

Die Bestimmung der Lichtintensität von Niederdruck-Quecksilberlampen bei 1849 Å*

Von H. D. BECKEY, W. GROTH, H. OKABE ** und H. J. ROMMEL

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforschg. 19 a, 1511—1513 [1964]; eingegangen am 22. September 1964)

Intensities at 1849 Å of various types of low pressure mercury lamps were measured. The values ranged from 10^{16} to $2 \cdot 10^{17}$ quanta/sec, depending on the type of lamp. The Lossing type lamp yielded an output of $8 \cdot 10^{16}$ quanta/sec in a 2 cc reaction volume, the largest output per unit volume tested.

The intensity of the line at 1849 Å relative to that at 2537 Å was measured with a Seya-Namioka grating monochromator. The line at 1849 Å was 10 to 15% of that at 2537 Å in an electric discharge lamp. In a microwave-operated lamp, the intensity of the former line was 5% of the latter.

Ethylene was used as an actinometer to measure the quantum yield at 1849 Å. The quantum yields of hydrogen and acetylene from ethylene were 0.8 ± 0.1 and 1.0 ± 0.1 , respectively.

Die Niederdruck-Quecksilberlampe erzeugt intensive Resonanzlinien bei 1849 und 2537 Å, von denen die letztere häufig zur Einleitung sensibilisierter photochemischer Reaktionen verwendet wurde. Die Intensität der 2537 Å-Linie ist in Abhängigkeit von Temperatur und Stromstärke der Entladung von HEIDT und BOYLES¹ gemessen worden. Über die Intensität der Linie bei 1849 Å scheinen bisher keine zuverlässigen Messungen vorzuliegen. Während sich nach NOYES und LEIGHTON² die Intensitäten der Resonanzwellenlängen bei 1849 und bei 2537 Å wie 3 zu 1 verhalten, geben HARRIS und WILLARD³ für das gleiche Verhältnis einen Wert von 0,45 zu 1 an.

Die vorliegende Arbeit berichtet über die Messung der Lichtintensität bei 1849 Å, die an Quecksilberlampen verschiedenen Typs vorgenommen wurde.

Auf Grund dieser Untersuchungen wurde eine Lichtquelle entwickelt, die es gestattet, eine zum Nachweis im Feldionisations-Massenspektrometer ausreichende Zahl von Radikalen zu erzeugen.

A. Bestimmung der Lichtintensität bei 1849 Å

Aktinometrische Messungen sind bei 1849 Å bisher nur sehr selten vorgenommen worden. MARTIN

und WILLARD⁴ haben bei dieser Wellenlänge Distickstoffmonoxyd als Aktinometer verwendet. Nach ZELIKOFF und ASCHENBRAND⁵ wird N₂O bei 1470 Å unter Bildung von Stickstoff mit einer Quantenausbeute von $\Phi_{N_2} = 1,4$ zersetzt. Dieser Wert wurde später von GROTH und SCHIERHOLZ⁶ bestätigt. Es wird angenommen, daß bei 1470 Å und 1849 Å der gleiche Reaktionsmechanismus vorliegt, so daß $\Phi_{N_2} = 1,4$ auch für die Hg-Resonanzlinie vorausgesetzt werden kann⁷. Ebenso wie das N₂O absorbiert auch Äthylen nur die kürzere der beiden Quecksilberlängen⁸.

Die Photolyse des Äthylens bei 1849 Å wurde im Druckbereich von 70 bis 100 Torr untersucht. Die Menge des photochemisch entstandenen Wasserstoffs ließ sich durch Druckmessung bestimmen, nachdem die übrigen Gase bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs auskondensiert worden waren. Die Ausbeute an Azetylen wurde gaschromatographisch gemessen. Als Aktinometer diente N₂O.

Die bei einer Bestrahlungsdauer von 10 Min. gefundenen Meßergebnisse sind in Tab. I zusammengefaßt. Für die Quantenausbeute der C₂H₂-Bildung ergab sich ein Mittelwert von $\Phi_{C_2H_2} = 1,0 \pm 0,1$. Das Verhältnis der C₂H₂- zur H₂-Ausbeute betrug $1,2 \pm 0,1$.

⁴ R. M. MARTIN u. J. E. WILLARD, J. Chem. Phys. **40**, 2999 [1964].

⁵ M. ZELIKOFF u. L. M. ASCHENBRAND, J. Chem. Phys. **22**, 1680 [1954].

⁶ W. GROTH u. H. SCHIERHOLZ, Planetary Space Sci. **1**, 333 [1959].

⁷ M. ZELIKOFF u. L. M. ASCHENBRAND, J. Chem. Phys. **22**, 1685 [1954].

⁸ M. ZELIKOFF u. K. WATANABE, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 756 [1953].

* Für die Unterstützung dieser Arbeit sind wir der Deutschen Forschungsgemeinschaft zu Dank verpflichtet.

** Derzeitige Adresse: National Bureau of Standards, Washington, D.C. 20234.

¹ L. J. HEIDT u. H. B. BOYLES, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 5728 [1951].

² W. A. NOYES JR. u. P. A. LEIGHTON, The Photochemistry of Gases, Reinhold Publishing Comp., New York 1941, S. 39.

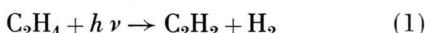
³ G. M. HARRIS u. J. E. WILLARD, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 4678 [1954].



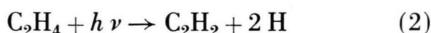
$P_{C_2H_4}$ (Torr)	I (10^{15} Qu./sec)	$Z_{C_2H_2}$ (10^{18} Molek.)	Z_{H_2} (10^{18} Molek.)	$\Phi_{C_2H_2}$
75	7,2	4,5	3,4	1,05
71	5,0	2,9	2,5	0,97
91	5,9	3,6	3,0	1,00
100	5,7	3,7	3,1	1,08

Tab. 1.

Im Zusammenhang mit früheren Untersuchungen der C_2H_4 -Photolyse bei kürzeren Wellenlängen^{9, 10} ist demnach anzunehmen, daß das Äthylenmolekül bei 1849 Å im wesentlichen über den Primärprozeß



und zu einem geringeren Teil über



zerfällt. Äthylen lässt sich somit neben N_2O als Aktinometer für 1849 Å in experimentell bequemer Weise verwenden.

B. Intensitätsmessungen an verschiedenen Lampentypen

1. Lossing-Typ

Die in Abb. 1 dargestellte Lichtquelle entsprach in ihrem Aufbau im wesentlichen der von LOSSING und Mitarbeitern¹¹ angegebenen Quecksilberlampe. Sie bestand aus zwei mit Quecksilber gefüllten, wassergekühlten Elektroden und einem doppelwandigen Hohlzylinder, der durch vier Querwände so unterteilt war, daß die Entladung im Zickzack durch den Hohlzylinder geführt wurde. Dadurch ließ sich die Innenebene des Zylinders gleichmäßig ausleuchten. Die innere Wand des

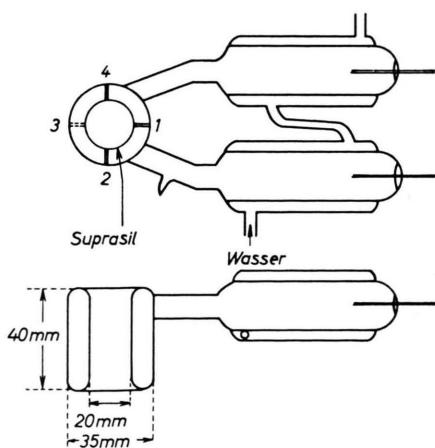


Abb. 1. Lichtquelle vom Lossing-Typ.

⁹ M. C. SAUER u. L. M. DORFMAN, J. Chem. Phys. **35**, 497 [1961].
¹⁰ H. OKABE u. J. R. McNESBY, J. Chem. Phys. **36**, 601 [1962].

Lampenkörpers war aus Suprasil, so daß die Strahlung bei 1849 Å emittiert werden konnte. Nachdem die Lampe durch Ausheizen sorgfältig entgast worden war, wurde sie mit Neon bis zu einem Druck von 1,5 Torr gefüllt. Über einen geeigneten Vorwiderstand war die Lichtquelle an einen 450 Volt-Gleichspannungsgenerator angeschlossen. Bei einer Betriebsspannung von 60 V betrug die Stromstärke 3 Amp. Unterhalb von 2 Amp. wurde die Entladung instabil. Eine Steigerung der Stromstärke von 2 auf 4 Amp. brachte nur eine geringe Erhöhung der Strahlungsleistung. Zur Bestimmung der Lichtintensität wurde ein Suprasilrohr von 8 mm Innendurchmesser in der Mitte des Lampenzylinders axial angeordnet und mit 200 Torr Äthylen gefüllt. Bei diesem Druck und einer Absorptionslänge von 0,8 cm wurde die 1849 Å-Strahlung fast vollständig absorbiert⁸. Um Intensitätsverluste durch Absorption in Luft zu vermeiden, wurde durch den Spalt zwischen Reaktionsrohr und Lampenkörper Stickstoff geblasen. Die Menge der bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht kondensierten Reaktionsprodukte, die zu 97% aus Wasserstoff bestand, wurde nach jeder Belichtung durch Druckmessung bestimmt. Aus den in Abb. 2 wiedergegebenen Ergebnissen geht hervor, daß die Bildung des Wasserstoffs mit wachsender Belichtungsdauer er-

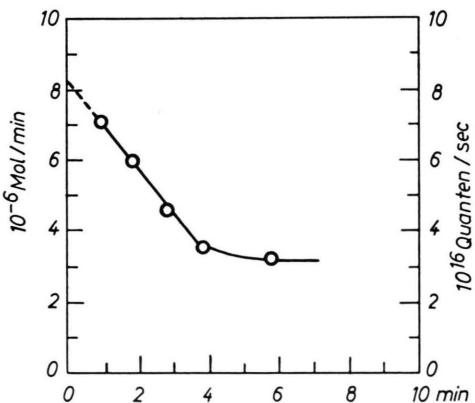


Abb. 2. Wasserstoffbildung in Abhängigkeit von der Belichtungsdauer.

heblich absinkt. Nachdem das Reaktionsrohr in Gegenwart von Luft ausgeheizt worden war, konnte der Anfangswert der Wasserstoffbildung wieder erreicht werden. Durch das Ausheizen wurden die auf der Wand des Reaktionsrohrs niedergeschlagenen Produkte beseitigt und die ursprüngliche Durchlässigkeit des Suprasils wieder hergestellt. Die Lichtintensität der Lampe wurde deshalb aus dem auf die Belichtungsdauer $t=0$ extrapolierten Wert der Wasserstoffbildung berechnet. Es ergab sich eine Intensität von $8 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec, bezogen auf 2 cm^3 des Reaktionsrohrs.

Im Vergleich hierzu erhielten LOSSING und Mitarbeiter¹¹ eine Intensität von über 10^{18} Quanten/sec bei 2537 Å.

¹¹ F. P. LOSSING, D. G. H. MARSDEN u. J. B. FARMER, Canad. J. Chem. **34**, 701 [1956].

2. Modifizierter Lossing-Typ

Abb. 3 zeigt eine modifizierte Form der Lossing-Lichtquelle. Die Entladung brennt zwischen zwei wassergekühlten Quecksilberelektroden in einem U-förmigen Suprasilrohr von 8 mm Innendurchmesser. Bei einer Betriebsspannung von 50 V betrug die Stromstärke 3 Amp. Die Lichtintensität wurde in der im vorhergehenden Abschnitt beschriebenen Weise aktinometrisch mit Äthylen bestimmt, wobei die Absorptionszelle das U-Rohr der Lampe eng umschloß.

In der Reaktionskammer von 30 cm³ Volumen wurde eine Intensität von $2 \cdot 10^{17}$ Quanten/sec absorbiert.

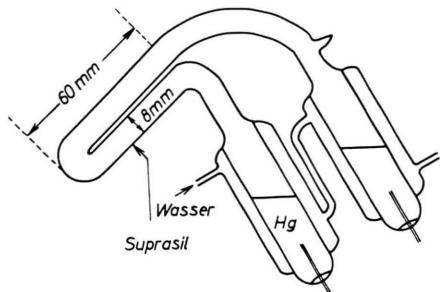


Abb. 3. Modifizierte Form der Lossing-Lichtquelle.

3. Wendel-Typ

Das Entladungsrohr dieser Lampe (8 mm Innendurchmesser) war zu einer Wendel mit dreieinhalf Windungen gebogen. Der innere Durchmesser der Wendel betrug 22 mm. An Stelle der gekühlten Quecksilberelektroden wurden ausgeheizte Nickelelektroden verwendet. Die Füllung der Lampe bestand aus 1,5 Torr Neon; ferner war ein Tropfen Quecksilber in die Lampe kondensiert worden. An den Elektroden lag eine Gleichspannung von 700 V bei einer Stromstärke von 200 mA. Das Absorptionsrohr zur Bestimmung der Lichtintensität war axial in der Mitte der Wendel angeordnet. Es wurde ein Wert von $1,3 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec gemessen, etwa 1/8 der Intensität, die sich mit der Lichtquelle des Lossing-Typs erreichen ließ.

4. Mikrowellenlampe

Diese Lampe bestand aus einem Pyrex-Glasrohr, das an seinem Ende mit einem LiF-Fenster versehen und mit 2 Torr Neon gefüllt war, dem ein Tropfen Quecksilber hinzugefügt wurde. Die Entladung wurde mit Hilfe eines R a t h e y o n - 2450 Hz-Mikrowellengenerators angeregt. Die Intensität dieser Lichtquelle betrug $1 \cdot 10^{16}$ Quanten/sec. Als Aktinometer dienten N₂O und C₂H₄.

C. Relative Intensität der Resonanzlinien bei 1849 und 2537 Å

Abb. 4 zeigt das Emissionsspektrum einer Quecksilberlampe mit Platinelektroden, an denen bei einem

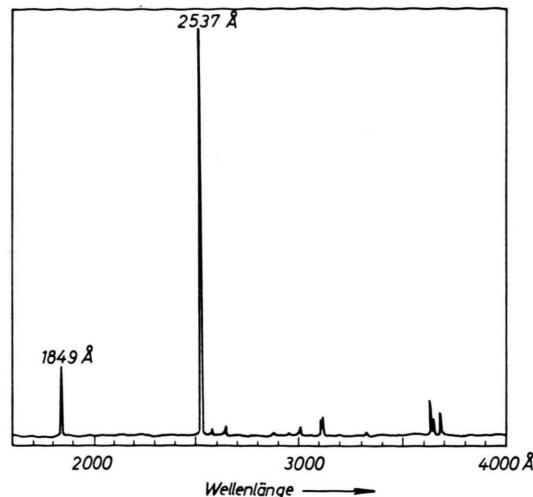


Abb. 4. Emissionsspektrum einer Quecksilberlampe.

Entladungsstrom von 20 mA eine Wechselspannung von 500 V lag. Diese Lichtquelle entsprach einer Niederdrucklampe vom Typ Hanovia Sc 2537. Das Spektrum wurde mit einem S e y a - N a m i o k a - Monochromator (50 cm Radius) aufgenommen¹². Als Detektor diente ein mit Natriumsalicylat sensibilisierter Photomultiplier. Das Gitter des Monochromators war für eine Wellenlänge von 1500 Å geblazed.

Die Intensität der 1849 Å-Linie betrug 10 bis 15% der Intensität bei 2537 Å und änderte sich innerhalb dieser Grenzen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen. Da das Reflexionsvermögen des Gitters bei beiden Wellenlängen etwa gleich groß ist, konnte auf eine Korrektur des Intensitätsverhältnisses verzichtet werden¹³.

Ein größerer Intensitätsunterschied ergab sich für die Mikrowellenentladung. Auf die Resonanzlinie bei 1849 Å entfällt eine etwa um den Faktor 20 geringere Intensität als auf die 2537 Å-Linie.

Vergleichbar große Intensitätsunterschiede wurden bei den Resonanzwellenlängen des Xenons gefunden. Mit Elektrodenlampen betrug die Intensität der Xe-Linie bei 1295 Å etwa 30% der Intensität der Resonanzlinie bei 1470 Å¹⁴, während bei Mikrowellenentladungen für die relative Intensität der kürzeren Wellenlänge ein Wert von nur 2 bis 3% gemessen wurde^{15, 16}.

¹² W. GROTH, Z. Phys. Chem. **37**, 307 [1937].

¹³ W. GROTH, W. PESSARA u. H. J. ROMMEL, Z. Phys. Chem. (Frankfurt) **32**, 192 [1962].

¹⁴ H. OKABE, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 478 [1964].