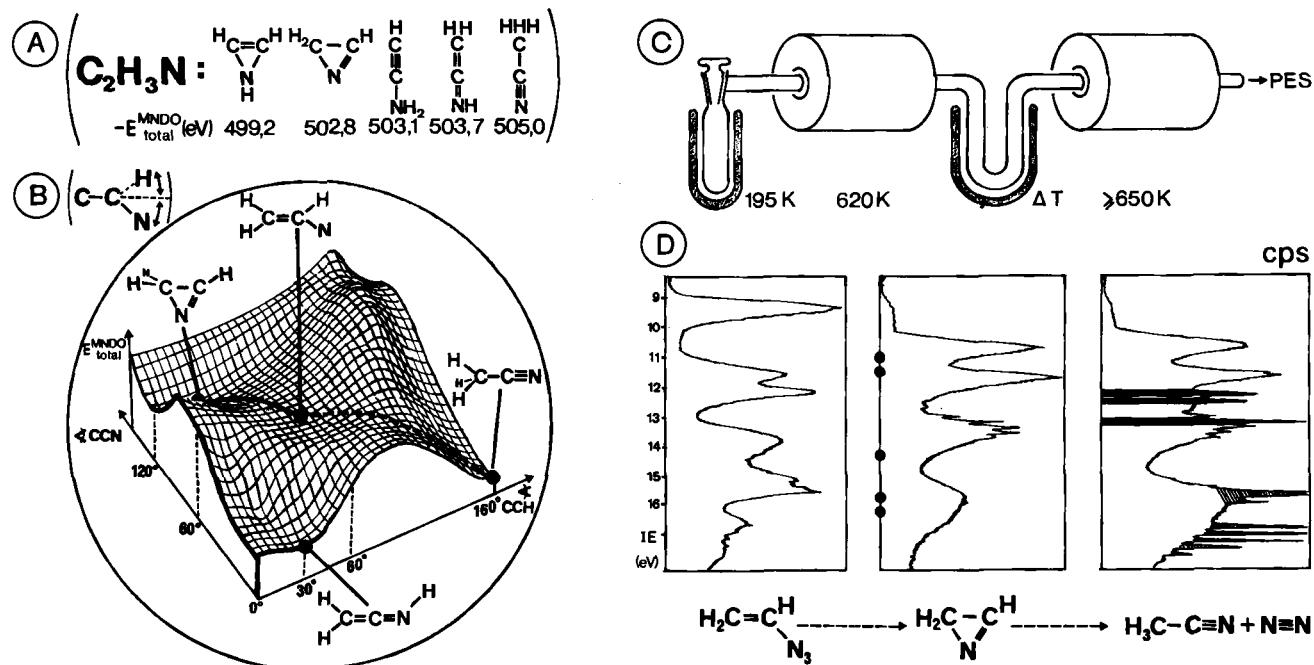
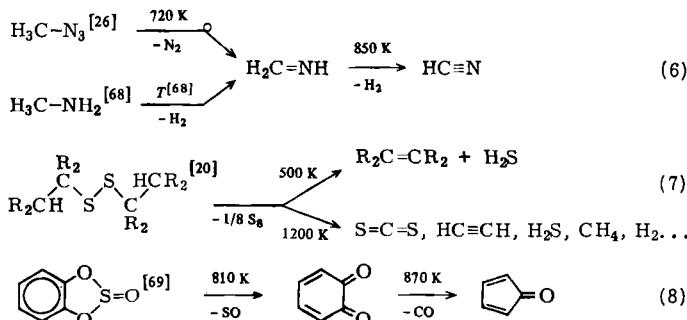


Abb. 7. A) Das Ensemble $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ enthält unter seinen topologisch möglichen Konstitutionsisomeren die angegebenen fünf „valenz-normalen“, deren Stabilität nach MNDO-berechneten Gesamtenergien von 1H-Azirin bis Acetonitril zunehmen sollte. Aus dem für $n=6$ Atome nach $3n-6$ aufgespannten zwölfdimensionalen Hyperraum lässt sich mit den Winkeländerungen $\Delta \angle \text{CCN}$ und $\Delta \angle \text{CCH}$ sowie jeweils nachfolgender Kraftfeld-Strukturoptimierung der Ausschnitt B) als MNDO-Gesamtenergie-Hyperfläche berechnen [57]. Wie ersichtlich sollte das ebenfalls zum $\text{C}_2\text{H}_3\text{N}$ -Ensemble gehörende Vinylazid $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}$ zunächst über die niedrigste Barriere den Ring zu 2H-Azirin schließen (durchgezogene Linie), das sich seinerseits bei noch höherer Temperatur zum stabilen Acetonitril öffnen sollte (gestrichelte Linie). Um diese Voraussage zu testen, wurden nach bekannter Vorschrift [66] aus $\text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{OTs}$ mit $\text{Na}_3\text{Cl}-\text{H}_2\text{C}-\text{CH}_2-\text{N}_3$, und anschließend mit KOH kleine Mengen des bei 70°C detonierenden [66] $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{N}_3$ hergestellt. C) Von Vinylazid, das aus einem 195 K-Bad unzerstört verdampft werden kann, lässt sich das PE-Spektrum (D) aufnehmen [57]. Durch Aufheizen des mit Quarzwolle gefüllten Quarz-Reaktionsrohrs im ersten Ofen auf 620 K, Ausfrieren aller kondensierbaren Pyrolyseprodukte im auf 77 K gekühlten U-Rohr und anschließendes fraktionierendes Verdampfen gelingt es, das PE-Spektrum von 2H-Azirin (D), zugeordnet nach $IE_a = -E_{\text{MNDO}}$ (●), zu registrieren [57]. Wird die Kühlung des U-Rohrs entfernt und der zweite Ofen in C) mit höherer und weiter gesteigerter Temperatur ≥ 650 K zugeschaltet, so zeigen die kontinuierlich aufgenommenen PE-Spektren außer 2H-Azirin (weiß) und N_2 (schraffiert) zunehmend die charakteristischen Banden von Acetonitril (schwarz) [57].

Auch andere PE-spektroskopisch analysierte Gasphasen-Pyrolysen (vgl. Tabelle 3) weisen mehrere thermische Zersetzungskanäle auf. Beispiele sind die Reaktionen (6)–(8).

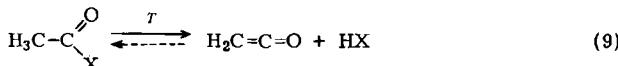


Wie ersichtlich können verschiedenartige Ausgangsverbindungen wie $\text{H}_3\text{C}-\text{N}_3^{[26]}$ und $\text{H}_3\text{C}-\text{NH}_2^{[68]}$ den gleichen Zersetzungskanal (6) durchlaufen, oder dasselbe Edukt, z. B. $\text{R}-\text{SS}-\text{R}^{[20]}$ oder $\text{H}_4\text{C}_6\text{O}_2\text{SO}^{[69]}$, kann unterschiedliche Zersetzungskanäle als Funktion der Temperatur aufweisen [(7) bzw. (8)]. Diese können voneinander unabhängig sein wie in (7) oder vermutlich aufeinanderfolgen wie (6), (8) oder die Reaktion in Abbildung 7. Das Molekülkett bleibt bei niedrigen Zersetzungstemperaturen meist unverändert; bei höheren Temperaturen treten Umlagerungen häufiger auf, bis hin zur Bildung der thermodynamisch jeweils stabilsten Produkte. Die in (7) beobachtete Bildung von CS_2 aus einem Dialkyldisulfid ohne C-Zentrum mit zwei CS-Bindungen sollte zur Vorsicht bei der Formulierung thermischer Zerfallsmechanismen mahnen.

Veröffentlichte Zersetzungstemperaturen differieren oft erheblich [vgl. z. B. für (6)^[26, 28] oder für (8)^[69]], da sie vom Meßdruck sowie von apparativen Gegebenheiten abhängen – insbesondere von Durchmesser, Länge und Füllung des Pyrolyserohres. Demgegenüber können relative Temperaturen für ähnliche Thermolysebedingungen in derselben Apparatur und bei interner Kalibrierung z. B. durch Ablesen bei stets gleichen PES-Bandenhöhen von Edukt und Produkt häufig auf $\pm 10^\circ$ genau angegeben werden. Bemerkenswert ist, daß der niedrigste thermische Zersetzungskanal wie (7) bei 500°C oft einheitliche Produkte wie hier Alkene liefert. Dieser Befund überrascht in Anbetracht der ungeklärten Energieübertragung durch Wandkontakt und/oder Molekülstoß sowie der meist unbekannten Verteilungsfunktion über die Schwingungs- und Rotationsfreiheitsgrade. Die sich öffnenden präparativen Möglichkeiten werden z. B. durch Blitzthermolyse im Vakuum zunehmend genutzt^[50–52]. Eine Auswahl unter den vielen PE-spektroskopisch analysierten Gasphasen-Thermolysen (Tabelle 3) wird zweckmäßig nach den jeweils abgespaltenen kleineren Molekülen geordnet.

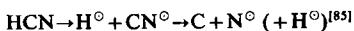
Die tabellierten „Abgangsmoleküle“ haben Molekulargewichte zwischen 2 (HH) und 64 (OSO); die ausgewählten Beispiele (vgl. Übersichten wie^[3, 4, 47, 50, 51]) sollen zusammen mit den Thermolysen (6) – (9) lediglich die mögliche Anwendungsbreite aufzeigen: So können cyclische Sulfite außer $\text{SO}_2^{[84]}$ (siehe Tabelle 3) auch $\text{SO}^{[69]}$ [siehe (8)] eliminieren. Ungesättigte Kohlenwasserstoffe werden nur durch Propen (Tabelle 3) repräsentiert, da es sich empirisch als vorzügliches Abgangsmolekül zur Erzeugung instabiler Spezies wie Thioacrolein $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{HC}=\text{S}^{[73]}$ oder Silabenzol $\text{C}_5\text{SiH}_6^{[49, 58]}$ in der Gasphase bewährt hat (Abschnitt 4.3).

und Allylgruppen z. B. über Grignard-Reagentien oft leicht einzuführen sind. Ergänzend ist aber z. B. auf Acetylen hinzuweisen, welches insbesondere bei höheren Zersetzungstemperaturen als thermodynamisch begünstigtes Pyrolyseprodukt auftritt^[20,73]. Die ebenfalls günstige Abspaltung von HCN ist noch wenig untersucht; des weiteren fehlen PE-spektroskopisch ermittelte Abspaltungstemperaturen für gebräuchliche Abgangsmoleküle (Tabelle 3) bei ähnlichem Reaktionstyp, z. B. bei der Keten-Erzeugung aus Carbonsäure-Derivaten^[73] [Reaktion (9)].



HX	HOOCCH_3	HCl	HBr	HOH	HOCH_2H_5	$\text{HCH}_3\dots$
T [K]	570	580	650	720	740	1130

In diesem Zusammenhang (Tabelle 3) interessiert die empirische Frage nach günstigen „thermischen Abgangsmolekülen“ für gezielte Thermolysen. Ein zahlenmäßiger Vergleich ist jedoch – die Bildungsenthalpien von Elementen sind definitionsgemäß null – schwierig. Als eine der kursierenden Faustregeln sei die Klassifikation zwei- und dreiatomiger Spezies M nach der Summe ihrer Bindungsdissoziationsenergien $\Sigma D(XY)$ angeführt, welche sich z. B. für HCN zusammensetzt aus

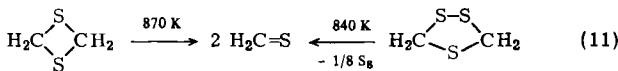


M	HCN	CO	SO_2	N_2	H_2O	H_2S	HCl	HBr...
$\Sigma D(XY)$	1270	1075	1070	949	920	720	431	364

[kJ/mol]

Für größere Moleküle werden als quantitative Kriterien besser die Summen der Energien aller formal an der Zersetzung beteiligten Bindungen herangezogen, ergänzt um Beiträge z. B. abgebauter sterischer Hinderung oder neu entstandener π -Systeme^[85]. Hinzuweisen ist auch auf die einfache PES-Analytik, die in einer Baukasten-Apparatur (Abb. 5) mit nur 1 mmol Substanz meist in einem Tag das *experimentelle Ergebnis* liefert!

Thermische Zersetzung, bei denen nur ein flüchtiges Produkt entsteht, wie z. B. in (11)^[22,71], sind – wie nachfolgend diskutiert – zum Nachweis kurzlebiger Moleküle wie



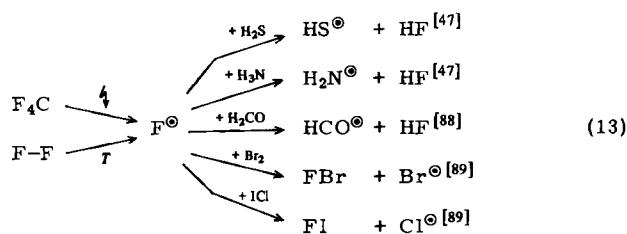
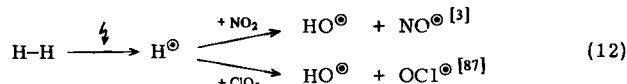
des im Weltraum nachgewiesenen Thioformaldehyds^[13] von besonderem Vorteil.

4.3. Nachweis reaktiver Zwischenprodukte

Das vorstehend erläuterte Meßprinzip – es werden Änderungen der PE-spektroskopischen Bandenmuster (Abb. 1) eines Gasstromes (Abb. 4 oder 5) bei Variation der Reaktionsbedingungen (Abb. 6 oder 7) registriert – eignet sich zum Nachweis zahlreicher Atome und Moleküle, welche sich nicht bei Raumtemperatur „in Flaschen abfüllen“ lassen (Tabelle 4). Vorteilhaft sind sowohl die apparativen Gegebenheiten (Vakuum, relativ geringe Substanzmengen, Spezies werden meist im neutralen Grundzustand erzeugt) als auch die Möglichkeit, die reaktiven Zwischenprodukte

durch Koopmans-Vergleich^[16] mit ihren berechneten Ionisationsmustern $-\varepsilon_j^{\text{SCF}} = IE_n^*$ zu identifizieren [vgl. (3) oder Abb. 2].

Die bis auf wenige Ausnahmen wie das durch Kühlung gewonnene $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2^{[61]}$ energiereichen Teilchen werden überwiegend^[3,47] nach drei Verfahren erzeugt: durch Außenbeheizung des Gasstromes nötigenfalls bis auf 2900 K^[47], durch elektrodenlose Mikrowellen-Entladung^[3,47] (Tabelle 4: \mathcal{F}) oder durch Reaktion (Tabelle 4: R) mit thermisch oder in der Entladung gebildeten Atomen wie H° ^[3,47,86,87] oder F° ^[3,47,88,89].



Ein Nachteil des Mikrowellen-Verfahrens ist die hohe Elektronen- und Energiedichte in der etwa 5 cm langen Entladungszone^[3,47]; häufig entsteht das gewünschte Produkt unspezifisch im Gemisch mit anderen, so daß zur Separierung der überlappenden PES-Banden spezielle Auswertungsverfahren^[3,47] wie z. B. „spectra stripping“^[68] angewendet werden müssen. Demgegenüber verlaufen die Reaktionen

Tabelle 4. PE-spektroskopisch identifizierte und charakterisierte „reaktive Zwischenprodukte“ der Molekülgröße M (x = Anzahl Atome), geordnet nach steigender Gruppen- sowie Periodennummer der Elemente. Radikale sind durch M° , spezielle, d. h. nichtthermische Erzeugungsverfahren durch (\mathcal{F}) für (Mikrowellen-)Entladung und (R) für chemische Reaktion gekennzeichnet.

x	M	Beispiele
1	A	$\text{H} (\mathcal{F})$ [86], $\text{N} (\mathcal{F})$ [86], $\text{O} (\mathcal{F})$ [86, 92], $\text{F} [89] (\mathcal{F})$ [3, 47, 88], $\text{Cl} (\mathcal{F})$ [3], $\text{Br} (\mathcal{F})$ [3], $\text{Ba} [3, 93]$, $\text{Zn} [3, 4, 93]$
2	AB°	$\text{HO}^\circ (\text{R})$ [3, 47], $\text{HS}^\circ (\text{R})$ [47], $\text{OCl}^\circ (\text{R})$ [87], $\text{OBr}^\circ (\text{R})$ [47]
	AA	$\text{OO} (\mathcal{F} \rightarrow \text{Singulett } ^1\Delta_g)$ [3, 94], PP [3, 47, 56], SS [3, 95], SeSe [95], TeTe [95], ArAr [96], KrKr [96], XeXe [96]
	AB	$\text{CS} (\mathcal{F})$ [97], SiO [3, 47], GeO [98], GeS [99], SnS [99], PbTe [99], NP [100], NS [101] (\mathcal{F} , R) [101], $\text{OS} (\mathcal{F}, \text{R})$ [102], FBr [89], FI [89]
3	AB_2°	NF_2° [103], $\text{O}_2\text{Cl}^\circ$ [103]
	ABC°	HCO° [88]
	AAA	OOO [91]
	AB_2	H_2C° [90], CF_2 [91], $\text{SiF}_2 (\text{R})$ [104], OCl_2 [105], $\text{OS}_2 (\text{R})$ [53, 106], $\text{F}_2\text{S} (\text{R})$ [107]
	ABC	$\text{HBS} (\text{R})$ [108], $\text{BSCl} (\text{R})$ [109], $\text{HCP} (\mathcal{F})$ [110], CFP [111]
4	M°	$\text{H}_3\text{C}^\circ (\text{R})$ [74, 79, 112], H_2CS [13, 73, 113], $\text{HNNH} (\mathcal{F})$ [70], $\text{HNSO} (\text{R})$ [59], NSSN [114]
5	M°	$\text{O}_3\text{FS}^\circ$ [103], H_2CNH [26, 68], H_2CCS [19], H_2CCSe [25, 72, 76, 115], H_2CSO [73, 82]
≥ 6	M°	$\text{H}_3\text{C}_2^\circ$ [79], $\text{H}_2\text{C}_3^\circ$ [116], $\text{H}_2\text{C}_4^\circ$ [74, 117], $\text{H}_2\text{C}_5^\circ$ [118], $\text{H}_2\text{C}_6^\circ$ [119], $(\text{F}_3\text{C})_2\text{NO}^\circ$ [103] (vgl. Tabelle 3), Chinodimethan [120], Cyclobutabenzo[121], 1-substituiertes Silabenzol [49, 58], R_2CNR [122], 6-Methylen-2,4-cyclohexan-1-on [123], $(\text{RCOOH})_2$ [124], R_2CCCO [81], R_2CS [125], R_2CCS [126], R_2CCSe [73, 127], N_2O_4 [61]

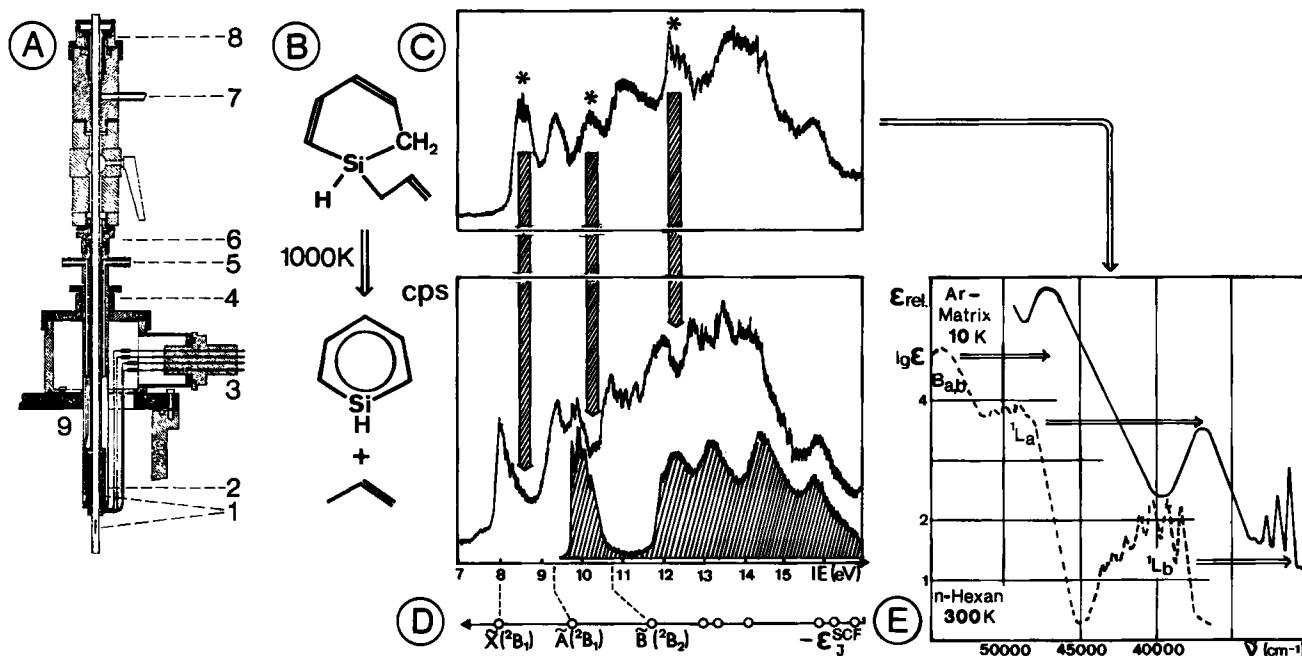
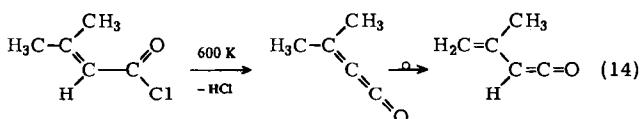


Abb. 8. PE-spektroskopischer Nachweis von Silabenzol [49] und dessen Matrix-Isolierung [131]: A) Kurzwegpyrolyse-Anordnung (1 Ofen über Elektronenaustrittsschlitz, 2 Wasser-Kühlmantel, 3 Stromzuführung, 4 Feststummutter, 5 Wasserkühlung, 6 Zentrievorrichtung für Innenrohr, 9 PES-Meßkammer). B) Ausgangsverbindung 1-Allyl-1-sila-2,4-cyclohexadien, welches bei 1000 K Oftemperatur quantitativ Propen abspaltet. C) PE-Spektren (*) verschwindende Banden, schraffiert: zu subtrahierendes PE-Spektrum von Propen. D) Zuordnung der drei niedrigsten Radikalisationzzustände anhand einer SCF-Rechnung der Basis 2s(H), 7s/3p(C) und 9s/5p(Si). E) UV-Spektrum von Silabenzol in Ar-Matrix bei 10 K mit Bandenverschiebungen (→) von 8100, 12200 und 7000 cm^{-1} relativ zum UV-Spektrum von Benzol (gestrichelt).

nen von durch Mikrowellenentladung erzeugten Atomen wie H° oder F° [Reaktionen (12) bzw. (13)] einheitlicher^[3, 47]. Zum Nachweis kurzlebiger Spezies ist ein möglichst kleiner Abstand zwischen Reaktionszone und Ionisationskammer erforderlich: Bei minimal 1 cm (vgl. Abb. 8 A) sollten nach einer Abschätzung aus der Gasflussgeschwindigkeit^[26] Teilchen mit Halbwertszeiten bis zu etwa 10^{-3} s beobachtbar sein. So wird bei der thermischen HCl-Abspaltung aus 3-Methylcrotonsäurechlorid, wenn die Entfernung zwischen Pyrolyserohr und Meßstelle etwa 20 cm übersteigt, statt des PE-Spektrums von zunächst gebildetem Isopropylidenketen dasjenige des stabileren tautomeren Vinylketens beobachtet [Reaktion (14)]^[81].

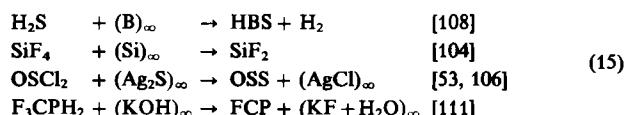


Viele „Transienten“ haben jedoch längere Lebensdauern von Minuten wie $\text{HN}=\text{NH}$ bis Stunden wie $\text{S}=\text{S}=\text{O}$ (vgl. z. B. die in ^[3] zitierte Literatur).

Zahlreiche Typen „reaktiver Zwischenprodukte“ konnten in den vergangenen zehn Jahren PE-spektroskopisch identifiziert und charakterisiert werden: Atome, Radikale, Radikalationen wie H_2C^\cdot ^[90] sowie vor allem valenzgesättigte Moleküle (Tabelle 4), bis hin zu Verbindungen wie $\text{O}_3^{[91]}$ oder $\text{O}_2\text{N}-\text{NO}_2^{[61]}$, die bei Normalbedingungen rasch zu thermodynamisch günstigeren Produkten reagieren. Eine repräsentative Auswahl ist in Tabelle 4 zusammengestellt (vgl. ^[3, 10, 47] sowie Abschnitt 4.2).

Viele der in Tabelle 4 aufgelisteten Verbindungen sind kurzlebig wie das Radikal $\text{^{\circ}\text{NF}}_2$ oder auch das schwingungsangeregte Stickstoff-Molekül^[3, 128], andere dagegen für kurze Zeit beständig oder bei tiefen Temperaturen in Substanzisolier-

bar wie OOO oder HCP. Viele werden nicht durch thermische Zersetzung (Abschnitt 4.2) oder in einer Mikrowellen-Entladung [Reaktionen (12) und (13)] erzeugt, sondern durch Umsetzung von Gasen mit Festkörpern, so:



Abschließend soll am Beispiel Silabenzol (Tabelle 3 und Abb. 8) der Nutzen PE-spektroskopischer Voruntersuchungen für die präparative Isolierung eines reaktiven Zwischenproduktes erläutert werden.

Silabenzol ist als 6π -Elektronen-System der Symmetrie C_2 , Ziel mannigfacher theoretischer und experimenteller Bemühungen gewesen^[129]: SCF-Berechnungen hatten seine Existenzfähigkeit nahegelegt^[49]; aus Störungsbetrachtungen wurden π -Ionisierungsenergien von 8.2, 9.2 und 11.5 eV vorausgesagt^[7]. Thermolyseversuche an Derivaten des 1-Sila-2,4-cyclohexadiens $\text{H}_2\text{C}_6\text{SiX}$ scheiterten jedoch lange Zeit an ungünstig gewählten Abgangsmolekülen HX , z. B. HCl [siehe (10)]. Erst die Abspaltung von Propen ermöglichte es, Produkte abzufangen^[129]. Der Nachweis von Silabenzol^[49, 58] gelang in der abgebildeten Kurzwegpyrolyse-Anordnung (Abb. 8 A); die Zuordnung des PE-Spektrums stützt sich auf eine SCF-Rechnung mit großer Basis^[130] (Abb. 8 C und 8 D). Nach Pyrolyse unter den PE-spektroskopisch optimierten Bedingungen konnte das Massenspektrum aufgenommen^[130] und die präparative Isolierung ausgeführt werden^[131]. Der Vergleich des in Ar-Matrix bei 10 K registrierten UV-Spektrums mit dem von Benzol (Abb. 8 E) schließt den Kreis: Die berechenbaren Störungen^[130] belegen, daß Silabenzol ein ähnliches π -Elektronensystem wie Benzol aufweist.

4.4. Ausarbeiten von Gasphasen-Synthesen

Stöchiometrische Umsetzungen von Gasen lassen sich vielfach mit Vorteil PE-spektroskopisch einstellen und überprüfen: So gelingt es, einen reinen Gasstrom des reaktiven Zwischenproduktes Sulfinylimid O=S=NH zu erzeugen^[59] (Abb. 9 und Tabelle 4).

Die Gas + Gas-Synthese von OSNH (Abb. 9) ergänzt die bereits besprochenen Typen von Gasreaktionen wie Pyrolysen (Abb. 6–8 und Tabelle 2–4), Entladungen [Tabelle 4 und (12), (13)] oder Umsetzungen mit Feststoffen [Tabelle 4 und (15)]. Allgemein eignen sich PE-Spektrometer somit als Monitore für Gasströme reiner Verbindungen, beispielsweise um Strukturbestimmungen nach Mikrowellen- und insbesondere nach Elektronenbeugungs-Verfahren zu vereinfachen.

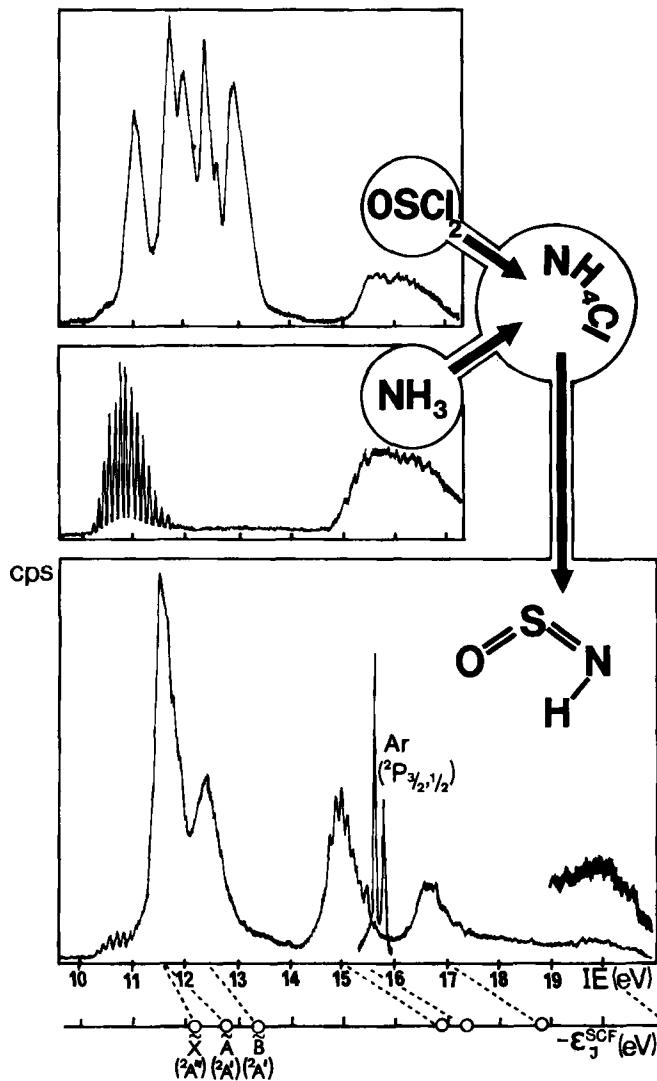
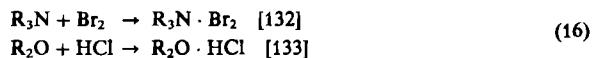


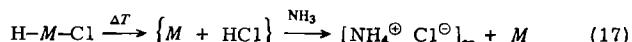
Abb. 9. PE-spektroskopisch kontrollierte Gasphasen-Synthese von Sulfinylimid: Die Ammonolyse von Sulfinylchlorid verläuft beim gemeinsamen Einleiten in einen Reaktionskolben momentan und quantitativ. Die in wesentlichen Bereichen nicht überlappenden PE-Spektren der Startverbindungen und des Produktes ermöglichen es, die 3:1-Stöchiometrie rasch einzustellen und fortlaufend zu überwachen. In der ausgewählten OSNH-Aufnahme erkennt man an der Bande bei 10.5–11 eV mit Schwingungsfeinstruktur einen geringen NH₃-Überschuß. Das mit der Ar-Doppelnadel (15.76/15.94 eV) gezielte PE-Spektrum wurde anhand einer SCF-Rechnung [59] zugeordnet; der hiernach noch im Helium(I)-Bereich erwartete 7. Radikalizierungszustand von OSNH kann mit erhöhter Zährlate bei 20.15 eV erkannt werden.

Gas + Gas-Umsetzungen können formal in Säure/Base- und in Redox-Reaktionen unterteilt werden. Unter den vielfältigen Anwendungsmöglichkeiten seien hervorgehoben:

⇒ Nachweis und Charakterisierung von Donor/Acceptor-Komplexen (Lewis-Säure/Lewis-Base-Addukten) im Gaszustand, z. B.:

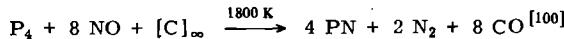
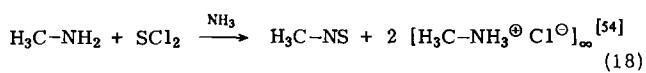


⇒ Entmischung von Gasen durch Salzbildung, z. B.:

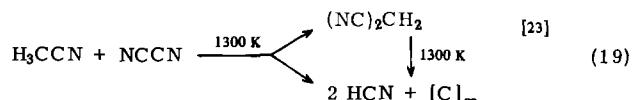


Auf diesem Wege gelingt es, die PE-Spektren reiner Verbindungen wie $M = \text{H}_2\text{C}=\text{S}^{[13]}$, $\text{H}_2\text{C}=\text{S}=\text{O}^{[73, 82]}$ oder $\text{R}_2\text{C}=\text{C}=\text{O}^{[73, 81]}$ aufzunehmen.

⇒ Synthesen neuer Verbindungen (vgl. Abb. 9), z. B.:



⇒ Rasche Aufklärung von Gasreaktionen, z. B.:



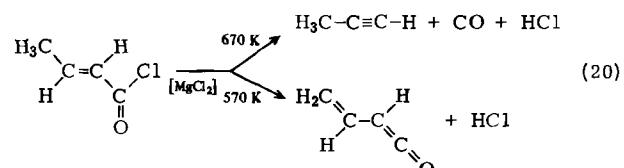
Wie ersichtlich scheitert eine thermische Malodinitrilsynthese aus Acetonitril und Dicyan daran, daß das gewünschte Produkt bei der erforderlichen Reaktionstemperatur bereits zu Blausäure und Graphit zerfällt [vgl. (10)].

Die letzterwähnte PES-analytische Anwendungsmöglichkeit – Aufklärung von Gasreaktionen einschließlich ihrer Temperaturabhängigkeit innerhalb weniger Stunden – wird voraussichtlich mit der Verfügbarkeit tragbarer PE-Spektrometer (Abb. 4C) weiter an Bedeutung gewinnen, insbesondere beim Testen fester Kontakte für heterogen-katalysierte Gasphasen-Synthesen (Abschnitt 4.5).

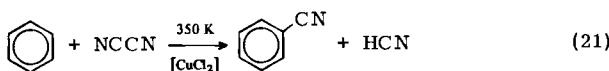
4.5. Testen fester Katalysatoren für Gasreaktionen

Dieser letzte Abschnitt der „Beispiele für PE-spektroskopisch optimierte Gasreaktionen“ ist als ein präparativer Ausblick auf zukünftige Entwicklungen anzusehen, da nach Literaturangaben mit der PES-Analytik bisher nur folgende drei Heterogen-Katalysen ausgearbeitet worden sind:

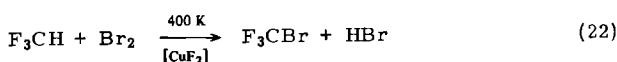
⇒ Erniedrigung der Pyrolysetemperatur von Crotonsäurechlorid; Katalysator $MgCl_2$ oder „Didymiumchlorid“ auf γ -Aluminiumoxid^[10, 73]:



⇒ Cyanierung von Benzol; Katalysator CuCl₂ (anreduziert) auf γ-Aluminiumoxid^[46]:



⇒ Bromierung von Trifluormethan (Abb. 10); Katalysator CuF₂ (aus CuCl₂ durch Erhitzen im F₃CH-Strom, 800 K, 5 h) auf Kohle^[24]:



Die Gasphasen-Bromierung von Trifluormethan ist von technischem Interesse, da das entstehende Bromtrifluormethan als wirksames Feuerlöschmittel zum Schutz hochwertiger Güter verwendet wird. Wegen der bei höheren Reaktionstemperaturen auftretenden Korrosionsprobleme lohnte sich die Suche nach geeigneten Katalysatoren. Ihre Wirksamkeit wird nach derjenigen Temperatur beurteilt, bei der die PE-Banden von Br₂ und von HBr (Abb. 10) jeweils gleiche Höhe aufweisen. Die PES-Gasanalytik bietet zusätzlich den Vorteil, daß die beginnende Fluorierung oxidischer Träger durch F₃CH bei hohen Temperaturen an den auftretenden Banden von H₂O, CO oder CO₂ erkannt werden kann. Die PE-spektroskopisch erzielbare Genauigkeit ist aber selbst in günstigen Fällen^[23] nicht kleiner als ± 2%, so daß anschließend noch eine Feinoptimierung im präparativen Maßstab in konventionellen Umlaufapparaturen nötig war^[24]. Trotzdem ergab sich eine beträchtliche Zeiteinsparung bei der Katalysatorsuche: Pro Tag und PE-Spektrometer konnten jeweils zwei Ansätze im interessierenden Temperaturbereich untersucht werden. Des weiteren spricht die Echtzeit-Gasanalyse mit einem nahe der Katalysatorzone angeordneten PE-Spektrometer auf das über Ventile stufenlos einstellbare Verhältnis der Reaktionspartner ohne Verzögerung an.

5. Ausblick: Die PE-spektroskopische Gasanalytik als methodische Ergänzung und als Entwicklungsfähiges Meßverfahren

Zur Analyse von Gasen in strömenden Systemen sind zahlreiche Meßverfahren verfügbar, darunter als wohl etablierte und vielfältig angewendete die Gaschromatographie (GC)^[134, 135], die Massenspektrometrie (MS)^[136–138] und die Schwingungsspektroskopie^[139–140]. Im Hinblick auf die PE-spektroskopische Gasanalytik ist daher zu fragen, welche Vorteile und welche Nachteile die einzelnen Methoden aufweisen, und inwieweit sie einander ergänzen.

Gaschromatographie:

Vorteile: Geeignet für Gemische und deren gleichzeitige Trennung, instrumentell einfach^[134, 135].

Nachteile: Keine Echtzeit-Messung, unbekannte Verbindungen und vor allem reaktive Zwischenprodukte schwierig oder nicht identifizierbar, keine Struktur- oder Zustandsinformationen.

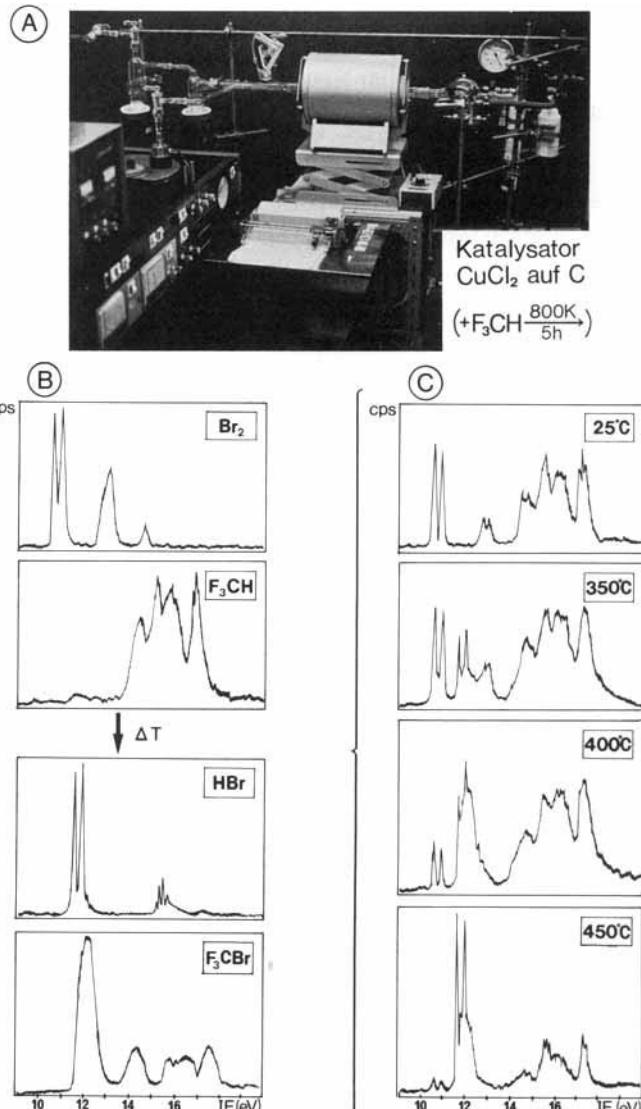


Abb. 10. PE-spektroskopische Optimierung der heterogen-katalysierten thermischen Bromierung von Trifluormethan. A) Apparative Anordnung (von rechts nach links): Stahlflaschen mit F₃CH und Br₂, Mischkolben, mit Raschig-Ringen gefüllt, regelbarer Ofen, Staurohrauslaß zum PE-Spektrometer (vgl. Abb. 5), Kühlfallen und (nicht sichtbar) Ölzpumpe. B) PE-Spektren der Reaktionskomponenten, deren Bandenmuster wie ersichtlich nicht vollständig überschneiden. Gasanalytisch vorteilhaft sind insbesondere die Doppeladelen von HBr und Br₂ (vgl. Abb. 1). C) Temperaturverlauf der Cu-katalysierten Gasphasenbromierung. Zunahme und Abnahme aller Reaktionskomponenten können durch Vergleich mit den Einzelspektren in B verfolgt werden.

Massenspektrometrie:

Vorteile: Auch große Moleküle durch Isotopenmuster identifizierbar, sehr empfindlich^[137], ausgereifte Meßtechnik mit zahlreichen Erweiterungen wie chemische Ionisation^[138], umfangreiche Datenbank^[136].

Nachteile: Fragmentierungsmuster neuer Produkte nur bedingt voraussagbar, für quantitative Analyse Digitalisierung^[136] erforderlich, keine unmittelbaren Strukturinformationen, instrumentell teils aufwendig.

Schwingungsspektroskopie:

Vorteile (für FIR, IR und Raman sowie Spektroskopie mit und ohne Fourier-Transform-Meßtechnik zu

differenzieren): Molekül-„Fingerabdruck“-Methode mit Struktur- und Zustandsinformationen, empfindlich, für Kinetik geeignet.

Nachteile: Zahlreiche kleine Moleküle sind IR-inaktiv (Auswahlregeln), Spektreninterpretation über Normalkoordinatenanalyse schwierig, für heiße Gase insbesondere FIR (Emissionen!) ungeeignet, instrumentell teils aufwendig.

Photoelektronen-Spektroskopie:

Vorteile: Molekül-„Fingerabdrücke“ mit Struktur- und Zustandsinformationen, günstige Spektreninterpretation mit MO-Verfahren, instrumentell einfach, für temperaturabhängige Untersuchungen geeignet.

Nachteile: Ungeeignet für Vielkomponenten-Gemische und für große Moleküle.

Wie aus dem stark vereinfachten Vergleich hervorgeht, ist keines der Gasanalyse-Verfahren in jeder Hinsicht perfekt. In der Praxis haben sich Kombinationen wie GC/MS oder PES + MS bewährt; einander ergänzen würden in vielen Fällen auch GC und PES^[142].

Für die Photoelektronen-Spektroskopie sind zahlreiche Erweiterungen des Anwendungsbereichs teils bereits möglich, teils in Entwicklung begriffen und teils vorstellbar. So können negative Ionen in der Gasphase^[3, 90] oder an Oberflächen adsorbierte Moleküle^[141] PE-spektroskopisch vermessen werden. Tragbare Laborgeräte (Abb. 4C) sowie umfangreiche Computerprogramme^[45] (Multiple Scan, Spektrenzerlegung und -simulation, Vergleichsspektrenbank) sind verfügbar oder werden zur Zeit entwickelt. Wünschenswert wären Multikanalanalysatoren für schnelle Registrierung und auch für Vielkomponenten-Simultanregistrierung. Spekulativ sind miniaturisierte PES-Sonden im Strömungsrohr und vor allem in der Reaktionszone.

Durch Photoelektronen-Spektroskopie konnten die Kenntnisse über Radikalkationen-Zustände beträchtlich erweitert, quantenmechanische Rechenverfahren an Ionisationsmustern getestet, zahlreiche reaktive Zwischenprodukte erstmals nachgewiesen und schließlich heterogen katalysierte Gasreaktionen optimiert werden. Von dieser Erfolgsbilanz ausgehend darf man auch für die Zukunft – zusammen mit systematischen Untersuchungen z. B. der Fehlergrenzen – eine Weiterentwicklung der PE-spektroskopischen Gasanalytik in strömenden Systemen erwarten.

Professor Edgar Heilbronner dankt die Frankfurter Photoelektronenspektroskopie-Gruppe „in cumulo“ für zahlreiche gute Ratschläge, Interesse und Förderung. Die Untersuchungen zur PES-Gasanalytik erfolgten in Zusammenarbeit mit S. Aygen, G. Bert, R. Dammel, T. Hirabayashi, S. Mohmand, H. Müller, M. Pohlenz, U. Stein und J. Wittmann, deren Impetus und Engagement auch an dieser Stelle hervorgehoben seien. P. Rosmus und A. Semikow haben mit ihren quantenmechanischen Berechnungen, H. J. Arpe (Hoechst AG) und J. Mintzer mit Ratschlägen für die Katalysator-Entwicklung zum Gelingen beigetragen. Gemeinsame Arbeiten wurden mit R. Appel (Bonn), T. J. Barton (Ames, Iowa), G. Becker (Marburg), E. Block (St. Louis, Missouri), L. Horner (Mainz), G. Maier (Gießen), W. Ried (Frankfurt), H. W. Roesky (Göttingen), J. Russow (Hoechst AG) und R. Steudel (Berlin) durchgeführt.

Die Universität Frankfurt und das Land Hessen stellten die Photoelektronen-Spektrometer zur Verfügung und förderten die Untersuchungen. Für zusätzliche Unterstützung danken wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft, dem Fonds der Chemischen Industrie, der Hoechst AG sowie der Max-Buchner- und der Hermann-Schlosser-Stiftung außerordentlich.

Eingegangen am 6. März 1981 [A 363]

- [1] Karl Valentin in „Tingeltangel“, vgl. Gesammelte Werke, R. Piper & Co., München 1961, S. 147, oder in E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, Verlag Chemie, Weinheim 1968, S. 386.
- [2] D. W. Turner, C. Baker, A. D. Baker, C. R. Brundle: Molecular Photoelectron Spectroscopy, Wiley-Interscience, London 1970, ist die erste zusammenfassende Darstellung mit Hunderten abgebildeter He(I)-Photoelektronen-Spektren.
- [3] A. D. Baker, C. R. Brundle: Electron Spectroscopy: Theory, Techniques and Applications. Vol. 1–3, Academic Press, London 1977 bis 1979, gibt in den von Spezialisten verfaßten Einzelbeiträgen eine umfassende Darstellung unter Einschluß der Röntgen-Photoelektronen-Spektroskopie. Besonders hingewiesen sei auf den Beitrag von J. M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris: Vacuum Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy of Transient Species, Bd. 3, S. 189 f., zit. Lit.
- [4] J. W. Rabalais: Principles of Ultraviolet Photoelectron Spectroscopy, Wiley, New York 1977, sei unter den zahlreichen Monographien wegen der umfangreichen Literaturübersicht und klaren Gliederung und Darstellung hervorgehoben.
- [5] Der Jubilar, E. Heilbronner, hat die Photoelektronen-Spektroskopie organischer Verbindungen in grundlegenden Arbeiten begründet. Unter seinen mehr als 100 Veröffentlichungen über „Anwendungen der Photoelektronen-Spektroskopie“ seien hervorgehoben die Zusammenfassungen in Pure Appl. Chem. 7, 9 (1971); in J. Chem. 10, 143 (1972); in R. Daudel, B. Pullman: The World of Quantum Chemistry, D. Reidel, Dordrecht 1974, S. 211 f., in [3] (gemeinsam mit J. P. Maier), in: Reports of the 6th Conference of Molecular Spectroscopy, Durham 1976; in Helv. Chim. Acta 60, 2248 (1977), zit. Lit.; in Phys. Scr. 16, 202 (1977) (gemeinsam mit T. B. Jones, E. Kloster-Jensen, J. P. Maier).
- [6] H. Bock, B. G. Ramsey, Angew. Chem. 85, 773 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 734 (1973), berichten über die Interpretation von PE-Spektren organischer und nichtmetall-organischer Verbindungen anhand von Vergleichen äquivalenter Zustände chemisch verwandter Verbindungen gestützt auf einfache MO-Modelle.
- [7] H. Bock, Angew. Chem. 89, 631 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 613 (1977), erläutert u. a. anhand von PE-Spektren die Interpretation von Radikalkation-Zuständen mit Molekülorbitalen.
- [8] In den Specialist Periodical Reports of the Chemical Society über Electronic Structure and Magnetism of Inorganic Compounds, Vol. 1 (1970) bis Vol. 3 (1972), geben A. F. Orchard, S. Evans und A. Hamnett umfassende Literaturüberblicke über apparative Techniken sowie PE-Spektren kleiner Moleküle.
- [9] K. Kimura, S. Katsumata, Monograph 25, Res. Inst. Appl. Electricity, Hokkaido Univ., Sapporo 1978, legen eine nützliche Kompilation der PE-Spektren der gebräuchlichen organischen Verbindungen vor.
- [10] Entwicklungstendenzen siehe z. B. H. Bock, B. Solouki, S. Aygen, G. Bert, T. Hirabayashi, S. Mohmand, P. Rosmus, J. Wittmann, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 634 (1978); vgl. auch Chimia 32, 434 (1978); J. Mol. Struct. 60, 31 (1980).
- [11] Vgl. H. Bock, P. D. Möller, J. Chem. Educ. 51, 506 (1974).
- [12] Vgl. E. Heilbronner, H. Bock: Das HMO-Modell und seine Anwendung, Bd. 1, 2. Aufl., Verlag Chemie, Weinheim 1978.
- [13] Vgl. z. B. B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 6054 (1976).
- [14] K. A. Ostoja-Starzewski, H. Bock, J. Am. Chem. Soc. 98, 8486 (1976).
- [15] G. Bert, F. Burger, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 60, 2213 (1977).
- [16] Nach Koopmans' Theorem [2–12], $IE_n = -\epsilon_{SCF}^{SCF}$, entsprechen den J jeweils zweifach besetzten Molekülorbitalen $J = n$ Ionisierungen. In die SCF-Rechnungen gehen die unterschiedlichen effektiven Kernladungen für p- und s-Elektronen als Parameter ein; vgl. z. B. J. A. Pople, D. L. Beveridge: Approximate Molecular Orbital Theory, McGraw-Hill, New York 1970, S. 71: C(2p) 10.7 eV gegenüber C(2s) 19.4 eV oder O(2p) 15.9 eV gegenüber O(2s) 32.4 eV. Daher weisen die zur Zuordnung von PE-Spektren verwendeten SCF-Molekülorbitale für niedrige Ionisierungsenergien hohe p-Atomorbital-Anteile und für hohe Ionisierungsenergien überwiegend s-Atomorbital-Anteile auf. Ein PE-spektroskopisches Paradebeispiel für s-Typ-Ionisierungen sind die von E. Heilbronner et al. [5, 15] untersuchten Helium(II)-Spektren organischer Verbindungen.
- [17] Vgl. z. B. F. Brogli, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 54, 1423 (1971), zit. Lit.
- [18] Vgl. z. B. K. Wittel, H. Bock, R. Manne, Tetrahedron 30, 651 (1974).

- [19] H. Bock, B. Solouki, G. Bert, P. Rosmus, J. Am. Chem. Soc. 99, 1663 (1977).
- [20] H. Bock, S. Mohmand, Angew. Chem. 89, 105 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 104 (1977).
- [21] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, B. Solouki, Angew. Chem. 89, 106 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 105 (1977).
- [22] H. Bock, B. Solouki, S. Mohmand, E. Block, L. K. Revelle, J. Chem. Soc. Chem. Commun. 1977, 287.
- [23] H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, Angew. Chem. 90, 985 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 932 (1978).
- [24] H. Bock, J. Mintzer, J. Wittmann, J. Russow, Angew. Chem. 92, 136 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 147 (1980).
- [25] H. Bock, S. Aygen, P. Rosmus, B. Solouki, Chem. Ber. 113, 3187 (1980).
- [26] H. Bock, R. Dammel, L. Horner, Chem. Ber. 114, 220 (1980); vgl. R. Dammel, Diplomarbeit, Universität Mainz 1980.
- [27] H. Bock, U. Stein, W. Ried, Chem. Ber. 114, 673 (1981).
- [28] Vgl. z.B. W. Enßlin, H. Bock, G. Becker, J. Am. Chem. Soc. 96, 2757 (1974).
- [29] M. Beez, G. Bieri, H. Bock, E. Heilbronner, Helv. Chim. Acta 56, 1028 (1973).
- [30] K. Wittel, H. Bock, Chem. Ber. 107, 317 (1974).
- [31] H. Bock, G. Wagner, K. Wittel, J. Sauer, D. Seebach, Chem. Ber. 107, 1869 (1974).
- [32] Vgl. hierzu die Übersichten von R. Janoschek bzw. R. Janoschek, H. Stoll: Theorien auf dem Prüfstand, Nachr. Chem. Tech. Lab. 26, 653 bzw. 720 (1978), zit. Lit. Für MNDO vgl. M. J. S. Dewar, W. Thiel, J. Am. Chem. Soc. 99, 4899 (1977) sowie 100, 3607 (1978).
- [33] W. van Nissen, L. S. Cederbaum, W. Domcke, H. Diercksen, J. Chem. Phys. 66, 4893 (1977).
- [34] B. Beagley, V. Ulbrecht, S. Katsumata, D. R. Lloyd, J. A. Connor, G. A. Hudson, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 73, 1278 (1977).
- [35] Vgl. z. B. H. Bock, W. Kaim, A. Semkow, H. Nöth, J. Am. Chem. Soc. 102, 4421 (1980); H. Bock, W. Kaim, ibid. 102, 4429 (1980), zit. Lit.
- [36] H. Bock, J. Dörr, M. Haun, J. Mintzer, unveröffentlicht; vgl. Diplomarbeiten von J. Dörr und M. Haun, Universität Frankfurt 1981.
- [37] A. Schweig, H. Vermeer, U. Weidner, Chem. Phys. Lett. 26, 229 (1974), zit. Lit.
- [38] C. Müller, W. Schäfer, A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. 98, 5440 (1976).
- [39] A. Schweig, N. Thon, Chem. Phys. Lett. 38, 482 (1976).
- [40] P. Dechant, A. Schweig, N. Thon, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 12, 443 (1977).
- [41] A. Schweig, N. Thon, H. Vermeer, J. Am. Chem. Soc. 101, 80 (1979); J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 15, 65 (1979), zit. Lit.
- [42] H. Bock, H. Müller, unveröffentlicht; vgl. H. Müller, Dissertation, Universität Frankfurt 1980.
- [43] B. Solouki, H. Bock, unveröffentlicht. Das Programm PESIMU ist auf einer PDP 11/40 adaptiert und wird auf Wunsch zugeschickt. Literatur-Anwendungsbeispiele finden sich in [10, 23].
- [44] D. C. Frost, F. G. Herring, A. Katrib, R. A. N. McLean, J. E. Drake, N. P. C. Westwood, Can. J. Chem. 49, 4037 (1971).
- [45] P. Rosmus, M. Grimm, R. Klein, B. Solouki, H. Bock, unveröffentlicht.
- [46] H. Bock, B. Solouki, J. Wittmann, H.-J. Arpe, Angew. Chem. 90, 986 (1978); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 17, 933 (1978).
- [47] Vgl. zusätzlich zu dem Review in [3] mit 173 Literaturzitaten (!) auch J. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 15, 45 (1979), zit. Lit.
- [48] Vgl. z. B. A. Houle, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 100, 3290 (1978), zit. Lit.
- [49] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, G. Maier, Angew. Chem. 92, 56 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 51 (1980).
- [50] Als letzjähriges Zusammenfassung sei hervorgehoben: R. F. C. Brown: Pyrolytic Methods in Organic Chemistry, Academic Press, New York 1980. Apparative Details siehe Kapitel 2, S. 21–43; vgl. [51].
- [51] Methoden zur Blitzthermolyse im Vakuum werden zusammengefaßt von G. Seybold, Angew. Chem. 89, 377 (1977); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 16, 365 (1977).
- [52] Vgl. auch die detaillierten Anleitungen für Gasreaktionen in Praktikumsbüchern wie G. Brauer: Präparative anorganische Chemie, Bd. 1–3. 3. Aufl., Thieme, Stuttgart 1979–1981; L. Kolditz: Anorganikum. 8. Aufl., VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin 1978.
- [53] H. Bock, B. Solouki, P. Rosmus, R. Steudel, Angew. Chem. 85, 987 (1973); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 12, 933 (1973).
- [54] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, H.-W. Roesky, unveröffentlicht. Erzeugung von $(\text{H}_3\text{C})_2\text{N}-\text{N}=\text{S}$ siehe K. Emmert, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1980.
- [55] H. Bock, W. Enßlin, F. Fehér, R. Freund, J. Am. Chem. Soc. 98, 668 (1976).
- [56] H. Bock, H. Müller, unveröffentlicht; H. Müller, Dissertation, Universität Frankfurt 1980. PE-Spektrum von P_2 siehe D. K. Bulgin, J. M. Dyke, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 72, 2225 (1976); vgl. A. W. Poits, K. G. Glenn, W. C. Price, Faraday Discuss. Chem. Soc. 54, 65 (1972). Thermodynamische Daten: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie. 8. Aufl., Phosphor, Teil B, Verlag Chemie, Weinheim 1964.
- [57] H. Bock, S. Aygen, R. Dammel, noch unveröffentlicht.
- [58] H. Bock, R. A. Bowling, B. Solouki, T. J. Barton, G. T. Burns, J. Am. Chem. Soc. 102, 429 (1980).
- [59] B. Solouki, P. Rosmus, H. Bock, Angew. Chem. 88, 381 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 384 (1976).
- [60] M. F. Lappert, J. B. Pedley, G. J. Sharp, N. P. C. Westwood, J. Electr. Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 237 (1974).
- [61] T. Yamakazi, K. Kimura, Chem. Phys. Lett. 43, 502 (1976); vgl. T. H. Gan, J. Peel, G. D. Willett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II 73, 1472 (1977); D. L. Ames, W. H. Turner, Proc. R. Soc. London A 348, 175 (1976).
- [62] R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 91, 737 (1979); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 18, 692 (1977).
- [63] T. H. Gan, J. B. Peel, G. D. Willett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 73, 965 (1977).
- [64] H. Bock, A. Tabatabai, unveröffentlicht; A. Tabatabai, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1976.
- [65] H. Bock, J. Wittmann, unveröffentlicht; J. Wittmann, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1977.
- [66] Vinylazid-Erzeugung nach R. H. Wiley, J. Moffat, J. Org. Chem. 22, 995 (1957); vgl. die Übersicht von G. L'abbé, Angew. Chem. 87, 831 (1975); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 14, 775 (1975), zit. Lit.; Mikrowellen-Struktur: R. Ford, J. Am. Chem. Soc. 99, 2389 (1977).
- [67] H. Bock, S. Aygen, unveröffentlicht; vgl. S. Aygen, Dissertation, Universität Frankfurt 1981.
- [68] J. B. Peel, G. D. Willett, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 71, 1799 (1975). Die beobachteten höheren Zersetzungstemperaturen von 1230 und 1540 K lassen sich gegenüber [26] u. a. auf größeren Druck und andersartige Ofenanordnung zurückführen.
- [69] T. König, M. Smith, W. Snell, J. Am. Chem. Soc. 99, 6663 (1977); V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, H. Vermeer, Z. Naturforsch. A 33, 383 (1978).
- [70] D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett. 30, 26 (1975); J. Chem. Phys. 64, 4719 (1976).
- [71] V. Eck, A. Schweig, H. Vermeer, Tetrahedron Lett. 1978, 2433.
- [72] R. Schulz, A. Schweig, Tetrahedron Lett. 1979, 59.
- [73] H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, unveröffentlicht; vgl. S. Mohmand, Dissertation, Universität Frankfurt 1981.
- [74] T. König, T. Balle, W. Snell, J. Am. Chem. Soc. 97, 662 (1975); T. König, W. Snell, J. C. Chang, Tetrahedron Lett. 1976, 4569.
- [75] J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, M. Winter, Phys. Scr. 16, 197 (1977).
- [76] R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 52 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 69 (1981); vgl. auch [72].
- [77] D. C. Frost, W. P. C. Westwood, N. H. Werstink, L. Cabelkova-Taguchi, J. Warkenkin, Can. J. Chem. 55, 3677 (1977).
- [78] A. Hotzel, R. Neidlein, R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem. 92, 751 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 739 (1981).
- [79] F. A. Houle, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc. 101, 4067 (1979); vgl. auch Chem. Phys. Lett. 48, 457 (1977).
- [80] W. Schäfer, A. Schweig, Z. Naturforsch. A 30, 1785 (1975).
- [81] S. Mohmand, T. Hirabayashi, H. Bock, Chem. Ber. 114, (1981), im Druck.
- [82] E. Block, H. Bock, S. Mohmand, P. Rosmus, B. Solouki, Angew. Chem. 88, 380 (1976); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 15, 383 (1976).
- [83] V. Eck, G. Lauer, A. Schweig, W. Thiel, H. Vermeer, Z. Naturforsch. A 33, 383 (1978).
- [84] E. Block, E. R. Corey, R. E. Penn, T. L. Renken, L. K. Revelle, P. F. Sherrin, H. Bock, T. Hirabayashi, S. Mohmand, B. Solouki, J. Am. Chem. Soc., im Druck; sowie auch H. Zacharias, Diplomarbeit, Universität Frankfurt 1976.
- [85] Vgl. z. B. die Tabellen thermodynamischer Größen im „Handbook of Chemistry and Physics“, CRS Press, Cleveland/Ohio, die für derartige Abschätzungen meist ausreichen.
- [86] N. Jonathan, A. Morris, D. J. Smith, K. J. Ross, Chem. Phys. Lett. 7, 497 (1970); J. Chem. Phys. 53, 3758 (1970); 54, 4954 (1971).
- [87] D. K. Bulgin, J. M. Dyke, N. K. Fayad, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 75, 456 (1979).
- [88] J. M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, M. J. Winter, Mol. Phys. 39, 629 (1980).
- [89] E. A. Colbourn, J. M. Dyke, N. K. Fayad, A. Morris, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 14, 443 (1978).
- [90] P. F. Zittel, G. B. Ellison, S. V. O'Neil, E. Herbst, W. C. Lineberger, W. P. Reinhardt, J. Am. Chem. Soc. 98, 3731 (1976).
- [91] J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70, 1828 (1974). Das PE-Spektrum von O_3 wurde unabhängig veröffentlicht von D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett. 24, 149 (1973).
- [92] Vgl. auch J. A. R. Samson, V. E. Petrosky, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom. 3, 461 (1974); Phys. Rev. A 9, 2449 (1974); P. M. Dehmer, J. Berkowitz, W. A. Chupka, J. Chem. Phys. 59, 5777 (1973).
- [93] Für PE-Spektren von Metallatomen vgl. z. B. für Ba: B. Brehm, K. Höfer, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. 17, 371 (1975); für Zn/Cd: T. E. H. Walker, J. Berkowitz, J. L. Dehmer, J. T. Waber, Phys. Rev. Lett. 11, 678 (1973).
- [94] N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, K. J. Ross, D. J. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 70, 1810 (1974).
- [95] J. Berkowitz, J. Chem. Phys. 62, 4674 (1975); J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 71, 1026 (1975); für Se₂

- und Te_2 vgl. insbesondere *D. G. Streets, J. Berkowitz, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 9, 269 (1976).
- [96] *P. M. Dehmer, J. L. Dehmer, J. Chem. Phys.* 67, 1774 (1977); 69, 125 (1978).
- [97] Vgl. *N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, K. J. Ross, D. J. Smith, Faraday Discuss. Chem. Soc.* 54, 48 (1972); *G. H. King, H. W. Kroto, R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett.* 13, 457 (1972); *D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, ibid.* 17, 153 (1972).
- [98] *E. A. Colbourn, J. M. Dyke, A. Fackerell, A. Morris, I. R. Trickler, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,* 74, 2278 (1978).
- [99] *M. Wu, T. P. Fehlner, J. Am. Chem. Soc.* 98, 7578 (1976).
- [100] *M. Wu, T. P. Fehlner, Chem. Phys. Lett.* 36, 114 (1975); *D. K. Bulgin, J. M. Dyke, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,* 72, 983 (1976).
- [101] *J. M. Dyke, A. Morris, I. R. Trickler, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,* 72, 147 (1976).
- [102] *J. M. Dyke, L. Golob, N. Jonathan, A. Morris, M. Okuda, D. J. Smith, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,* 70, 1818 (1974), zit. Lit.
- [103] *A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell, Faraday Discuss. Chem. Soc.* 54, 56 (1972), für NF_2 auch *J. Chem. Phys.* 54, 1872 (1971).
- [104] *T. P. Fehlner, D. W. Turner, Inorg. Chem.* 13, 754 (1974); *N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett.* 25, 558 (1974).
- [105] *A. B. Cornford, D. C. Frost, F. G. Herring, C. A. McDowell, J. Chem. Phys.* 55, 2820 (1971).
- [106] *D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett.* 22, 243 (1973).
- [107] *D. M. DeLeeuw, R. Mooyman, C. A. de Lange, Chem. Phys.* 34, 287 (1978).
- [108] *H. W. Kroto, R. J. Suffolk, N. P. C. Westwood, Chem. Phys. Lett.* 22, 495 (1973); *T. P. Fehlner, D. W. Turner, J. Am. Chem. Soc.* 95, 7175 (1973).
- [109] *C. Kirby, H. W. Kroto, N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc.* 100, 3760 (1978).
- [110] *D. C. Frost, S. T. Lee, C. A. McDowell, Chem. Phys. Lett.* 23, 472 (1973).
- [111] *H. W. Kroto, J. F. Nixon, N. P. C. Simmons, N. P. C. Westwood, J. Am. Chem. Soc.* 100, 446 (1978).
- [112] *J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,* 72, 1385 (1976), zit. Lit.
- [113] *H. W. Kroto, R. J. Suffolk, Chem. Phys. Lett.* 15, 545 (1972); *H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk, A. Vodden, ibid.* 29, 265 (1974).
- [114] *D. C. Frost, M. R. LeGeyt, N. L. Paddock, N. P. C. Westwood, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1977, 217.
- [115] Erzeugung und Strukturbestimmung von Selenoketen: *A. Holm, C. Berg, C. Bjerre, B. Bak, H. Svanholt, J. Chem. Soc. Chem. Commun.* 1979, 99, zit. Lit.
- [116] *F. A. Houle, J. L. Beauchamp, J. Am. Chem. Soc.* 100, 3290 (1978).
- [117] *J. Dyke, N. Jonathan, E. Lee, A. Morris, M. Winter, Phys. Scr.* 16, 197 (1977).
- [118] *T. Koenig, J. C. Chong, J. Am. Chem. Soc.* 100, 2240 (1978).
- [119] *M. J. S. Dewar, D. E. David, J. Am. Chem. Soc.* 102, 7389 (1980).
- [120] *T. Koenig, R. Wielesek, W. Snell, T. Balk, J. Am. Chem. Soc.* 97, 3225 (1975).
- [121] *T. Koenig, D. Imre, J. A. Hoobler, J. Am. Chem. Soc.* 101, 6447 (1979).
- [122] *D. C. Frost, B. McDonald, C. A. McDowell, N. P. C. Westwood, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 13, 379 (1978).
- [123] *R. K. Thomas, Proc. R. Soc. London A* 331, 249 (1972).
- [124] *V. Eck, A. Schweig, H. Vermeer, Tetrahedron Lett.* 1978, 2433.
- [125] *H. W. Kroto, B. M. Landsberg, R. J. Suffolk, A. Vodden, Chem. Phys. Lett.* 29, 265 (1974).
- [126] Vgl. z. B. *R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem.* 92, 751, 752 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 739, 740 (1981).
- [127] Vgl. z. B. *R. Schulz, A. Schweig, Angew. Chem.* 92, 52 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 69 (1981).
- [128] *J. M. Dyke, N. Jonathan, A. Morris, T. J. Sears, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II,* 72, 597 (1976).
- [129] *T. J. Barton, G. T. Burns, J. Am. Chem. Soc.* 100, 5246 (1978).
- [130] *H. Bock, G. Maier, P. Rosmus, B. Roth, B. Solouki, unveröffentlicht.*
- [131] *G. Maier, G. Mihm, H. P. Reissenauer, Angew. Chem.* 92, 58 (1980); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 19, 52 (1980).
- [132] *C. Utsunomiya, T. Kobayashi, S. Nagakura, Chem. Phys. Lett.* 39, 245 (1976).
- [133] *F. Carnovale, M. K. Livett, J. B. Peel, J. Am. Chem. Soc.* 102, 569 (1980).
- [134] Vgl. z. B. *R. L. Grob: Modern Practice of Gas Chromatography.* Wiley, New York 1977.
- [135] Vgl. z. B. *G. Schomburg, F. Weeke, B. Weimann, E. Ziegler, Angew. Chem.* 84, 390 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 366 (1972), zit. Lit.
- [136] Vgl. z. B. *D. Henneberg, K. Casper, E. Ziegler, B. Weimann, Angew. Chem.* 84, 381 (1972); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 11, 357 (1972), zit. Lit.
- [137] Vgl. z. B. *W. D. Lehmann, H. R. Schulen, Angew. Chem.* 90, 233 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 221 (1978), zit. Lit.
- [138] Vgl. z. B. *W. J. Richter, H. Schwarz, Angew. Chem.* 90, 449 (1978); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 17, 424 (1978), zit. Lit.
- [139] Vgl. z. B. *S. D. Ross: Inorganic Infrared and Raman Spectra,* McGraw-Hill, London 1972.
- [140] Vgl. z. B. *A. E. Martin: Infrared Interferometric Spectrometers,* Elsevier, New York 1980.
- [141] Vgl. z. B. *A. M. Bradshaw, L. S. Cederbaum, W. Domcke, Struct. Bonding* 24, 133 (1975).
- [142] *D. Betteridge, A. D. Baker, P. Bye, S. K. Hassannudin, N. R. Kemp, M. Thompson, J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* 4, 163 (1974).

Struktur- und Bindungsverhältnisse in cyclischen Schwefel-Stickstoff-Verbindungen – Molekülorbitalbetrachtungen

Von Rolf Gleiter^[*]

Professor Edgar Heilbronner zum 60. Geburtstag gewidmet

Die molekularen Strukturen der monocyclischen Schwefel-Stickstoff-Ringe wie S_2N_2 , $\text{S}_3\text{N}^\ominus$, $\text{S}_4\text{N}_3^\oplus$ und $\text{S}_5\text{N}_5^\oplus$ können als Beispiele für elektronenreiche $(4n+2)\pi$ -Systeme betrachtet werden. Basierend auf einem achtgliedrigen Schwefel-Stickstoff-Ring mit zwölf π -Elektronen lassen sich die Strukturen von S_4N_4 , $\text{S}_4\text{N}_4^{2+}$, P_4S_4 , As_4S_4 und die der bicyclischen Verbindungen $\text{S}_4\text{N}_5^\oplus$, $\text{S}_4\text{N}_5^\ominus$ sowie S_5N_6 erklären.

1. Einleitung

Seit in den fünfziger Jahren durch Becke-Goehring et al.^[1] eine Renaissance der Schwefel-Stickstoff-Chemie initiiert wurde, konnten viele mono- und bicyclische Ringsysteme synthetisiert werden, die ausschließlich Schwefel und Stickstoff enthalten^[2]. Die Entdeckung der Festkörpereigenschaften

von $(\text{SN})_x$ und die Beobachtung, daß elektronenreiche Schwefel-Stickstoff-Verbindungen als Donoren in Charge-Transfer-Komplexen dienen können, haben erneut die Aufmerksamkeit auf diese Verbindungsklasse gelenkt. Für den Organiker, der zielgerichtete Synthesen gewohnt ist, erscheinen die Arbeitsvorschriften häufig seltsam und zufällig. Dies läßt sich anhand von Abbildung 1 ersehen, in der die wichtigsten Herstellungsverfahren für cyclische Schwefel-Stickstoff-Verbindungen ausgehend vom S_4N_4 schematisch gezeigt sind.

[*] Prof. Dr. R. Gleiter
Organisch-chemisches Institut der Universität
Im Neuenheimer Feld 270, D-6900 Heidelberg 1