

# Institut für Physik der Kondensierten Materie der TU Braunschweig

Physikalisches Praktikum für Fortgeschrittene

## Dissoziation des Jodmoleküls, Reflexions- und Transmissionspektroskopie

### Literatur

- [1] W. Finkelburg, Einführung in die Atomphysik
- [2] G. Herzberg, Spektren zweiatomiger Moleküle
- [3] Demtröder, Experimentalphysik 3: Atome, Moleküle, Festkörper
- [4] Bransden and Joachain, Physics of Atoms and Molecules
- [5] Alonso, Finn: Fundamental University Physics. III Quantum and Statistical Physics
- [6] H. Sponer, Erg. d. exp. Nat. **6** 75 (1927) (siehe Anhang C)
- [7] T. Mayer-Kuckuk, Atomphysik, Teubner Verlag
- [8] Bergmann Schäfer, Band III: Optik
- [9] D. Meschede, Gerthsen Physik
- [10] P. R. Bevington, Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences, McGraw Hill, New York 1969 (vor allem Kap. 6)
- [11] S. Brandt, Datenanalyse, B.I. Wissenschaftsverlag, Mannheim 1981 (vor allem Kap. 12)

## 1. Versuchsziele

Es sollen Kenntnisse über Aufbau, Energieniveaus und Spektren zweiatomiger Moleküle am Beispiel optischer Absorptionsspektroskopie erworben werden. Des Weiteren soll durch qualitative und quantitative Reflexions- und Transmissionsmessungen das vorhandene Wissen aus den Versuchen des Anfängerpraktikums vertieft werden. Außerdem soll ein einfaches Programm in LabView realisiert werden, um einen Einblick in die Automatisierung von Messabläufen zu erhalten.

## 2. Grundlagen - Vorkenntnisse

Für die Durchführung des Versuches sind Vorkenntnisse zu folgenden Begriffen notwendig:

- Energieniveaus, diskrete und kontinuierliche Spektren
- Elektronen-, Schwingungs- und Rotationsanregung
- Dissoziationsvorgang, Dissoziationsenergie
- Termbezeichnungen
- Ramanspektroskopie
- Spektrometer, ihre Funktionsweise und Auflösung, Autokollimation
- Abbesche Zahl
- Intensitäten
- Franck-Condon-Prinzip
- Zwei - Teilchen - Problem zur Beschreibung zweiatomiger Moleküle
- Potentialansätze zur Beschreibung der Bindung
- klassischer und quantenmechanischer Oszillator
- Energiebilanz, Endprodukte
- Transmission, Reflexion, Reflektivität
- Reflexionsspektren von Metallen, Plasmafrequenz, Plasmakante
- Lambert-Beersches Gesetz
- Fresnelsche Formeln

## 3. Grundlagen

### 3.1. Molekülanregung

Moleküle haben die Möglichkeit, außer den elektronischen Anregungszuständen, die auch bei Atomen vorkommen, angeregte Schwingungs- und Rotationszustände einzunehmen. Der Grundzustand des  $I_2$  - Moleküls ist ein  $^1\Sigma_g$  - Zustand. Das  $I_2$  - Molekül kann auf optischem Wege durch Elektronen - Schwingungs - Anregung dissoziiert werden. Die Potentialkurve des angeregten Zustands  $^3\Pi_u$  liegt so über der des Grundzustands, dass nach dem Franck-Condon-Prinzip intensive Übergänge in der Nähe der Dissoziationsgrenze vom Schwingungsgrundzustand des elektronischen Grundzustands zu hoch angeregten Schwingungszuständen des elektronisch angeregten Zustands  $^3\Pi_u$  möglich sind. Die Übergänge lassen sich also bei Absorptionsmessungen leicht beobachten.

Die verwendete Messmethode beruht auf der Annahme, dass die Energiedifferenz der Schwingungszustände des angeregten elektronischen Zustands mit wachsender Schwingungsquantenzahl (und damit wachsender Übergangsfrequenz) zur Dissoziationsgrenze hin gegen Null konvergiert. Die diskreten Übergänge unterhalb des Kontinuums werden beobachtet und die Wellenlängendifferenzen als Funktion der Wellenlänge gegen Null extrapoliert.

Das Molekül dissoziiert bei dieser Anregungsweise in ein Atom im Grundzustand und eins im angeregten Zustand  $^3P_{3/2}$ . Die Anregungsenergie beträgt  $E_a = 0,937\text{eV}$ . Es gilt die Energiebilanz

$$h\nu = E_a + D \quad (1)$$

mit  $D =$  Dissoziationsenergie.

### 3.2. Transmission, Reflexion und Dissipation

Die Transmission ist eine Größe zur Beschreibung der Durchlässigkeit eines Mediums für Wellen. Die Reflexion behandelt den Anteil der Welle, der nicht ins Medium eindringt, sondern reflektiert wird. Des Weiteren kann ein Teil der Intensität im Medium dissipiert werden. Die verschiedenen Anteile werden durch die Intensitäten ausgedrückt und durch Transmissionsgrad  $T = \frac{I_T}{I_0}$ , Reflexionsgrad  $R = \frac{I_R}{I_0}$  und Dissipationsgrad  $D = \frac{I_D}{I_0}$  beschrieben. Da Intensität nicht „verloren gehen“ kann, gilt die Relation:

$$T + R + D = 1. \quad (2)$$

Für elektromagnetische Wellen, wie sie im Versuch verwendet werden, wird die Reflexion und Transmission an dielektrischen Grenzflächen durch die aus den Maxwell-Gleichungen folgenden, Fresnelschen Formeln beschrieben. Allgemein sind Reflexion und Transmission von mehreren Parametern, insbesondere aber der Wellenlänge, abhängig. Für die Dissipation kann es verschieden Ursachen, wie. z.B. Absorption oder Streuung geben, die wiederum von diversen Parametern abhängen können.

Bei der Reflexion spielt neben den Materialeigenschaften auch die Oberflächenbeschaffenheit eine wichtige Rolle. An Grenzflächen mit einer Rauheit, die größer als die

Wellenlänge ist, beobachtet man diffuse Reflexion, deren räumliche Intensitätsverteilung durch das Lambertsche Gesetz gemäß

$$I(\theta) \propto A \cos(\theta) \quad (3)$$

mit dem Winkel  $\theta$  zur Flächennormale der reflektierenden Fläche  $A$  beschrieben wird.

An Grenzflächen mit einer Rauheit unterhalb der Wellenlänge beobachtet man gerichtete Reflexion, d.h. ein einfallender Strahl wird gemäß dem Snelliusschen Reflexionsgesetz

$$\alpha_{Ein} = \alpha_{Aus} \quad (4)$$

mit den zur Flächennormale gemessenen Ein- und Ausfallswinkeln  $\alpha_{Ein}$  und  $\alpha_{Aus}$  reflektiert.

Die Dissipation folgt als Funktion der Materialdicke dem Lambert-Beerschen Gesetz

$$I(x) = I_0 \cdot e^{-\epsilon(\lambda)d} \quad (5)$$

mit dem wellenlängenabhängigen Absorptionskoeffizienten  $\epsilon(\lambda)$  und der Materialdicke  $d$ . Bei verdünnten Medien, wie z.B. gefärbten Materialien, lässt sich der Absorptionskoeffizient durch einen materialabhängigen Anteil  $\epsilon'(\lambda)$  und die Konzentration  $c$  ausdrücken. Es gilt dann:

$$\epsilon(\lambda) = c \cdot \epsilon'(\lambda). \quad (6)$$

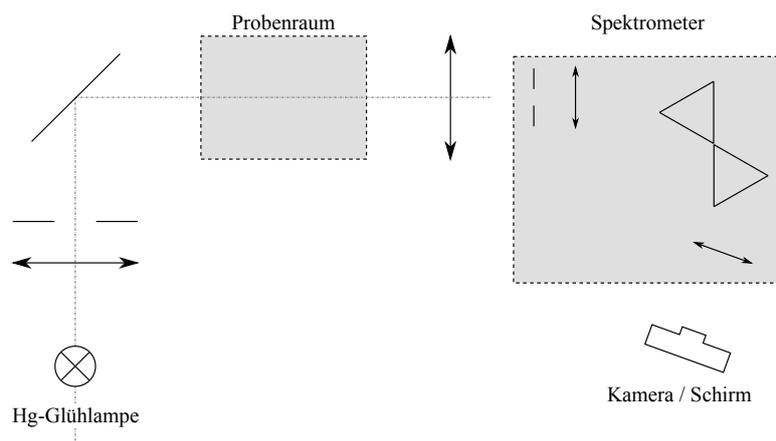
## 4. Versuchsaufbau

Der Versuchsaufbau besteht aus einer abgewinkelten optischen Bank zur Aufnahme der Lampen, Kollimatorlinsen, Blenden, Filter und verschiedener Küvetten für Jod und Flüssigkeiten, sowie einem Doppelprismenspektrometer mit einer Zeilenkamera (eindimensionales CCD-Array mit 2048 Kanälen). Die Zeilenkamera kann zur Aufnahme der Spektren mit einem Rechner ausgelesen werden. Eine schematische Skizze des Versuchsaufbaus ist in Abbildung 1 gezeigt.

## 5. Versuchsdurchführung

**Im allen Versuchsteilen kommen Spiegel zum Einsatz. Bei den meisten dieser Spiegel handelt es sich um Oberflächenspiegel, d.h. im Gegensatz zu Haushaltspiegeln ist die reflektierende Schicht auf der Vorderseite angebracht, um Einflüsse des Substrats auf die optischen Eigenschaften zu vermeiden. Diese Spiegel sind daher extrem empfindlich und verkratzen bei kleinsten Berührungen. Sie sind äußerst vorsichtig zu behandeln! Bei Verschmutzung oder Beschädigung ist unbedingt der Assistent zu informieren, eigene Reinigungsversuche sind in jedem Fall zu unterlassen!**

Abgesehen von den Reflexionsmessungen, bei denen verschiedene Spiegel untersucht werden sollen, sind die gekauften Referenzspiegel ( $20 \times 30\text{mm}^2$ , kleiner als die anderen) zu verwenden.



**Abb. 1:** Schematischer Aufbau des Experimentes. Im Probenraum können für die Absorptions- und Transmissionsmessungen verschiedene Küvetten und Farbfilter eingebaut werden.

Die verwendeten Gläser, Pipetten, Küvetten, etc. sind nach Versuchsende ggf. zu reinigen.

Folgende Punkte sind bei allen Messungen wichtig, um eine gute Qualität der Messdaten zu erreichen und so die Auswertung der z.T. sehr kleinen Unterschiede in den Spektren zu ermöglichen:

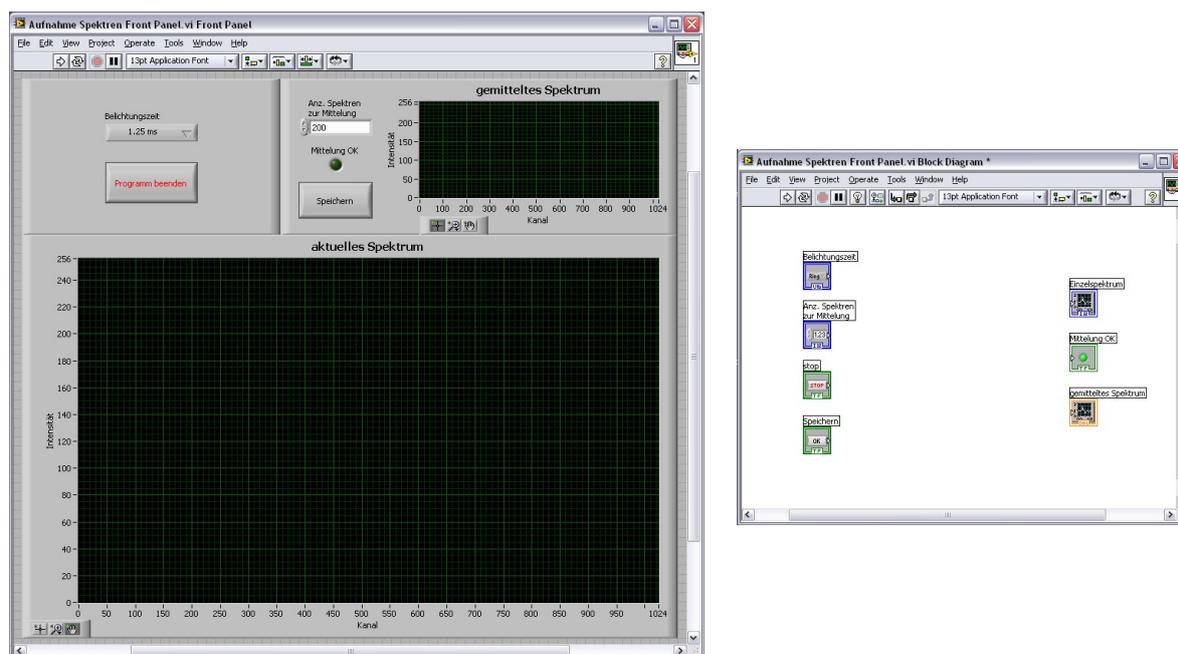
- Da die Kamera bei voller Auflösung (2048 Kanäle) stark verrauschte Intensitäten liefert sollte eine verringerte Auflösung von 1024 Kanälen benutzt werden.
- Da die Spektren digital aufgenommen werden und die Aufnahme sehr schnell erfolgt, sollten möglichst mehrere Spektren aufgenommen und gemittelt werden, um die Qualität der Ausgangsdaten zu erhöhen.
- Es sollte immer angestrebt werden, mit den höchsten gemessenen Intensitäten knapp unterhalb der maximal möglichen Intensität der Kamera zu bleiben, um ein gutes Signal-zu-Rausch-Verhältnis zu erzielen (Das Rauschen der Kamera ist in etwa konstant, das relative Rauschen nimmt also bei höherer Intensität ab).
- Falls ein merkliches Untergrundsignal (gemessene Intensität ohne auf den Eintrittsspalt fokussierte Lichtquelle) registriert wird, ist dieses zu korrigieren.

## 5.1. Aufbau eines Programms zur Bildaufnahme

Da heutzutage in vielen Laboren die Steuerung der Messungen und auch komplexer Messabläufe durch LabView erfolgt, soll zunächst ein Programm in LabView geschrieben werden, um die Daten der Kamera auszulesen, mehrere Spektren zu mitteln und ggf. auch eine Umrechnung der Kanalnummern der Kamera in Wellenlängen oder Energien zu automatisieren.

### 5.1.1. LabView-Grundlagen

Die Programme in LabView werden *Virtual Instruments* (\*.vi) genannt und bestehen aus zwei Teilen: Dem *Front Panel*, das alle Bedienelemente und Anzeigen (Knöpfe, Regler, Leuchtanzeigen, Diagramme, ...) enthält und dem *Block Diagram*, in dem die Ein- und Ausgabelemente wieder erscheinen und in dem der eigentliche Programmablauf festgelegt wird. Zwischen diesen Ansichten kann mit *Window* → *Show Block Diagram* bzw. → *Show Front Panel* gewechselt werden. Die beiden Ansichten für ein Programm sind in Abbildung 2 gezeigt.



**Abb. 2:** *Front Panel* und *Block Diagram* (mit den entsprechenden Anzeigen für die Bedienelemente des *Front Panels*) für ein Programm. Dieses Beispiel hat noch keine Funktion, da die Elemente im *Block Diagram* nicht verknüpft sind.

Zum Erstellen und Bearbeiten neuer Bedienelemente und Programmfunktionen gibt es verschiedene Paletten, die unter *View* → *Controls Palette*, → *Functions Palette* und → *Tools Palette* angezeigt werden können.

Die *Controls Palette* stellt die Elemente der Bedienoberfläche zur Verfügung und braucht für diesen Versuch normalerweise nicht benutzt zu werden, da ein fertiges *Front Panel* gestellt wird. Die *Functions Palette* stellt die Funktionen zur Datenverarbeitung im *Block Diagram* zur Verfügung. Die *Controls Palette* und *Functions Palette* können nur in der dazugehörigen *Front Panel*- bzw. *Block Diagram*-Ansicht benutzt werden.

Die *Tools Palette* steht immer zur Verfügung und ermöglicht das Bearbeiten des Programms. Die *Functions Palette* und die *Tools Palette* sind die beiden Paletten die im Versuch benutzt werden müssen. Sie sind in Abbildung 3 gezeigt.

Von der *Functions Palette* werden für diesen Versuchsteil Elemente aus folgenden Kategorien gebraucht:

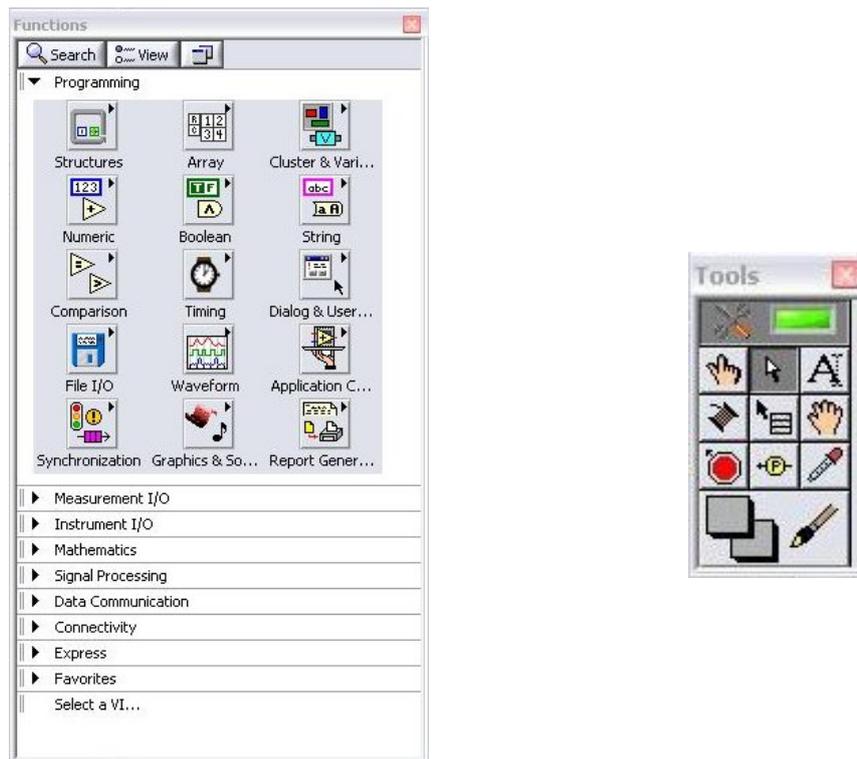


Abb. 3: Ansichten der *Functions Palette* und der *Tools Palette*

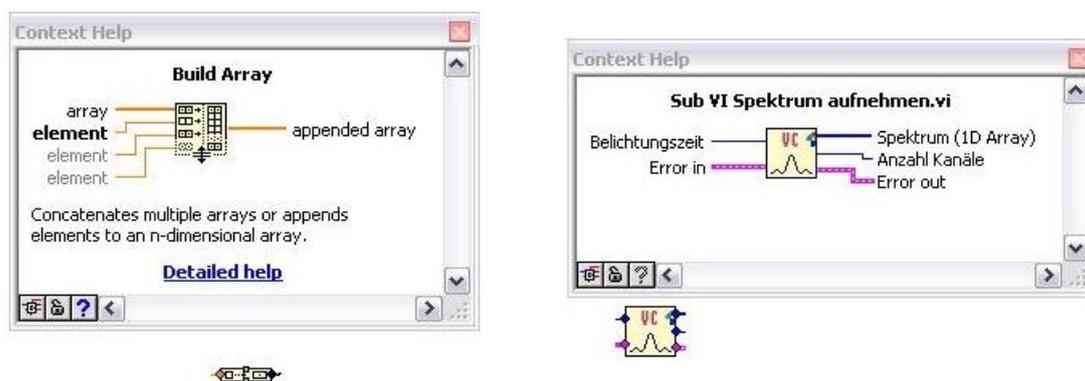
- *Programming* → *Structures*
- *Programming* → *Array*
- *Programming* → *Numeric*
- *Programming* → *Boolean*
- *Programming* → *Comparison*
- *Select a VI...*

Es ist selbst zu herauszufinden und zu entscheiden, welche Funktionen benötigt werden. Aus der *Tools Palette* (siehe Abbildung 3, rechts) ist es ggf. notwendig folgende Werkzeuge zu benutzen:

- *Automatic Tool Selection* (oberster Button) zum automatischen Auswählen des passenden Werkzeuges. Die automatische Auswahl funktioniert normalerweise gut und muss nur selten manuell korrigiert werden.
- *Operate Value* (Hand-Symbol, 2. Zeile, links) zum Bearbeiten von Kontrollelementen des *Front Panels* während das Programm noch nicht ausgeführt wird.
- *Position/Size/Select* (Pfeil, 2. Zeile, mittig) zum Verschieben oder Skalieren von Objekten.

- *Edit Text* (großes A, 2. Zeile, rechts) zum Bearbeiten von Kontrollelementnamen und -einträgen und zum Schreiben von beliebigem Text (z.B. für Anmerkungen) auf *Front Panel* und *Block Diagram*.
- *Connect Wire* (Drahttrommel, 3. Zeile, links) zum Verbinden von Elementen im *Block Diagram*.
- *Probe Data* (gelb umrandetes P vor Pfeil, 4. Zeile, mittig) um im *Block Diagram* Drähte zu markieren, deren Wert dann während der Programmausführung angezeigt wird. Dieses Tool dient vor allem zur Fehlersuche und zur Kontrolle der gewünschten Programmfunktionen.

Um herauszukriegen, welche Elemente wie verbunden werden können oder müssen und ggf. eine kurze Beschreibung mit Link auf weiterführende Details zu erhalten, steht eine gut funktionierende Kontexthilfe zur Verfügung, die über *Help* → *Show Context Help* oder *Strg + H* eingeblendet werden kann. Diese zeigt je nach Position des Mauszeigers eine Hilfe zum entsprechenden Element. Eingangsvariablen der Funktionen oder Unterprogramme werden auf der linken Seite, Ausgaben auf der rechten Seite dargestellt. Beispiele hierfür sind in Abbildung 4 gezeigt.



**Abb. 4:** Beispiele für Funktionen im Blockdiagramm mit Kontexthilfe. Links: Für eine originale LabView-Funktion mit kurzer Beschreibung und Link zu weitergehenden Informationen der regulären Hilfe. Rechts: Für ein Unterprogramm mit Benennung der Kontaktmöglichkeiten aber ohne weitere Hilfe. Eingangsgrößen des Unterprogramms im rechten Bild sind *Belichtungszeit* und *Error in*, Ausgaben sind *Spektrum (1D Array)*, *Anzahl Kanäle* und *Error Out*.

Außerdem ist es manchmal sinnvoll per Rechtsklick auf Drähte die Funktion *Clean Up Wire* zu benutzen, um die Drähte übersichtlicher zu verlegen oder per Rechtsklick auf Eingangsgrößen von Funktionen durch *Create* → *Constant* Konstanten, z.B. zur Initialisierung, anzulegen.

### 5.1.2. Erstellen und Testen des Programms

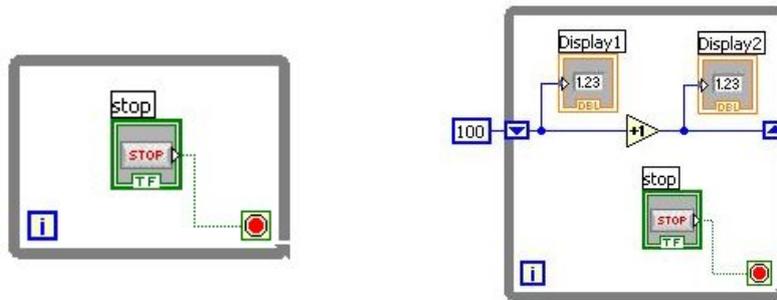
Da das Programm, das nun entwickelt werden soll, später für alle Messungen verwendet wird, sollte man sich vorher klar machen, welche wesentlichen Funktionen erfüllt werden müssen. Das sind für ein für diesen Versuch geeignetes Programm folgende Punkte:

- Kontinuierliche Anzeige des Spektrums.
- Aufnahme eines einzelnen Spektrums.
- Speichern und Mitteln mehrerer Spektren (Erstellen einer Matrix (2D-Array) mit einer Dimension für die Kamerakanäle und einer für die aufeinanderfolgenden Spektren).
- Einstellung von Belichtungszeit und Anzahl der Spektren zur Mittelung und ggf. löschen oder verwerfen alter Daten falls die Belichtungszeit geändert wird.
- Kontrolle und Anzeige, ob die Mittelung abgeschlossen und in Ordnung ist.
- Speichern der gemittelten Daten.

Als Vereinfachung steht bereits ein *Front Panel* ohne Funktionalität (Aufnahme Spektren *Front Panel.vi*) auf dem Desktop zur Verfügung. Öffnen sie die Datei und Speichern Sie sie unter anderem Namen ab. Da das gesamte Programm relativ viele Aufgaben erfüllen soll, sind bereits einige komplexere Funktionen in Unterprogramme ausgelagert, die verwendet werden können. Auf dem Desktop stehen selbsterklärende Unterprogramme zur Verfügung, die über *Functions Palette* → *Select a VI...* eingebunden werden können:

- Sub VI 2D Array Count Lines.vi
- Sub VI 2D Array mitteln.vi
- Sub VI 2D Array optional delete 1st line.vi
- Sub VI 2D Array optional reinitialise.vi
- Sub VI Array (Spektrum) speichern.vi
- Sub VI Spektrum aufnehmen.vi
- VideoComClose.vi
- VideoComInit.vi

Zur Einführung und Veranschaulichung sind in Abbildung 5 zwei einfache Programme gezeigt. Das linke Programm enthält einen *While Loop* (grauer Rahmen) und einen Stop-Button. Die Ausführung eines Programms beginnt immer bei der ersten Funktion, die eine Ausgabe hat oder bei alleinstehenden Elementen ohne Ausgabe und fährt dann entlang der Drähte fort. Das erste Element wäre in Abb. 5 also der *While Loop*. Dieser *While Loop* wird so lange wiederholt, bis die Abbruchbedingung (Drücken der Stop-Taste) erfüllt wird. Da danach keine weiteren Elemente kommen, ist das Programm damit beendet. Das Programm hat also keine Funktion, außer der, dass die Schleife solange ausgeführt wird, bis der Stop-Button gedrückt wird. Auf diese Weise kann z.B. ein kontinuierlicher Lauf eines Programmes realisiert werden, wenn weitere Funktionen innerhalb der Schleife stehen.



**Abb. 5:** Beispiele für Blockdiagramme einfacher Programme. Links: Ein Programm, das eine Schleife ohne Funktion ausführt, bis der Stop-Button gedrückt wird. Rechts: Ein Programm, das einen Übergabewert an die Schleife enthält, diesen Wert bei jedem Schleifendurchlauf um 1 erhöht und bei jedem Durchlauf den alten und den neuen Wert anzeigt.

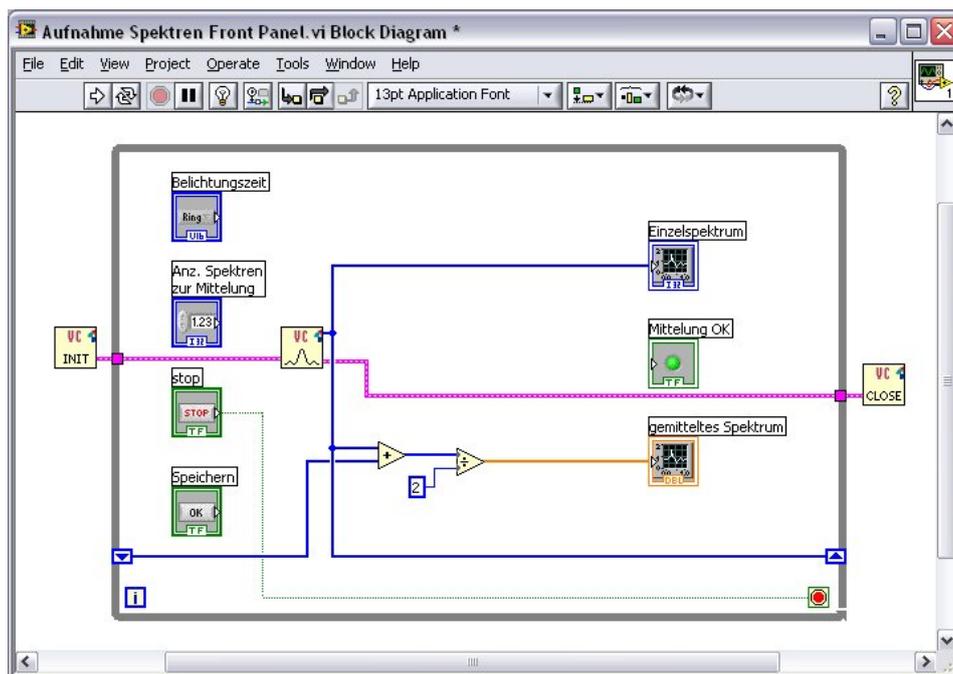
Das rechte Programm in Abbildung 5 ist erweitert und komplexer und zeigt, wie wesentliche Teile des Programms zur Aufnahme der Spektren realisiert werden können. Das gezeigte Programm enthält den *While Loop* mit Abbruchmöglichkeit wie im linken Programm, allerdings enthält das Programm zusätzlich ein *Shift Register* (Kasten mit Pfeil hoch/runter am Rand des *While Loops*), das über einen Rechtsklick auf den Rand der Schleife mit *Add Shift Register* hinzugefügt werden kann. Ein solches Register kann am Ende der Schleife mit Daten gefüllt werden (rechtes Terminal), die dann am Anfang des nächsten Schleifendurchlaufs weiterverwendet werden können (linkes Terminal). Das Register kann zusätzlich vor dem ersten Ausführen der Schleife mit einem Wert initialisiert werden (hier 100). Genau so wäre es möglich, nach dem letzten Schleifendurchlauf den letzten Wert außerhalb der Schleife weiter zu verwenden. Ein solches Register kann z.B. genutzt werden, um vorherige Spektren zu speichern oder zu kontrollieren, ob Parameter wie die Belichtungszeit zwischen zwei Schleifendurchläufen geändert wurden.

Beim Starten des Programms wäre jetzt das erste Element die Konstante mit dem Wert 100. Dieser Wert wird an das *Shift Register* des *While Loops* weitergegeben. Erst danach wird die Schleife das erste Mal entlang des Drahtes in folgender Reihenfolge ausgeführt: *Display1* zeigt 100 und gleichzeitig wird der Wert auf 101 erhöht. Danach zeigt *Display2* 101 und wiederum gleichzeitig wird der Wert 101 in das *Shift Register* geschrieben. Danach fängt die Schleife wieder von links an, allerdings diesmal mit dem Startwert 101 im *Shift Register*. Das gezeigte Programm hat also zwei Anzeigen, *Display1* und *Display2*, die beim ersten Durchlauf der Schleife 100 und 101 anzeigen, beim zweiten 101 und 102 usw. bis das Programm beendet wird.

Falls nur ein einzelner Wert übergeben werden muss, z.B. nach dem Initialisieren der Kamera vor Ausführen der Schleife oder zum Schließen der Kamera nach Ausführen der Schleife, kann auch ein einfacher Draht über die Begrenzung der Schleife gezogen werden, dabei entsteht am Rand der Schleife ein Terminal an dem der Draht außerhalb der Schleife verbunden wird. An diesem steht dann aber in jedem Schleifendurchlauf der gleiche Wert zur Verfügung. Je nach konkreter Realisierung des Programms und der dazu verwendeten Schleifen und Strukturen kann es ggf. notwendig sein mit einem Rechtsklick auf das Terminal Sonderfunktionen wie die Indizierung beim *For Loop* zu

deaktivieren.

Als letzte Hilfestellung ist in Abbildung 6 ein Programm gezeigt, das die Kamera initialisiert, so lange Spektren aufnimmt, bis der Button zum Beenden des Programms gedrückt wird und die Kamera danach ordnungsgemäß beendet. Nebenbei werden das aktuelle und das letzte Spektrum gemittelt. Die genaue Funktion der einzelnen Elemente sollte mit den vorangestellten Erklärungen verständlich sein und wird daher nicht weiter erläutert. Eine Besonderheit ist allerdings der Ausgang *Error Out* der Kamerainitialisierung. Dieser muss zu den Unterprogrammen zur Aufnahme der Spektren und zum Beenden der Kamera verbunden werden, da darin auch die Information enthalten ist, an welchem Anschluss des Rechners die Kamera installiert ist.



**Abb. 6:** Einfaches Programm zur Initialisierung der Kamera, Aufnahme einzelner Spektren, Mittelung des aktuellen und des letzten Spektrums und zur korrekten Beendigung der Kameraaufnahme.

Mit diesen Informationen und Hilfestellungen sollte es Ihnen möglich sein, ein geeignetes Programm für die folgenden Versuchsteile zu entwickeln. Falls noch Fragen bestehen, leistet der Betreuer des Versuches Hilfestellung.

Wenn Sie die ersten Teile des Programms implementiert haben, kann das Programm über die Kontrollelemente oben links (vgl. Abbildung 7) gestartet werden. Der einfache Pfeil führt das Programm einmal aus und ist der normale Start-Button. **Der Stop-Button sollte nach Möglichkeit nicht benutzt werden**, da er das Programm sofort abbricht und z.B. die Kamera nicht ordnungsgemäß beendet, was beim nächsten Programmstart zu Problemen führen kann. Falls das Programm aber nicht mehr auf Eingaben reagiert oder eine Abbruchmöglichkeit vergessen wurde, kann so das Programm immer noch beendet werden. Falls im Blockdiagramm gravierende Fehler, die eine Ausführung verhindern, enthalten sind, erscheint ein gebrochener Startpfeil (Abbil-

dung 7, Mitte), der bei Anklicken anzeigt, welche Fehler vorliegen. Falls das Programm zwar gestartet werden kann, aber nicht erwartungsgemäß arbeitet, versuchen Sie mit dem *Probe Data*-Tool herauszufinden, an welcher Stelle im Blockdiagramm das Problem auftritt.



**Abb. 7:** Kontrollelemente zum Ausführen des Programms. Links: Bevor das Programm gestartet wird; Mitte: Bei Fehlern im Programm die eine Ausführung verhindern; Rechts: Während das Programm läuft.

Die Entwicklung des Programms sollte nicht länger als 3h dauern. Falls das doch der Fall ist, oder absehbar wird, dass die Zeit nicht reicht, informieren Sie den Betreuer. Wenn die notwendige Funktionalität vorliegt, kann das Programm auch nach Belieben um weitere Funktionen ergänzt werden.

Ein Screenshot des Blockdiagramms (und bei Veränderungen am Frontpanel auch des Frontpanels) kann über die Druck-Taste der Tastatur gemacht und mit Start → Programme → Zubehör → Paint → Bearbeiten → Einfügen → Datei → Speichern unter ... gespeichert werden. Dieses Bild gehört ins Protokoll!

## 5.2. Kalibrierung des Spektrometers

Vor der eigentlichen Kalibrierung sollten alle optischen Komponenten möglichst präzise eingestellt werden, um später sinnvolle Ergebnisse zu erhalten. Dabei ist besonders auf folgende Punkte zu achten, die ggf. für spätere Versuchsteile angepasst werden müssen:

- Erzeugung von parallelem Licht durch Linse und Blende (Autokollimation!)
- Möglichst große Blende, allerdings ohne Bereiche neben dem Spiegel zu beleuchten
- ggf. angleichen verschiedener Spektralbereiche durch Filter oder Aufnahme verschiedener Spektralbereiche mit unterschiedlicher Belichtungszeit
- Abbildung auf Eingangsspalt des Spektrometers
- Spaltbreite des Spektrometers
- Fokussierung der Bildebene auf Schirm oder Kamera
- Belichtungszeit

Für die Kalibrierung wird die Hg-Lampe verwendet. Falls die Intensität der Hg-Lampe am Eintrittsspalt des Spektrometers zu niedrig ist, kann die Lampe auch auf den zweiten Teil der optischen Bank gestellt und über eine einfache Linse auf den Spalt abgebildet werden. Für die Grobeinstellung kann ein Schirm oder das bloße Auge verwendet werden. Um die optimale Auflösung und Intensität zu erreichen, kann von der Kamera

ein Live-“Bild“ angezeigt werden, während Eintrittsspalt, Fokusebene der Kamera, Belichtungszeit oder andere Parameter verändert werden. Es sollten möglichst hohe, scharfe Peaks zu erkennen sein, ohne dass Bereiche übersteuert sind (In bestimmten Fällen kann es sinnvoll sein, die Intensität zu erhöhen, so dass einige Bereiche übersteuert sind. Falls dieser Fall bei den Messungen auftritt, ist zu begründen, warum!). Zur Beurteilung des Bildes sind besonders nahe beieinanderliegende Spektrallinien geeignet.

Ist die Einstellung des Aufbaus optimiert, ist ein Spektrum (oder mehrere zur Reduzierung des Rauschens) zur Kalibrierung aufzunehmen. Aus diesem Spektrum sollen folgende Informationen herausgearbeitet werden:

1. Zuordnung der Peaks zu Wellenlängen (Literaturwerte sind zu suchen und anzugeben)
2. Umrechnungsformel der Kanäle der Kamera in Wellenlängen und Energien. Finden und fitten Sie eine geeignete Funktion. Wie groß ist der Fehler der Kalibrierung?
3. Auflösung des Spektrometers

Die Kalibrierung der CCD-Kamera ist nach jeder Änderung der Fokussierung zu wiederholen. Es ist also sinnvoll, bereits zu Anfang mehr Zeit auf das Finden der optimalen Einstellungen zu verwenden. Die Intensität kann später falls nötig erhöht werden, indem der Eintrittsspalt des Spektrometers vergrößert wird. Die Kalibrierung bleibt dadurch erhalten, die Auflösung wird jedoch verringert.

Für alle quantitativen Messungen sind die Fehler zu berechnen bzw. begründet abzuschätzen!

### 5.3. Jodabsorptionsspektren

**Achtung:**

- **Heizspannung nicht über 35V einstellen!**
- **vor Einschalten des Trafos Drehregler auf 0 stellen!**
- **Küvette erden!**
- **Küvette wird heiß!**
- Nach Änderungen der Heizspannung mindestens 10 Minuten abwarten, bis sich das neue thermische Gleichgewicht in der Küvette eingestellt hat.

Zur Messung der Jodabsorption wird die Spektrallampe gegen eine normale Glühlampe mit kontinuierlichem Spektrum ausgetauscht und die heizbare Jodküvette in den Probenraum gestellt. Um die Unterschiede in der spektralen Helligkeit auszugleichen, können zusätzlich Farbfilter benutzt werden, oder verschiedene Spektralbereiche mit unterschiedlichen Belichtungszeiten aufgenommen werden.

Um die Absorption durch das Jod zu sehen, ist es notwendig, die Küvette zu heizen und einige Minuten zu warten, bis sich ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat. Das Spektrum soll für 3-4 verschiedene Heizspannungen aufgenommen werden (z.B. 0 V, 20 V, 27 V und 35 V). Da die Küvette sehr langsam abkühlt, ist es sinnvoll zunächst mit niedrigen Temperaturen zu beginnen. Belichtungszeiten und Heizspannung der Küvette sind so zu kombinieren, dass beim Jodspektrum die Absorptionslinien möglichst nahe bis an die Kontinuumsgränze reichen. Es sollten ca. 30-50 Absorptionslinien auswertbar sein.

Hinweise für die detaillierte Auswertung der Spektren im Protokoll sind in Kap. 6 gegeben.

## 5.4. Transmissionsmessungen

Für Transmissionsmessungen stehen 2 Küvetten bereit, die mit verschiedenen Flüssigkeiten gefüllt werden können. Da im Folgenden aus den Intensitäten auch quantitative Aussagen getroffen werden sollen, ist es wichtig, Datensätze von hoher Qualität (Mittelung!) aufzunehmen und sich vorher klar zu machen, welche Spektren miteinander verglichen werden sollen und daher mit gleichen Parametern aufgenommen werden müssen. Außerdem sind ggf. notwendige Referenzspektren (leere Küvetten, Küvetten mit Wasser, etc.) aufzunehmen. Gesucht sind Transmissionsgrade ( $0 \leq T \leq 1$ ), keine Intensitäten!

Es ist zu beachten, dass die Intensität linear von der Belichtungszeit abhängen sollte und daher theoretisch unterschiedliche Belichtungszeiten genutzt und später korrigiert werden können. Dies ist jedoch bei der verwendeten Kamera nicht gegeben, so dass alle Spektren mit gleicher Belichtungszeit aufgenommen werden müssen um die Vergleichbarkeit zu gewährleisten! Außerdem ist auf die Ausrichtung der Küvetten zum Licht zu achten. Dazu darf an der optischen Bank während der Messungen, die jeweils untereinander verglichen werden sollen, außer den Küvetten nichts geändert werden! Die Küvetten sollten immer an der gleichen Position auf dem Küvettentisch stehen und der Fuß sollte immer zur gleichen Seite zeigen. Durch Drehen der Küvette kann dann die Intensität maximiert werden, um ein reproduzierbares Messergebnis zu erhalten.

**Wodurch ist die Genauigkeit der Intensitätsmessungen begrenzt? Welche Genauigkeit wird erreicht? Fehler angeben!**

**Reinigen Sie die Küvetten nach jeder Flüssigkeit gründlich, damit die nachfolgenden Flüssigkeiten nicht verschmutzt werden! Bei Tintenlösungen mehrfach mit Wasser spülen, bei Ölen zusätzlich mit Ethanol reinigen. Küvetten mit Papier vorsichtig abtrocknen und auf Flüssigkeitsreste (Tropfen, Schmierfilm) überprüfen. Ggf. die Reinigung wiederholen!**

Führen Sie folgende Untersuchungen durch:

- Messung der Transmission der „schwach“ verdünnten, dunkleren (schwarz und blau) Tintenlösungen, Vergleich und qualitative Diskussion der beiden Spektren untereinander. Wie lassen sich die Spektren erklären? Gesucht wird, wie in den folgenden Teilen auch, *nur* die Transmission der Tinte (quantitativ!).

- Messung der Transmission der „stärker“ verdünnten, helleren Tintenlösungen (schwarz und blau), Vergleich und qualitative Diskussion der beiden Spektren untereinander. Was ändert sich verglichen mit den zuvor gemessenen Lösungen? Wie lassen sich Unterschiede/Übereinstimmungen erklären? Die hier gemessenen Transmissionen dienen als Referenz für die folgenden Messungen.
- Die beiden schwach verdünnten Tintenlösungen werden vom **Betreuer** weiter verdünnt und jeweils in zwei verschiedenen Konzentrationen zur Verfügung gestellt. Bestimmen Sie unter Zuhilfenahme der Spektren aus den vorherigen Messungen und des Lambert-Beerschen Gesetzes die vier neuen Konzentrationen (2x blau, 2x schwarz, Formeln bestimmen, Fehlerrechnung!). Welche Bereiche des Spektrums können sinnvoll ausgewertet werden? Warum können nur Teile des Spektrums ausgewertet werden? Begründung! Bilden Sie in einem geeigneten Intervall den Mittelwert.
- Messung der Spektren von Oliven- und Sonnenblumenöl (Nach der Messung zurück in die Vorratsbehälter füllen). Wie kann der Einfluss der Küvette korrigiert werden? Vom Betreuer wird ein Gemisch der beiden Öle zur Verfügung gestellt (Gemisch nach der Messung in den Altölbehälter). Bestimmen Sie die Transmissionen der reinen Öle, des Ölgemisches und das Mischungsverhältnis. Achtung: Es handelt sich nicht um eine verdünnte Lösung wie im vorherigen Versuchsteil! (geeignete Formeln bestimmen, Fehlerrechnung!)

Welche Bereiche des Spektrums sind für die Bestimmung des Mischungsverhältnisses sinnvoll auszuwerten? Welche sollten nicht ausgewertet werden (Begründung!)? Im Allgemeinen wird im berechneten Mischverhältnis eine Wellenlängenabhängigkeit zu beobachten sein. Bilden Sie in einem sinnvollen Intervall den Mittelwert. Wie groß ist der Fehler?

**Reinigen sie die Küvetten gründlich damit in den folgenden Versuchsteilen keine Ölreste mehr vorhanden sind!**

- Messung der Spektren von Wasser und Glycol (auch: Diethylenglycol). Da beide Flüssigkeiten bei Betrachtung mit dem Auge klar erscheinen, sind im Spektrum nur minimale Unterschiede zu erwarten! Es wird also die „Nadel im Heuhaufen“ gesucht.

Vom Betreuer werden vier Weinmischungen (2 Teile Wein, 1 Teil Zusatz) zur Verfügung gestellt: Jeweils ein mit Wasser und ein mit Glycol „gepanschter“ Rot- und Weisswein (siehe auch Glycolwein-Skandal; Mischungen nicht trinken, Glycol ist gesundheitsschädlich!). Entscheiden Sie mit Begründung (Spektren), welche Mischung welchen Zusatz enthält. Es kann sinnvoll sein, die Spektren halblogarithmisch darzustellen, um die Unterschiede deutlicher zu sehen. Beachten Sie auch die verschiedenen Genauigkeiten der Energie- und Intensitätskalen bei Ihrem Urteil.

- Suchen sie in der Umgebung 3 Blattsorten mit verschiedenen Grüntönen. Machen Sie jeweils ein Foto der Blätter (ggf. per Handy). Danach zerstoßen Sie die Blätter im Mörser, lösen die Farbstoffe in einem Reagenzglas mit Ethanol, filtern die Lösung und nehmen die Spektren auf. Vergleichen sie Fotos und Spektren und die Spektren untereinander und diskutieren Sie die Spektren (alle Vergleiche qualitativ).

## 5.5. Reflexionsmessungen

Für die Reflexionsmessungen werden die Küvetten aus dem Probenraum entfernt. Um die Vergleichbarkeit der Messungen sicherzustellen, muss immer die gleiche einfallende Intensität zur Verfügung stehen (erster Teil der optischen Bank bis zur Blende bleibt unverändert) und es darf keine Intensität auf der geschwärzten Fläche neben dem Spiegel oder am Rand von anderen optischen Elementen hinter dem Spiegel verloren gehen. Um eine Vergleichbarkeit der Ergebnisse zu gewährleisten, kann ein bestimmter Bereich des Spektrums betrachtet und der Spiegel so justiert werden, dass die Intensität maximal wird. Zum Justieren kann der Spiegel gedreht und gekippt sowie das Ende der optischen Bank am Spektrometer leicht verschoben werden. Schätzen Sie die Genauigkeit der Intensitätsmessungen ab (mit Begründung).

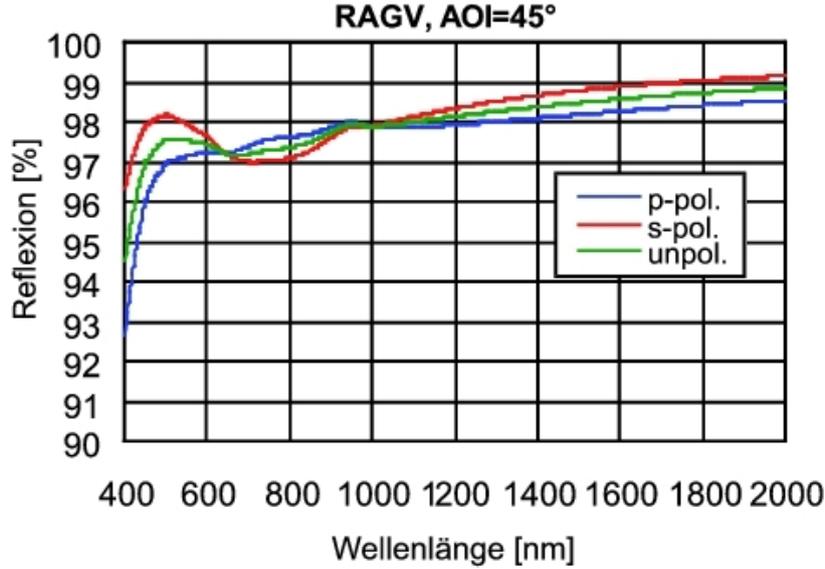
Zur Normierung ist es wichtig, zu berechnen, welche spektrale Intensitätsverteilung die Lampe hat. Dazu muss zunächst ein Spektrum mit dem Referenzspiegel aufgenommen und daraus mit der Reflektivität dieses Spiegels gemäß Abb. 8 bzw. Gl. 7 die Intensitätsverteilung der Lampe berechnet werden. Gleichung 7 ( $\lambda$  in nm einsetzen) gibt den Verlauf der Reflektivität oberhalb von 400nm mit einer relativen Abweichung  $\leq 0.25\%$  wieder. Unterhalb von 400nm ist die Kurve extrapoliert und die Genauigkeit daher nicht bekannt. Wenn Sie diesen Bereich nutzen, schätzen sie die Genauigkeit ab (mit Begründung!). Nach der Referenzmessung ist der Spiegel durch die zu untersuchenden Oberflächen zu ersetzen. Gesucht sind Reflexionsgrade ( $0 \leq R \leq 1$ ), keine Intensitäten! Welche Genauigkeit haben die Ergebnisse?

Führen Sie folgende Untersuchungen durch:

- Messen Sie die Spektren der Oberflächenspiegel (Spiegel 1-5), bestimmen sie die Reflektivität und vergleichen sie mit den Referenzspektren aus Anhang A. Aus welchen Materialien bestehen die Spiegel? Anhand welcher Kriterien können die Spektren zugeordnet werden?
- Vergleichen sie die Spektren von Oberflächen- und normalem Spiegel bei gleichem reflektierendem Material (Spiegel 5 und 6).

## 6. Auswertung der Jodspektren

Die gemessenen Spektren sind zu diskutieren, Einflüsse von evtl. vorhandenen weiteren Absorptionsbanden sollen in der Auswertung berücksichtigt werden.



$$R(\lambda) = \begin{cases} 96 + 2.19 \cdot 10^{-3}\lambda - 3.75 \cdot 10^{-7}\lambda^2 - \frac{93.8}{\lambda-367} \cos\left(\frac{\lambda-367}{60.5}\right) & 400\text{nm} \leq \lambda \leq 2000\text{nm} \\ 7.7 + 0.368\lambda - 3.77\lambda^2 \cdot 10^{-4} & 200\text{nm} \leq \lambda \leq 400\text{nm} \end{cases} \quad (7)$$

**Abb. 8:** Reflektivität des Referenzspiegels (Planspiegel, standardqualität, silberbeschichtet) für polarisiertes und unpolarisiertes Licht unter  $45^\circ$  Einfallswinkel. Quelle: Linos Photonics GmbH. Gleichung 7 gibt die Reflektivität für unpolarisiertes Licht im gezeigten Bereich wieder. Sie hat keine physikalische Bedeutung, sondern wurde wegen der geeigneten Wiedergabe des Reflektivitätsverlaufs gewählt.

Der Kanal der Absorptionslinien kann mit Hilfe der Eichspektren in Energien umgerechnet und als  $E(n)$ -Diagramm dargestellt werden. Aus den  $E(n)$  Kurven kann die Dissoziationsenergie wie folgt bestimmt werden:

Es wird die Tatsache berücksichtigt, dass die Potentialkurven der Moleküle (Potential zwischen beiden molekülbildenden Atomen) anharmonisch sind.

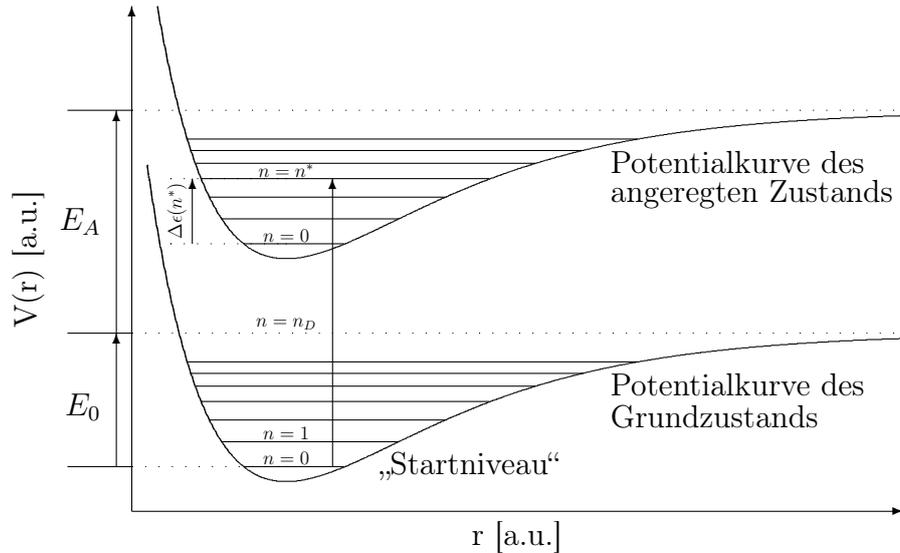
Eine Beschreibung der Abhängigkeit der Schwingungsanregungsenergie  $\epsilon(n)$  von der Schwingungsquantenzahl  $n$  erhält man durch Reihenentwicklung des Potentials näherungsweise oder deutlich genauer durch das Morse-Potential:

$$\epsilon(n) = \alpha \left(n + \frac{1}{2}\right) - \beta \left(n + \frac{1}{2}\right)^2 \quad (8)$$

$$\alpha, \beta = \text{const.}, \quad \alpha \gg \beta$$

Im Versuch finden wir die in Abb. 9 dargestellte Situation vor.

Die Größe  $(E_0 + E_A)$  wird im Versuch aus der Extrapolation der Schwingungsenergie-Unterschiede auf 0 ermittelt. Bei bekanntem  $E_A$  folgt  $E_0 =$  Dissoziationsenergie des Jodmoleküls im Grundzustand.



**Abb. 9:** Potentialkurven des Jodmoleküls im Grundzustand und im angeregten Zustand. Es gilt:  
 $E(n^*) = E_0 + E_A - \epsilon(n_D) + \epsilon(n^*)$

Kann man annehmen, dass die Anregung aus dem Zustand mit der Schwingungsquantenzahl  $n = 0$  erfolgt? Ist diese Annahme in der Versuchsführung gegeben? Diskutieren Sie diese Frage im Protokoll mit entsprechenden Abschätzungen.

Wir betrachten  $\epsilon(n)$  als Ansatz für die Schwingungsenergieniveaus des Moleküls im angeregten Zustand. Aus dem Spektrum (bekannte Wellenlänge, Energie kann berechnet werden) wird eine beliebige registrierte Absorptionslinie mit Schwingungsanteil herausgegriffen. Ihre Energie (vgl. Abb. 10) ist

$$E(n) = E_0 + E_A - \epsilon(n_D) + \epsilon(n). \quad (9)$$

Wir kennen noch nicht die zugehörige Quantenzahl  $n$ , nennen sie aber  $n^*$ .

$$\epsilon(n^*) = \alpha \left( n^* + \frac{1}{2} \right) - \beta \left( n^* + \frac{1}{2} \right)^2 \quad (10)$$

Für den nächsthöheren Schwingungsübergang (kleinere Wellenlänge) gilt entsprechend:

$$\epsilon(n^* + 1) = \alpha \left( n^* + \frac{3}{2} \right) - \beta \left( n^* + \frac{3}{2} \right)^2 \quad (11)$$

Damit für die Differenz

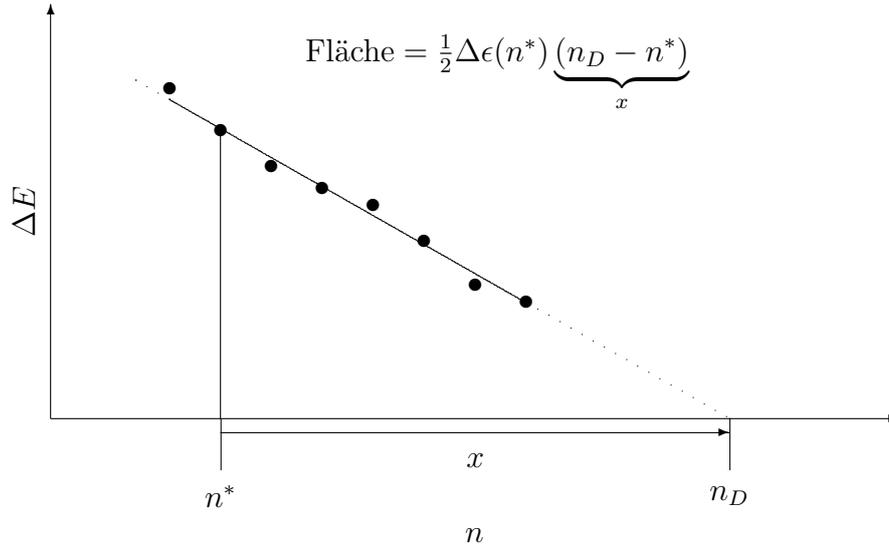
$$\Delta\epsilon(n^*) = \epsilon(n^* + 1) - \epsilon(n^*) = \alpha - 2\beta(n^* + 1) \quad (12)$$

Allgemein gilt:

$$\Delta\epsilon(n) = \alpha - 2\beta(n + 1) \quad (13)$$

$$\Delta E(n) = \alpha - 2\beta(n + 1) \quad (14)$$

$$\Rightarrow \Delta\epsilon(n) = \Delta E(n) \quad (15)$$



**Abb. 10:** Schema zur linearen Extrapolation der Energiedifferenzen.

Man sieht, dass gemäß dem obigen Ansatz, der näherungsweise dem nichtparabolischen Verlauf der Potentialkurve Rechnung trägt, die energetischen Abstände  $\Delta\epsilon(n)$  der Schwingungsniveaus linear mit der Schwingungsquantenzahl abnehmen. Für den Fall der Dissoziation erwarten wir  $\Delta\epsilon(n) = 0 = \Delta E(n)$ . Man erhält die Energie der zur Dissoziation führenden Absorption aus

$$E_D = E_0 + E_A - \epsilon(n_D) + \epsilon(n^*) + \sum_{m=n^*}^{n_D} \Delta\epsilon(m). \quad (16)$$

Wegen der linearen Abnahme der  $\Delta\epsilon(n)$  mit  $n$  gilt:

$$\sum_{m=n^*}^{n_D} \Delta\epsilon(m) = (n_D - n^*) \cdot \frac{1}{2} \cdot (\Delta\epsilon(n^*) + \Delta\epsilon(n_D)). \quad (17)$$

Analog gilt für jeden zu einem bestimmten  $n$  gehörenden Absorptionsübergang

$$E(n) = E_0 + E_A - \epsilon(n_D) + \epsilon(n^*) + \sum_{m=n^*}^n \Delta\epsilon(m). \quad (18)$$

Bei der Auswertung suchen wir  $x$ , wobei gilt

$$n_D = n^* + x. \quad (19)$$

Hierzu trägt man  $E = hc \left( \frac{1}{\lambda_{n+1}} - \frac{1}{\lambda_n} \right)$  für alle erkennbaren Übergänge mit Schwingungsenergien beginnend bei einem beliebigen  $n$  auf.

In dem Diagramm (vgl. Abb. 10) kann linear extrapoliert werden. Beide gesuchten Größen  $\Delta E(n^*)$  und  $x$  sind nun bekannt. Aus

$$E(n^*) + \frac{1}{2}\Delta\epsilon(n^*) \cdot x = E_0 + E_A \quad (20)$$

$$E_0 = E(n^*) + \frac{1}{2}\Delta E(n^*) \cdot x - E_A \quad (21)$$

ermittelt man  $E_0$ .

Man diskutiere den Verlauf von  $\Delta E(n)$  in Hinblick auf das zugrunde liegende Potential. Man überlege, woraus die große Streuung bei dem Diagramm  $E(n)$  resultiert? (Fehlerbetrachtung und Fehlerrechnung!)

Die Ergebnisse lassen sich verbessern, wenn man statt  $\Delta E(n)$  die differentielle Größe

$$\frac{dE}{dn} = \frac{E(n+h) - E(n-h)}{2h}$$

verwendet. Die Begründung gehört zur Vorbereitung, beide Verfahren sind durchzuführen (verschieden  $h$  ausprobieren) und im Protokoll zu diskutieren.



## A. Reflektivitätsspektren

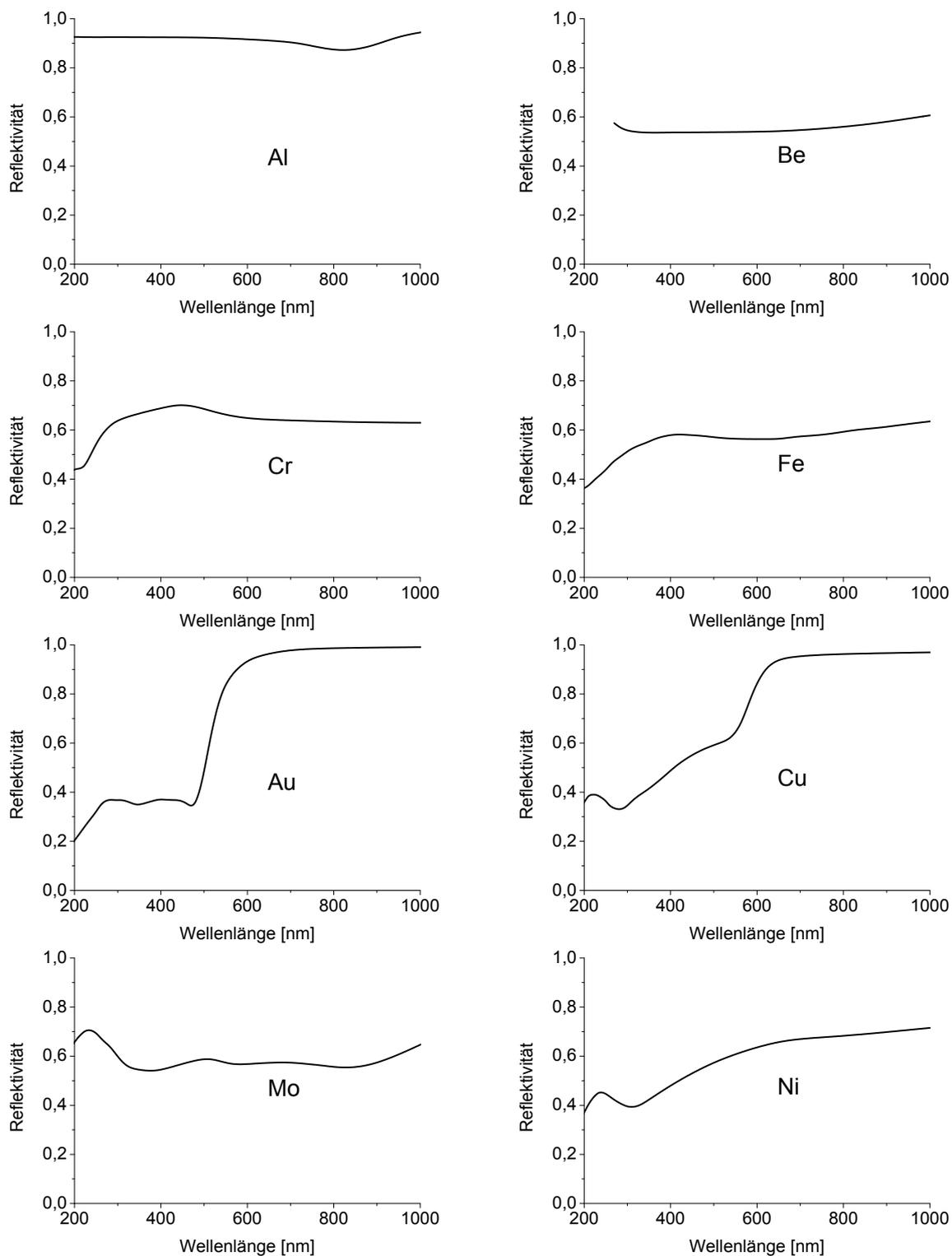
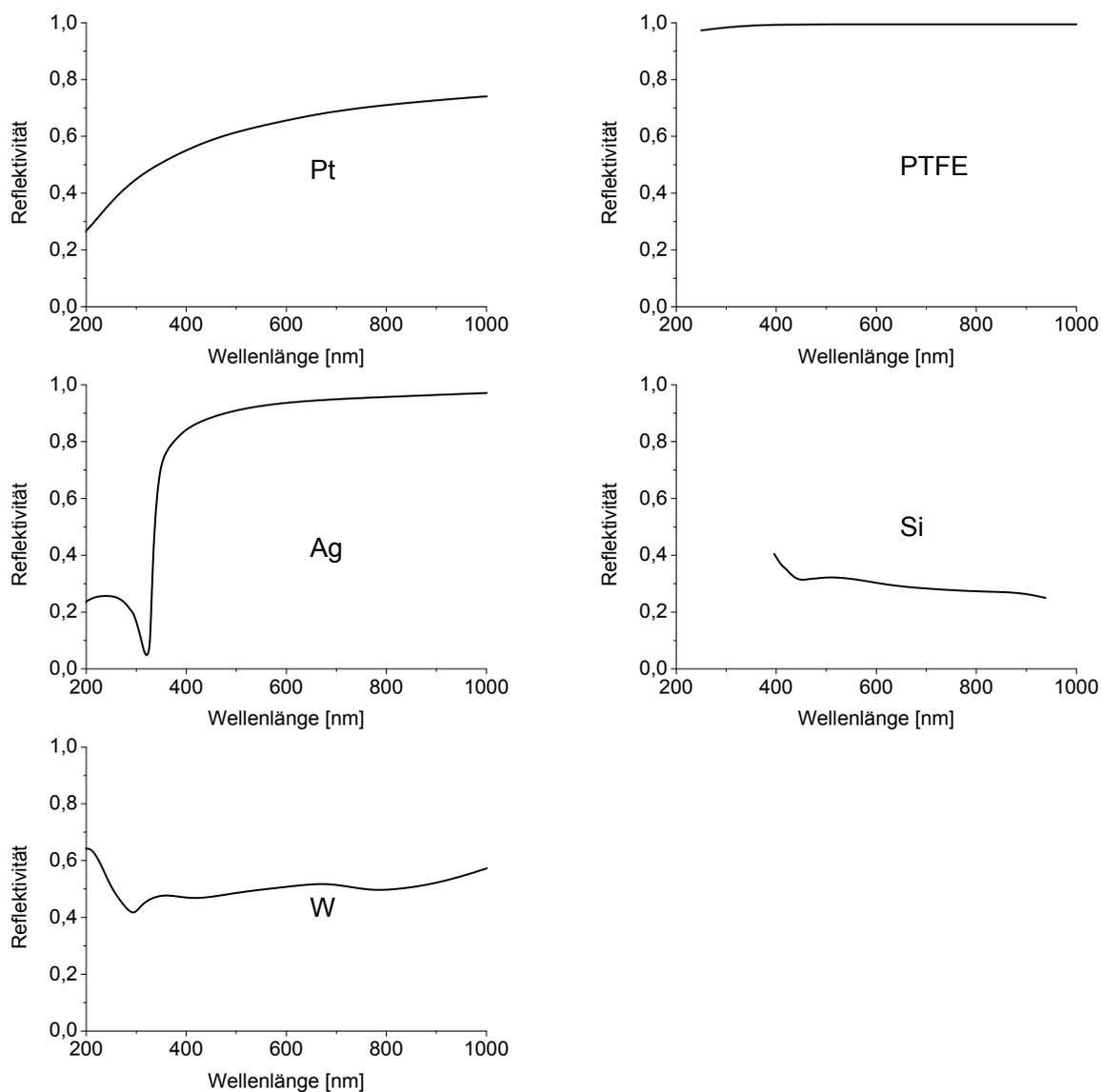


Abb. 11: Reflektivitäten ausgewählter Materialien im sichtbaren Bereich aus M. Bass (Ed.), Handbook of Optics Vol II, McGraw-Hill.



**Abb. 12:** Reflektivitäten ausgewählter Materialien im sichtbaren Bereich aus M. Bass (Ed.), Handbook of Optics Vol II, McGraw-Hill.

## B. Allgemeine Hinweise

### Hinweise zur Auswertung der Spektren

Die folgenden Ausführungen dienen zur leichteren Auswertung der Spektren. Sie geben Beispiele für die Anwendung von statistischen Methoden bei der Anpassung von Theoriekurven an Datensätze. Die statistische Theorie ist zur Vorbereitung des Versuchs nicht vorgeschrieben, die Beschäftigung damit aber empfehlenswert.

**In jedem Fall notwendig ist jedoch eine Abschätzung der Genauigkeit Ihrer Ergebnisse!!!**

**Auch sollte man sich klarmachen, daß das wichtigste Ziel ist, die Qualität der Daten vor der Registrierung zu optimieren, dann erübrigt sich häufig nachträgliche Datenbearbeitung mit statistischen Verfahren.**

Zu einigen angegebenen Verfahren stehen Programme zur Verfügung oder können einfach selbst geschrieben werden.

### Streuung der Daten, Unsicherheiten

Die Auftragung der Energiedifferenzen  $\Delta E(n^*)$  über  $n^*$  zeigt i. a. große Streuungen. Die Schätzung von Parametern für vorgegebene Theoriefunktionen (hier eine Gerade) ist ein häufig auftretendes Problem. Eine mögliche Methode zur Berechnung der Geradenparameter (d. h. Steigung und Achsenabschnitt) liefert das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate (engl.: least square fits; s. a. Abschnitt unten). Die Formeln in den folgenden Abschnitten werden von den meisten Computerprogrammen verwendet oder lassen sich leicht selbst programmieren.

Falls Sie sie nicht anwenden wollen, legen Sie *mehrere* nach Ihrer Einschätzung passende Geraden in das Diagramm und kalkulieren Sie den Fehler ihres Ergebnisses. Warum ist der Fehler für  $E_0$  trotz der starken Streuung relativ klein?

### Reduktion der Streuung in den Daten durch Mittelwertbildung

Ganz unabhängig von der Art der Auswertung ist es immer erstrebenswert, die Eigenschaften der Daten zu verbessern. Eine deutliche Verringerung der Streuung läßt sich erzielen, wenn mehrere unabhängig aufgenommene Spektren gemessen werden und diese dann gemittelt werden.

Ermitteln Sie zunächst getrennt für jedes Spektrum die Energiedifferenzen  $\Delta E(n^*)$ . Mitteln Sie dann die Energiedifferenzen zu jedem Index  $n^*$  z. B. über drei Spektren und tragen Sie die gewonnenen Mittelwerte  $\overline{\Delta E(n^*)}$  über  $n^*$  auf. Vergleichen Sie das Diagramm mit der Auswertung eines einzelnen Spektrums!

### Least Square Fits; Lineare Regression

Häufig ist das Ergebnis von Messungen eine Folge von Wertepaaren  $(y_i, x_i)$  wobei man z. B. aufgrund einer physikalischen Theorie eine bestimmte funktionale Abhängigkeit der Werte  $y_i$  (abhängige Variable) von den Werten  $x_i$  (unabhängige Variable) vermutet.

In unserem Fall ist die Zuordnung offensichtlich  $y_i \leftrightarrow \Delta E(n^*)$  und  $x_i \leftrightarrow n^*$  und der vermutete Zusammenhang ist linear

$$y_i = a + bx_i. \quad (22)$$

Vergleichen Sie aber andere Praktikumsversuche, z. B. Mößbauereffekt (Zählrate als Funktion der Geschwindigkeit; Lorentzform) oder Dispersionsrelationen (Verstärkung bzw. Phasendrehung als Funktion der Frequenz; Übertragungsfunktion), oder ..., oder ....

Für die Berechnung der in der Theoriefunktion auftretenden Parameter wie  $a$  und  $b$  wird häufig das Prinzip der kleinsten Fehlerquadrate angewendet, d.h. die Parameter werden bestimmt durch die Bedingung:

$$X^2 = \sum \frac{1}{\sigma_i^2} (y_i - a - bx_i)^2 = \text{Minimum} \quad (23)$$

Hier ist  $\sigma_i^2$  die Varianz (Unsicherheit) des Wertes  $y_i$ . Für unsere Zwecke nehmen wir an, daß alle  $y_i$  (bzw.  $\Delta E(n^*)$ ) die gleiche Unsicherheit  $\sigma$  haben, die wir aber nicht kennen. Im allgemeinen Fall werden zur Minimierung von Gl. 23 Rechneralgorithmen verwendet, die iterativ die Parameter so verändern, daß die Ableitungen von Gl. 23 nach den Parametern (möglichst) Null werden. Das Verfahren kann dann leicht für beliebige funktionale Zusammenhänge  $y(x)$  verallgemeinert werden. In unserem Fall der linearen Abhängigkeit heißt das Verfahren auch Lineare Regression. Die Parameter lassen sich dann analytisch berechnen (s. [10, 11]):

$$a = \frac{1}{\Delta} \left( \sum x_i^2 \sum y_i - \sum x_i \sum x_i y_i \right) \quad (24)$$

$$b = \frac{1}{\Delta} \left( N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i \right) \quad (25)$$

$$\Delta = N \sum x_i^2 - \left( \sum x_i \right)^2 \quad (26)$$

mit  $N =$  Anzahl der Datenpunkte,  $\sum =$  Summation über  $i$ .

In diesem Fall ist die Berechnung unabhängig von der Unsicherheit  $\sigma^2$  der Werte  $y_i$ . Die Fehler (Standardabweichungen)  $\sigma_a$  und  $\sigma_b$  der Parameter kann man mit Hilfe der Varianz  $s^2$  des Fits abschätzen:

$$s^2 = \frac{1}{N-2} \sum (y_i - a - bx_i)^2 \quad (27)$$

$$\sigma_a^2 \approx \frac{s^2}{\Delta} \sum x_i^2, \quad \sigma_b^2 \approx N \frac{s^2}{\Delta} \quad (28)$$

Die oben beschriebene unabhängige Auswertung mehrerer Spektren hat hier den Effekt, die Statistik zu verbessern. Entweder verdreifacht sich z. B. die Zahl der Punkte, oder die Unsicherheit der einzelnen  $y_i$  nimmt ab und damit auch die Varianz  $s^2$  des Fits (bei Verwendung der Mittelwerte  $E(n^*)$ ).

## Hypothesentest, Korrelationskoeffizient

Unabhängig von dem beschriebenen Verfahren zur Berechnung der Geradenparameter  $a$  und  $b$  kann man sich fragen, ob die experimentell ermittelten Daten die Annahme eines linearen Zusammenhanges zwischen den  $y_i$  und den  $x_i$  überhaupt rechtfertigen. Dazu kann man den Korrelationskoeffizienten  $r$  berechnen:

$$r = \frac{N \sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{\Delta x \Delta y}} \quad (29)$$

mit  $\Delta x = N \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2$ ,  $\Delta y$  analog.

$r$  kann Werte zwischen -1 und +1 annehmen, wobei  $|r| = 1$  eindeutiger Korrelation und  $r = 0$  überhaupt keiner Korrelation entspricht. Im Sinne von Wahrscheinlichkeitsaussagen muß  $r$  genauer interpretiert werden (s. Literatur). Falls über die Datensätze a priori gar nichts bekannt ist, darf man sich von Werten nahe bei 1 nicht verleiten lassen, einfach eine lineare Abhängigkeit anzunehmen.

Generell ist bei der Verwendung solcher Kriterien wie auch der unreflektierten Anwendung von Algorithmen wie im obigen Abschnitt Vorsicht geboten, weil alle in speziellen Fällen versagen können. Die gewonnenen Aussagen sind dann äußerst fragwürdig. In unserem Fall jedoch funktionieren sie meist sehr gut.



## C. Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen

### Optische Bestimmung der Dissoziationswärme von Gasen.

Von H. Sponer, Göttingen.

Mit 4 Abbildungen.

#### Einleitung.

**Definition.** Unter Dissoziationswärme von gasförmigen Verbindungen versteht man allgemein die Arbeit, die aufgewandt werden muß, um ein Molekül bei der Temperatur  $0^\circ$  abs. in Atome bzw. einfachere Moleküle zu zerspalten. Handelt es sich um ein zweiatomiges Molekül, so erfolgt eine Trennung in zwei Atome (Beispiel  $J_2 \rightarrow J + J$ ). Handelt es sich um ein mehratomiges Molekül, so kann dieses in verschiedene Produkte dissoziiert werden, z. B. in ein oder mehrere Atome + Restmolekül (Beispiel  $CO_2 \rightarrow C + O_2$ ), in einfachere Moleküle (Beispiel  $(CN)_2 \rightarrow CN + CN$ ), in Atome (Beispiel  $HgCl_2 \rightarrow Hg + Cl + Cl$ ). Diese Beispiele sind teilweise nicht näher untersuchte Prozesse, sie sollen nur zur Veranschaulichung der verschiedenen Möglichkeiten dienen. Betrachtet man die Spaltungsprodukte eines Dissoziationsvorganges, so können diese normale Atome bzw. normale Moleküle sein, sie können aber auch angeregte oder ionisierte Gebilde sein.

**Bestimmungsmethoden mit Ausnahme der spektroskopischen.** Zur Bestimmung von Dissoziationsarbeiten sind eine Anzahl von Methoden ausgearbeitet worden. Die kalorimetrischen Methoden laufen auf eine Bestimmung der Verbindungswärme bzw. der Verbrennungswärme hinaus, aus der man die Verbindungswärme dann rechnen kann. Sehr zahlreich sind die Methoden, in denen Gasgleichgewichte studiert werden. Aus der Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante von der Temperatur kann die Dissoziationsarbeit ermittelt werden. Dabei können die Atomkonzentrationen anstatt durch Druckmessungen auch spektroskopisch festgestellt werden. Wenn eine Entropieberechnung möglich ist, genügt die Bestimmung des Gasgleichgewichtes bei einer einzigen Temperatur, um die Dissoziationsarbeit zu berechnen. Zu bedenken ist, daß man oft nicht eine einfache Reaktion zu berücksichtigen hat, sondern daß sich an diese Folgereaktionen anschließen. Durch Kombination der nach den verschiedenen Verfahren gewonnenen Wärmetönungen kann man aus thermochemischen Gleichungen manchmal weitere Dissoziationsarbeiten berechnen.

Um ( ) einer Abschätzung der Dissoziationsarbeiten von homöopolaren Bindungen wie  $C-H$ ,  $C-C$ ,  $C=C$ ,  $C \equiv C$ ,  $C-N$ ,  $C=N$ ,  $C \equiv N$

usw. zu kommen, macht man in der organischen Chemie die Annahme, daß die gesamte Trennungsarbeit eines komplizierten aus derartigen Radikalen bestehenden Moleküls sich rein additiv aus den Trennungsarbeiten der einzelnen Bindungen zusammensetzt. Man bestimmt beispielsweise die atomare Bildungswärme von Methan



und sagt, daß für jede C—H Bindung  $\frac{1}{4}$  dieses Wertes oder 92000 cal für die Dissoziationswärme anzusetzen ist.

Um die chemisch bestimmten Trennungsarbeiten in Einklang mit der obigen Definition zu bringen, müssen sie auf den absoluten Nullpunkt bezogen werden, da die bei höheren Temperaturen ermittelten Werte noch die Wärmeenergie<sup>2</sup> der Atome bzw. Moleküle enthalten.

Als eine weitere Methode, nach der eine Bestimmung oder wenigstens eine Abschätzung der Dissoziationsarbeit möglich ist, ist die Elektronenstoßmethode zu nennen. Es gelingt dabei manchmal, aus den zu den verschiedenen Stoßprozessen erforderlichen Energien auf die Größe der Dissoziationswärme zu schließen, insbesondere, wenn diese Untersuchungen mit einer  $\alpha$  Bestimmung der Stoßprodukte verknüpft sind. Ich nenne als ein Beispiel die neueren Arbeiten von HOGNESS und LUNN (7).

Endlich sind noch theoretische Betrachtungen zu erwähnen, nach denen in einigen Fällen eine ungefähre Berechnung der Dissoziationsarbeit möglich ist. BORN und HEISENBERG (2) haben modellmäßig die Energie, die frei wird, wenn gasförmige Ionen sich zu Gasmolekülen vereinigen, berechnet unter Berücksichtigung der einseitigen Polarisation der Ionen. Der Vergleich der so abgeschätzten Bildungswärmen der binären heteropolaren Moleküle des Dampfzustandes mit aus der Erfahrung berechneten Werten ist befriedigend.

Die Mängel der genannten experimentellen Methoden sind allgemein bekannt. Die kalorimetrischen Verfahren besitzen keine sehr große Genauigkeit und das Studium der Gasgleichgewichte verlangt oft hohe Temperaturen. Selbst die Explosionsmethode, die diesem Bedürfnis am weitesten entgegenkommt, ist bei Gasen mit sehr hoher Dissoziationsarbeit nicht mehr anwendbar. Die Elektronenstoßmessungen geben nur ungefähre Werte und ebenso die theoretischen Überlegungen, die obendrein nur auf eine bestimmte Klasse von Fällen anwendbar sind.

<sup>1</sup> Die Dissoziationsarbeit von  $H_2$  wurde aus den neuen spektroskopischen Daten entnommen, siehe S. 90.

<sup>2</sup> Unter Wärmeenergie ist in diesem besonderen Falle (t nur Translations-, sondern auch Anregungsenergie verstanden.

So ist es außerordentlich wichtig, daß das Verständnis für Atom- und Molekülspektren in den letzten Jahren einen solchen Fortschritt erfahren hat, daß in vielen Fällen und auch gerade in solchen, in denen die oben erwähnten Methoden versagen, eine Festlegung der Dissoziationsarbeit aus optischen Daten mit fast spektroskopischer Genauigkeit möglich ist.

### Spektroskopische Bestimmung der Dissoziationswärme.

**Allgemeines über Dissoziation durch Lichtabsorption.** Versuche, aus Molekülspektren, den Bandenspektren, etwas über die Dissoziationsarbeit von Molekülen zu erfahren, sind von Photochemikern und Physikern schon vielfach unternommen worden. Wir lassen im folgenden die photochemischen Betrachtungen fort und bringen von den Untersuchungen, in denen aus der Struktur der Spektren auf die Dissoziationsarbeiten geschlossen wird, im wesentlichen nur diejenigen, bei denen die theoretischen Grundlagen schon genügend gesichert sind. Es kann z. B. auf das von V. HENRI gesammelte wertvolle Material, zu dessen Auswertung es noch weiterer theoretischer Erkenntnisse bedarf, hier nur hingewiesen werden.

Die Bandenspektren entstehen dadurch, daß außer den Elektronensprüngen, die Veranlassung zu den Atomspektren geben, bei den Molekülen noch Schwingungen der Kerne gegeneinander sowie Rotationen des gesamten Moleküls vorhanden sind. Infolgedessen sind die Molekülspektren viel komplizierter Natur als die Atomspektren. Wegen der theoretischen Darstellung ihrer Gesetzmäßigkeiten sei auf den Artikel von KRATZER in diesen Ergebnissen Band I verwiesen. Sind nur Rotationen des Moleküls vorhanden, so entstehen die Rotationspektren (Dipolmoleküle; äußerstes Ultrarot); die Kombination von Kernschwingung und Rotation liefert die Rotations-schwingungsspektren (Dipolmoleküle; Ultrarot); kommt dazu noch ein Elektronensprung, so haben wir Elektronenhanden vor uns. (Sichtbar bis Vakuumultraviolett.) Wir wollen uns nun die Dissoziation eines Moleküls bei Anregung dieser drei verschiedenen Bewegungsformen überlegen. Der Einfachheit halber wollen wir die Betrachtungen an zweiatomigen Molekülen durchführen.

Zuerst betrachten wir den Fall der Dissoziation eines Moleküls durch Zuführung von Rotationsenergie. Dabei möge das Molekül im Normalzustand der Elektronen- und der Kernschwingung sein. Jede genügende Energiezufuhr sollte prinzipiell zu einer Dissoziation führen, d. h. dem Molekül soviel Schwingungsenergie verleihen können, daß die Zentrifugalkraft der Dissoziation entspricht. Praktisch läßt sich hingegen durch Lichtabsorption eine Spaltung des Moleküls nicht erreichen, da bei Molekülen mit elektrischem Moment immer nur ein Rotationsquant absorbiert (den kann und Moleküle ohne elektrisches Moment ihre Rotationsenergie durch Absorption überhaupt nicht steigern können.

Betrachten wir nun die Möglichkeit der Dissoziation durch Zuführung von Schwingungsenergie, wobei das Elektronensystem des Moleküls im Normalzustande sein möge. Ob die Rotation im Normalzustande (energetisch tieferer Zustand der Rotation) ist, ist für unsere Überlegung gleichgültig. Auch in diesem Falle ist es prinzipiell möglich, z. B. durch Temperaturerhöhung (die Energiezufuhr durch Licht einstrahlung wird auch hier gesondert betrachtet) die Schwingung so zu verstärken, daß das Molekül in zwei Atome gespalten wird. Anders ist es, sowie wir dieses durch Lichtabsorption zu erreichen versuchen. Ein nichtpolares Molekül kann dadurch seine Schwingungsenergie überhaupt nicht verstärken, da es kein elektrisches Moment besitzt. Ein polares Molekül z. B. ein solches, in dem ein positives und ein negatives Ion gegeneinander schwingen, kann als anharmonischer Oszillator aufgefaßt werden. Ein derartiges System kann zwar theoretisch mehr als ein Schwingungsquant absorbieren, jedoch nimmt die Intensität mit wachsender Änderung der Schwingungsquantenzahl so stark ab, daß praktisch nur die ersten Schwingungen absorbiert werden. Das bedeutet, daß eine Dissoziation durch Absorption von Schwingungsenergie nicht erreicht werden kann. Eine stufenweise Absorption bis zur Dissoziation ist zwar denkbar, kann aber praktisch nicht verwirklicht werden.

Als dritten Fall betrachten wir die gemeinsame Zuführung von Elektronen- und Schwingungsenergie, um ein Molekül zu dissoziieren. Von gleichzeitiger Übertragung der Rotationsenergie soll hier abgesehen und diese später betrachtet werden. Dies ist nun derjenige Fall, der auch durch Lichtabsorption verwirklicht werden kann, da dabei gemeinsam mit einem Elektronensprung beliebig viele Schwingungsquanten in einem Elementarakt übertragen werden können. Im Gegensatz zu dem vorher besprochenen Fall der reinen Rotationserschwingungsspektren finden hier die Übergänge in vielen Fällen mit erheblicher Wahrscheinlichkeit statt. Theoretisch finden diese Intensitätsverhältnisse ihre Erklärung durch Betrachtungen von FRANCK (3). Sie können am einfachsten an der folgenden Abbildung erläutert werden, die die Verhältnisse bei der Koppelung der Änderung des Elektronensystems mit der Änderung der Schwingungsenergie darstellt. Die Lichtabsorption bewirkt primär einen Quantenübergang des Elektronensystems, der praktisch so rasch erfolgt, daß während der Übergangszeit die schweren Atommassen ihre relative Lage zueinander nur unmerklich ändern. Dadurch wird dem Kern eine potentielle Energie übermietet, die eine Vergrößerung oder Verkleinerung der bereits vorhandenen bedeutet. Es findet ja bei der molekularen Schwingung ein steter Übergang von potentieller und kinetischer Energie ineinander statt. Abb. 1 stellt die Abhängigkeit der potentiellen Energie  $u$  der Kerne von dem Kernabstand  $r$  dar. Im Diagramm I gibt die unterste  $n$  bezzeichnete Kurve einen möglichen Verlauf der potentiellen Energie im Normal-

zustand des Elektronensystems an. Sie ist im Minimum, wenn das System nicht schwingt. Die Ruhelage der Atome des Moleküls ist durch den Abstand  $r$ -Minimum gegeben. Schwingt das Molekül um die Ruhelage, so steigt die potentielle Energie bei dem Teil der Schwingung, in dem die Atome sich nähern, schneller an als dort, wo sie sich voneinander entfernen. Trennen sich die beiden Atome des Moleküls auf Grund des Auseinanderschwingens, dann ist die potentielle Energie bis auf den Betrag der Dissoziationsarbeit gewachsen. (Das ist der vorhin besprochene Fall, der durch Lichtabsorption ohne Elektronensprung nicht verwirklicht werden kann.) Gehen wir nun zur Kurve  $a$  über, die die potentielle Energie darstellt, nachdem das Elektronensystem in einen angeregten Zustand übergegangen ist. Es ist hier als Beispiel der Fall einer Schwächung der Bindungsenergie gewählt. Das bedeutet eine Verkleinerung der Dissoziationsarbeit und eine Verschiebung der Ruhelage zu größeren Werten von  $r$ . Suchen wir in Kurve  $a$  die

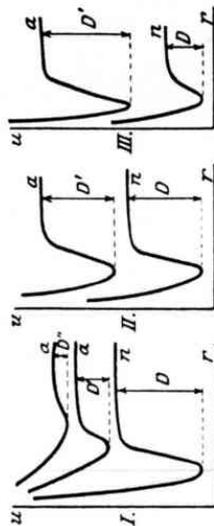


Abb. 1. Entnommen aus J. FRANCK: Zeitschr. f. physikal. Chem. 126, 144, 1926.

Stelle auf, die den gleichen Wert von  $r$  hat, wie das Potentialminimum der Kurve  $n$ , so entspricht sie einer Energie des Systems, die bereits größer als die Dissoziationsarbeit  $D'$  ist. Das bedeutet eine Trennung des Moleküls in zwei Atome, die mit kinetischer Energie auseinanderfahren. Die Lichtabsorption, d. h. der Übergang des Systems vom Normalzustand in den angeregten Zustand war in diesem Falle mit großer Änderung der Bindungskräfte und damit der Schwingungsenergie verknüpft. Noch extremere im gleichen Sinn liegende Verhältnisse zeigt die nächste Kurve.

Diagramm II veranschaulicht den Fall sehr kleiner Änderung der Kernschwingungsenergie, da sich die Größe der Dissoziationsarbeit praktisch nicht ändert.

Im Diagramm III findet durch Lichtabsorption eine Verstärkung der Bindungskräfte im angeregten Zustand statt, d. h. eine Vergrößerung der Dissoziationsarbeit. Ob bei Änderung der Bindung beim Übergang in einen anderen Zustand die Schwingungsenergie wächst oder abnimmt, hängt nat. gemäß sehr vom genauen Verlauf der Kurve der potentiellen Energie ab.



Wir hatten gesehen, daß im Falle des Jods die Konvergenzstelle des Absorptionsbandenspektrums dahin gedeutet war, daß sie einem Zerfall des Jodmoleküls in zwei Atome entspricht. Wir kommen damit zu der zweiten Frage: In welchem Zustande befinden sich die Dissoziationsprodukte nach stattgehabter Dissoziation? Wir wissen, daß es normale, angeregte oder ionisierte Partikel sein können. Es kommt also darauf an, entscheiden zu können, welcher Fall beim einzelnen Prozeß vorliegt.

Wir wollen als Beispiel das vorhin erwähnte Absorptionsbandenspektrum des Jods weiter betrachten. Die Konvergenzstelle liegt bei 4995 Å, was einer Energie von 2,47 Volt entspricht. Die thermisch bestimmte Dissoziationsarbeit des Jodmoleküls ist 1,5 Volt. Entspricht die Konvergenzstelle einer Dissoziation des Jodmoleküls, so entsteht die Frage, in welcher Weise dabei die Überschußenergie von etwa 1 Volt verwandt wird. Sie könnte zur Anregung eines Jodatoms dienen. Der Normalzustand im Jod entspricht einem  $^2P_2$ -Term. Für das angeregte Atom kommt nur der metastabile  $^2P_1$ -Term in Frage, da die anderen Anregungsstufen viel höher liegen. FRANCK (2) hatte aus der bekannten Aufspaltung der  $P$ -Terme des Neonions diejenige des Fluors durch Division mit 4 und daraus wieder diejenige des Jods proportional dem Quadrate der Kernladungen abgeschätzt und 0,9 Volt gefunden, was mit dem obigen Betrag von 1 Volt innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. Die Hypothese wurde zur Gewißheit, als TURNER (3) die Termdifferenz  $^2P_2 - ^2P_1$  der Bogenspektren der Halogenatome spektroskopisch feststellte und für Jod den Wert 0,937 Volt fand.

Als ein anderes Beispiel betrachten wir das Verhalten des NaJ-Moleküls bei Bestrahlung mit Licht kurzwelliger als  $\lambda$  2500 Å. Es zeigt sich, daß dadurch das Auftreten der  $D$ -Linienfluoreszenz zu erhalten ist. Es liegen darüber Arbeiten von TEREIN (4) und KONDRATJEW (10) vor. TEREIN hatte, wie es bei dem damaligen Stand der Erkenntnisse natürlich war, vermutet, daß bei diesem Versuch ein angeregtes NaJ-Molekül entsteht, dessen Anregungsenergie größer ist als die Summe von Dissoziationsarbeit im Atome und Anregungsenergie des Na-Atoms. Bei Zusammenstoßen sollte es dann in ein normales Jod- und ein angeregtes Natriumatom zerfallen. Dabei ging er so vor, daß er den absorbierten Energiebetrag berechnete, davon die Anregungsenergie der  $D$ -Linien abzog und eine Dissoziationsarbeit bekam, die mit der aus chemischen Angaben geschätzten innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmt. KONDRATJEW konnte zeigen, daß der Zerfall des Natriumjodmoleküls bei Belichtung mit Wellenlängen  $< \lambda$  2500 Å ein normales Jod und ein angeregtes Natriumatom nicht stufenweise, sondern in einem Elementarakte stattfindet. In der Tat ist auch das Absorptionsspektrum in diesem Gebiet kontinuierlich.

Im Falle des Jodmoleküls schloß sich das betreffende Kontinuum an eine Bandenkonvergenzstelle an. Bei den Alkalihalogeniden sind

Absorptionskontinua ohne anschießende Banden bekannt, zu denen das eben erwähnte gehört. FRANCK, KUHN und ROLLEFSON (3) deuten diese Kontinua in derselben Weise wie das kontinuierliche Absorptionsgebiet beim Jod. Die Änderung der Bindung ist bei diesen Anregungsprozessen so stark, daß Übergänge mit merklicher Wahrscheinlichkeit nur in das Spektralgebiet erfolgen, in welchem die übertragene Schwingungsenergie größer ist als die Dissoziationsarbeit des betreffenden Anregungszustandes. Daher fällt das diskontinuierliche Bandenspektrum fort. Die verschiedenen Kontinua entsprechen Dissoziationen in verschieden angeregte Dissoziationsprodukte. Das langwelligste Kontinuum entspricht dem Zerfall in zwei normale Atome. Der Elektonensprung, mit dem die Übertragung der Schwingungsenergie gekoppelt ist, ist der Übergang eines Elektrons vom Anion zum Grundzustand des Kations.

Vergegenwärtigen wir uns noch einmal, wie in den bisher besprochenen Arbeiten vorgegangen wurde. Die Einführung einer Hypothese und die Kenntnis der chemisch bekannten Dissoziationsarbeit hatte die Analyse der Dissoziationsprodukte in den verschiedenen Prozessen ermöglicht. Dabei war Jod ein Beispiel für ein homöopolares und NaJ ein Beispiel für ein heteropolares Molekül.

Jetzt wollen wir unseren Standpunkt umkehren und rückwärts aus Bandenkonvergenzstellen Dissoziationsarbeiten ausrechnen. Bei Molekülen, bei denen diese aus anderen Methoden bekannt sind, liefert unser Verfahren nichts wesentlich Neues, jedoch legt es die Dissoziationsarbeit mit erheblicher größerer Genauigkeit fest. Bei anderen Molekülen liefert es jedoch die erste und manchmal einzige Bestimmung der Dissoziationsarbeit. Darüber hinaus wird sich aus diesen und aus der Kenntnis über den Zustand der Dissoziationspartner ein Schluß auf die Art der Bindung in dem betreffenden Molekül ziehen lassen. Auf diesen letzten Punkt wollen wir aber nur ganz kurz eingehen und dem ersten unser Hauptinteresse zuwenden.

**Methode der Konvergenzstellen. Bandenkonvergenzstelle mit Kontinuum, Extrapolation, Kontinuum ohne Konvergenz.** Da nach dem bisher Gesagten eine Bandenkonvergenzstelle mit anschließendem Kontinuum in einem Absorptionsspektrum im allgemeinen einer Dissoziation des betreffenden Moleküls in ein normales und ein angeregtes Atom entspricht, wird man die Molekülspektren auf das Auftreten derartiger Konvergenzstellen hin untersuchen. Eine Absorptionsuntersuchung liefert also die Energie, die dem Beginn des Kontinuums bzw. der Bandenkonvergenzstelle entspricht. Kennt man noch die Dissoziationsprodukte, d. h. ihren Anregungszustand, so ist damit die Dissoziationsarbeit gegeben. Die Anregungsenergie der Atome kann nun ein Feinversuchversuch liefern, wenn es sich dabei um die Anregung gewöhnlich bei  $\lambda$  nicht metastabiler Terme handelt. Diese *experimentelle* Entscheidung ist nicht möglich, wenn das angeregte Atom sich in einem

metastabilen Zustand befindet. Besitzt das Atom nur einen metastabilen Term, so ist der Fall klar. Besitzt es mehrere, so ist ein eindeutiges Ergebnis ohne eine bereits vorhandene Abschätzung der Dissoziationsarbeit aus anderen Daten oft nicht möglich.

Bandenkonvergenzstellen und Kontinua treten in *reiner* Umkehrung der eben beschriebenen Prozesse naturgemäß auch in Emissionen auf, sind jedoch sehr selten, da die Anfangsbedingungen (Zusammenstoß zwischen normalen und angeregten Atomen mit kinetischer Energie) nur bei hoher Temperatur erfüllt sind. Dagegen treten Konvergenzstellen und Kontinua in Emission häufiger auf bei Nichtgleichgewichten, wenn der Ausgangszustand ein angeregter *Molekülzustand* ist. Abb. 3, in der das Schema der Termdarstellung statt der Potentialkurve von Abb. 1 gewählt ist, möge das veranschaulichen. Übergänge vom Normalzustand  $N$  nach den Schwingungszuständen  $A_1, A_2, \dots, A_n$  des angeregten Zustandes  $A$ , wo  $A_n$  dem Beginn des Kontinuums entsprechen möge, ergeben den bisher besprochenen Bandenzug mit Konvergenzstelle und anschließendem Kontinuum in Absorption. Entsprechend finden in Emission Übergänge von  $A_n, A_{n-1}, \dots, A_1$  statt nach  $N_n, N_{n-1}, \dots, N_1, N$  statt, wobei die verschiedenen  $N$  die Schwingungszustände des Grundzustandes bis zum Kontinuum bedeuten. In diesem Falle sollte man die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes direkt bekommen. Die Analyse ist hier jedoch

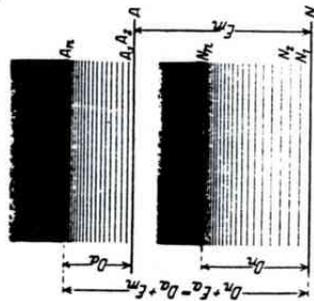


Abb. 3.

ziemlich schwierig, da wir im allgemeinen nicht einen Anfangszustand, wie wir es beim Absorptionsversuch einrichten können, haben, sondern die ganze Reihe der Schwingungszustände  $A$ . Unter bestimmten Bedingungen kann man einen  $A$ -Wert als Anfangszustand herausgreifen, sei es durch monochromatische Lichtanregung (Resonanzfluoreszenzgröße), sei es durch elektrische Entladung. (Dafür siehe später  $H_2$  als Beispiel.)

Die in den bisherigen Beispielen benutzten energetischen Beziehungen kann man am Schema der Abb. 3 bequem ablesen. Die Bandenkonvergenzstelle im Absorptionsspektrum entspricht einer Energie, die die Summe von Dissoziationsarbeit  $D_n$  in normale Atome und Anregungsenergie  $E_n$  eines (oder beider) Atome ist. In Abb. 3 ist der Energiebetrag  $NA_n = D_n + E_n$ . Hier ist wiederum  $D_n = NN_n$ . Außerdem ist aber  $N_1A_n$  gleich der Anregungsenergie  $E_m$  des Elektronensprungs im Molekül + Dissoziationsarbeit des angeregten Zustandes  $D_n$ , d. h.  $N_1A_n = D_n + E_m$ . Hierbei ist  $D_n = A_nA_n$  und  $E_m = NA_n$ . Es folgt  $D_n + E_n = D_n + E_m$ .

Ist es also möglich, drei dieser Größen aus dem Experiment zu bestimmen, so ist damit die vierte gegeben.

Die gleichen Beziehungen gelten auch, wenn es sich nicht um einen angeregten, sondern um einen ionisierten Molekülzustand handelt. Dieser Kreisprozeß ist vielfach von BIRGE und SPONER (17) benutzt worden. Es gilt dann

$$D_n + J_n = D_i + J_m,$$

wo  $J_n$  = Ionisierungsarbeit des neutralen Atoms,  
 $J_m$  = " " " Moleküls,  
 $D_n$  = Dissoziationsarbeit " " " (wie oben)  
 $D_i$  = " " " ionisierten " " "

bedeutet.

Leider sind Bandenkonvergenzstellen mit anschließendem Kontinuum bisher in nicht vielen Fällen bekannt, was daran liegt, daß die früher erwähnten Bedingungen (entsprechende Größe der Änderung der Bindung) bei vielen Molekülen nicht erfüllt sind. Hingegen erhält man oft einen mehr oder weniger langen Bandenzug und wir wollen untersuchen, ob uns das nicht vielleicht auch schon etwas für unser Problem nützen kann. Die in der Einleitung erwähnten Verfahren versagen bei so vielen Molekülen, daß auch eine ungefähre Bestimmung ihrer Dissoziationsarbeit bereits von großem Wert sein würde. Die folgende Betrachtungsweise ist einer Arbeit von BIRGE und SPONER (17) entnommen.

Die Schwingungsfrequenzdifferenzen  $\omega_n$  in Abb. 3 zwischen benachbarten Niveaus nehmen ab, bis  $\omega_n \approx 0$  bei  $A_n$  oder bei  $N_n$  ist. Die Indizes  $1$  bis  $n$  entsprechen den verschiedenen Quantenzahlen  $n$ .

Stellt man die mechanische Schwingungsfrequenz  $\omega_n = \frac{1}{h} \frac{\partial E}{\partial n}$  als Funktion der Schwingungsquantenzahl  $n$  dar, so ist in sehr vielen Fällen die entsprechende Kurve streng linear, soweit man sie experimentell verfolgen kann. In einigen Fällen wächst die Neigung mit zunehmendem  $n$ , selten aber nimmt sie ab. Extrapoliert man die Kurve bis  $\omega_n = 0$ , so ergibt sich für den Grenzwert der Schwingungsenergie

$$E_n = h \int_0^{n_0} \omega_n dn,$$

wo  $\omega_n \approx 0$  ist für  $n = n_0$ .  $E_n$  kann durch graphische Integration der  $\omega_n = f(n)$ -Kurve gefunden werden. Schon TARTAKOWSKY (12) hatte versucht, einen Grenzwert  $n_0$  der Schwingungsquantenzahl  $n$  zu berechnen, nur hatte er ihn nicht in Zusammenhang mit der Dissoziationsarbeit gebracht. Sein Ansatz gibt die Verhältnisse nicht in genügender Annäherung wieder. Die von ihm berechneten Werte stimmen mit denen, die durch lineare Extrapolation der Schwingungsquanten gewonnen werden, gar nicht überein. Das ist verständlich, da

zationswärme kennen muß. Das heißt, wir können zwar solche Kontinua als veranlaßt durch einen Dissoziationsprozeß *deuten*, wir können sie aber nicht umgekehrt zur Bestimmung von unbekanntem Dissoziationsarbeiten benutzen.

Nachdem wir das Prinzipielle zur Methode der Konvergenzstellen erläutert haben, wenden wir uns nun zu den Resultaten, die sie bisher geliefert hat. Dabei soll in den einzelnen Fällen gleichzeitig auf das Experimentelle, soweit es methodisch Neues bringt, eingegangen werden.

**Ergebnisse. (Atommoleküle und Ionenmoleküle.)**

**Nichtpolare Atommoleküle. Halogene.** Die Absorptionsuntersuchung hat für Chlor, Brom und Jod das Auftreten von Bandenserien mit anschließendem Kontinuum ergeben. Das Absorptionsbandenspektrum des Jods im sichtbaren Spektralbereich war schon länger bekannt und genauer untersucht worden (4) und (5). Die Technik derartigen Untersuchungen ist wohl genügend bekannt. Die Deutung der Konvergenzstelle durch FRANCK (3) und ihre Bestätigung durch DYMOND (6) durch Untersuchung der Jodfluoreszenz sind bereits ausführlich erwähnt worden. KUHN (15) untersuchte dann auf Grund der neuen Gesichtspunkte die Absorptionsspektren von Brom und Chlor im sichtbaren Spektralbereich.

Tabelle I.

I.	II.	III.	IV.	V.	VI.
Wellenlänge der Konvergenzstelle	$h \cdot \nu_e$	$2^2P_1 - 2^2P_1$	FRANCK	TURNER	D berechnet
Jod	4995 Å	2,460 V.	0,6 V.	0,937 V.	1,532 V. = 35,2 Kal.
Brom	5107 Å	2,415 V.	0,4 V.	0,454 V.	1,661 V. = 45,2 Kal.
Chlor	4785 Å	2,577 V.	0,1 V.	0,109 V.	2,538 V. = 58,5 Kal.

Die Ergebnisse sind in Tabelle I, die der KUHNschen Arbeit entnommen ist, enthalten. Von den Dissoziationsprodukten ist das eine im normalen  $^2P_{3/2}$ , das andere im metastabilen  $^2P_{1/2}$ -Zustand. Die Anregungsenergie entspricht also der Termdifferenz  $^2P_{3/2} - ^2P_{1/2}$ . In Kolonne III der Tabelle I stehen die geschätzten Werte von FRANCK und in Kolonne IV die von TURNER spektroskopisch ermittelten. V enthält die optisch bestimmten Dissoziationsarbeiten und VI zum Vergleich die thermisch bestimmten. Wir können sagen, daß wir die Dissoziationsarbeiten der Halogene jetzt mit fast optischer Genauigkeit kennen.

**Sauerstoff.** Die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs ist chemisch nicht bekannt. Aus Elektronenstoßmessungen kann sie zwischen 6,5 und 8 Volt geschätzt werden (1), während FUECKEN (16) sie auf Grund von

KRATZER (13) bemerkte, daß sein Ansatz aus theoretischen Gründen nicht allgemein gültig sein kann. Er zeigte, daß Moleküle mit einem Kraftgesetz, das in der Nähe großer Kernabstände  $r$  mit einem Glied  $\text{prop. } \frac{1}{r^2}$  oder  $\frac{1}{r}$  beginnt, wohl einen Grenzwert der Schwingungsenergie besitzen (welcher der Dissoziationsarbeit des betreffenden Zustandes entspricht), daß dieser aber nicht bei endlichen Quantenzahlen  $n$  zu liegen braucht. Während also  $E_n$  für solche Moleküle beschränkt ist, ist  $n$  unbeschränkt (siehe auch die weitere Durchrechnung dieser Ansätze bei LUDLOFF (14)). Abb. 4 stellt in Kurve (a) diesen Fall dar. Besitzt die Potenzreihe, die das Kraftgesetz darstellt, jedoch mit  $\frac{1}{r^3}$  oder noch höherer Potenz, dann sind  $E_n$  und die Grenzquantenzahl  $n_0$  endlich. Dieser Fall ist in Kurve (b) veranschaulicht, die immer die  $n$ -Achse schneiden muß, mag sie auch von irgendeiner Stelle ab durch eine Vergrößerung oder Verkleinerung der Neigung von einer Geraden abweichen. Dabei sei noch einmal darauf hingewiesen, daß für den Grenzwert der Quantenzahl die Schwingungsfrequenz  $\omega_n$  Null sein kann, aber nicht muß. Sie kann auch einen kleinen endlichen Wert haben. Das bedeutet, daß die Extrapolation nicht notwendigerweise bis  $\omega_n = 0$  durchgeführt werden muß. Wir können es auch so ausdrücken: Es ist denkbar, daß ein Kontinuum Schwingungsfrequenzdifferenzen abbrechenden Bandenzug anschließt. Der Fall der Kurve (b) stellt nun angenähert die Verhältnisse in einem homöopolaren Molekül dar. Das bedeutet, daß wir bei derartigen Molekülen mit einigem Vertrauen die Konvergenzstelle aus einer vorhandenen Bandenserie extrapolieren dürfen, um einen ungefähren Wert für die Dissoziationsarbeit zu bekommen. Handelt es sich hingegen um Moleküle, bei denen das erste Kraftgesetz erfüllt ist, dann ist eine solche Extrapolation unzulässig. Nun ist aber öfters gar nicht zu übersehen, welches Kraftgesetz gilt. Es ist auch denkbar, daß für gewisse Kernabstände das eine gilt, daß es aber für zunehmende Entfernung in das andere Gesetz übergeht. In solchen Fällen entscheidet am besten der Erfolg über die Zulässigkeit der Extrapolation.

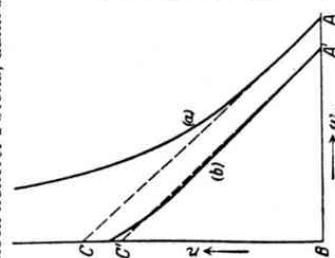


Abb. 4. Entnommen aus R. T. BIERCK und H. SPONER, Phys. Rev. 28, 260, 1926.

Ein paar Worte seien am Schluß dieses Abschnittes noch gesagt über die Schätzung der Dissoziationsarbeit aus einem Kontinuum ohne vorherige Bandenkonvergenz, wie wir es schon für die Alkalihalogenide erwähnt hatten. Wir können das nicht als Bestimmtheitsmethode ansprechen, da man für diesen Fall bereits aus anderen Quellen die Disso-

Überlegungen über die Schwingungsfrequenzen, die aus dem Temperaturanstieg der spezifischen Wärme erhalten werden können, auf 18,4 und später auf 9,1 Volt schätzte. Mit Hilfe der Methode der Konvergenzstellen ist es nun BIRGE und SPONER (17) und HOPFIELD und LEIFSON (18) gewonnen worden, die von LEIFSON (17) und HOPFIELD und LEIFSON (18) gewonnen worden waren, mit einer Genauigkeit von  $\pm 0,05$  Volt anzugeben. Es handelt sich um ein Absorptionsbandensystem im äußersten Ultraviolett, das genau wie die Jodbanden nach einer Grenze konvergiert, an die ein kontinuierliches Absorptionsgebiet anschließt. Einige Banden dieses Systems hatte schon SCHUMANN gemessen. HOPFIELD und LEIFSON benutzten das kontinuierliche Wasserstoffspektrum als Lichtquelle, das unter geeigneten Bedingungen — große Stromdichte, Drucke von 0,1—1 mm — sehr lichtstark zu erhalten ist. Als Spektrograph diente ein Vakuumgitterspektrograph. Das Absorptionsbandensystem, dessen langwelligerer Teil z. B. von FÜCHTBAUER und HOLM (19) gemessen worden ist und dessen weitere Glieder LEIFSON ausgemessen hat, erstreckt sich von  $\lambda 2025,96 \text{ \AA}$  bis  $\lambda 1756,7 \text{ \AA}$ . Die Quantenzahlen des angeregten Zustandes laufen dabei von  $n' = 0$  bis  $n' = 18$ . Aus der Extrapolation der Konvergenzstelle ( $n' = 21$ ) und der Lage des Kontinuums folgt, daß dieses 5 Angström (0,02 Volt) hinter der letzten beobachteten Bande beginnt bei  $\lambda 1751 \text{ \AA}$ . Die Energie, die dieser Wellenlänge entspricht, ist  $7,05 \pm 0,01$  Volt. Es ist jetzt nur noch zu entscheiden, wieviel Energie davon zur Anregung eines oder beider Sauerstoffatome verwendet wird. Nach HOPFIELD (20) entspricht der Normalzustand des Sauerstoffatoms einem Triplett  $P$ -Term mit den Aufspaltungen 0,01 und 0,02 Volt, der nächste Term, darüber hat bereits 9,1 Volt Energie. Daraus sehen wir, daß das eine angeregte Sauerstoffatom (oder beide) in einem metastabilen  $P$ -Term des Grundniveaus sein muß. Selbst wenn wir den größten Grad der Unsicherheit einsetzen, sind wir berechtigt zu sagen, daß die Dissoziationsarbeit des Sauerstoffmoleküls  $7,02 \pm 0,05$  Volt beträgt.

Eine lineare Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, die bis  $n = 17$  bekannt sind [auf Grund der Interpretation der RUNGE-Banden (21) durch MULLIKEN], führt auf  $n = 69$  und ergibt 6,7 Volt. Dies sei nur erwähnt, um auf die Fehlergrenzen einer derartigen linearen Extrapolation hinzuweisen.

Zur Bestimmung der Dissoziationsarbeit des ionisierten Moleküls  $O_2^+$  kommt die erste negative Sauerstoffgruppe in Frage, die als unteren Zustand den Normalzustand des Moleküls hat. Hier ist ebenfalls kein Kontinuum bekannt. Die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes ergibt für  $D$  6,46 Volt, die des angeregten Zustandes 6,40 Volt. Wir schließen, daß die Dissoziationsarbeit von  $O_2^+$  in einem normalen und ein ionisiertes Sauerstoffatom 6,5 Volt ist mit einem Fehler von einigen Zehntel Volt.

**Wasserstoff.** Die Dissoziationswärme des Wasserstoffs ist nach den verschiedensten Methoden bestimmt worden mit dem Erfolg, daß die Werte zwischen 70000 und 100000 cal. schwanken. Da der Wert sehr häufig benutzt wird zur Berechnung weiterer Wärmetönungen, in physikalischen und chemischen Kreisprozessen usw., ist es hier besonders zu begrüßen, daß das oben besprochene optische Verfahren nun zu einer genauen Festlegung dieser Atomkonstanten geführt hat. Wir haben zwei Arbeiten zu nennen, die das geleistet haben, eine von WITMER (22) und die andere von DIEKE und HOPFIELD (23).

WITMER hat einen Bandenzug des Wasserstoffviellinienspektrums analysiert, den LYMAN im Vakuumultraviolett zwischen 1650 und 1050  $\text{\AA}$  in einem Gemisch von viel Argon und wenig Wasserstoff in Emission erhalten hat. Der Bandenzug zeichnet sich durch besondere Einfachheit aus, so daß der Gang der Schwingungsquanten mit der Quantenzahl direkt daraus abgelesen werden kann. Die Banden gehen alle von einem Anfangszustand nach verschiedenen Endzuständen. Die Arbeit von DIEKE und HOPFIELD hat den Anfangszustand, den WITMER irrtümlich für den ersten Anregungszustand des nichtschwingenden Moleküls hielt, festgelegt. Darauf kommen wir gleich noch zu sprechen. WITMER hat nun die Reihe der Schwingungsfrequenzdifferenzen, die mit wachsender Quantenzahl stark abnehmen, extrapoliert auf den Wert  $w_n = 0$  und hat gefunden, daß die Schwingungsenergie an dieser Stelle auf den Wert von 4,34 Volt gewachsen ist. Da er als Endzustand der Emissionsbanden den schwingenden Normalzustand hat, liefert die Extrapolation der Schwingungsquanten direkt die Dissoziationsarbeit des Wasserstoffmoleküls, die er somit zu 4,34 Volt = 100000 cal. fand. Wir haben hier nach Abb. 3 ein Beispiel für Übergänge eines  $A$ -Zustandes nach verschiedenen  $N$ -Zuständen. Sogar das bei  $N_n$  einsetzende Kontinuum ist im Wasserstoff unter gewissen Bedingungen zu erhalten. Es ist nichts anderes als das kontinuierliche Spektrum (Literatur darüber siehe bei FRANCK und JORDAN, Anregung von Quantenspringen), das mit so viel Erfolg als kontinuierliche Lichtquelle jetzt in Untersuchungen im Vakuumultraviolett verwendet wird. Seine ultraviolette Grenze ergibt wiederum die Arbeit von DIEKE und HOPFIELD, der wir uns nun zuwenden.

In dieser Untersuchung wird das Absorptionsspektrum des Wasserstoffs studiert. Mit ein paar Worten sei auf das Experimentelle eingegangen. Da Wasserstoff in einem Spektralbereich absorbiert, für den Flußpat nicht mehr durchlässig ist, konnten keinerlei Fenster zwischen Lichtquelle und Absorptionsgefäß verwendet werden. Als dieses diente der ganze Spektrograph, der von dem Entladungsrohr nur durch den Spalt getrennt war. Das Entladungsrohr war nach den Angaben von LYMAN angefertigt. LYMAN hat nämlich gefunden, daß man bei Entladung einer starken Kapazität durch ein Entladungsrohr mit einer

Kapillaren ein kontinuierliches Spektrum erhält, das sich bis ins äußerste Ultraviolett (900 Å) erstreckt. Spektrograph und Entladungsröhr wurden durch zwei getrennte Pumpensysteme ausgepumpt, um einen beträchtlichen Druckunterschied zwischen dem Spektrographen (Absorptionsgefäß) und dem Entladungsröhr aufrecht zu erhalten. Mit der beschriebenen Anordnung wurden Absorptionen bei verschiedenen Wasserstoffdrucken gewonnen. Die Banden wurden in zwei Systeme eingeordnet, die Übergängen vom Normalzustand nach zwei angeregten Zuständen *B* und *C* entsprechen. Kontinuierliche Absorption setzt bei 849,4 Å oder 14,53 Volt ein. DIEKE und HOPFIELD deuten diese als Zeichen für die Dissoziation des Wasserstoffmoleküls in ein normales und ein angeregtes Atom im Zweiquantenzustand, der 10,15 Volt Energie hat. Daher ergibt sich für die Dissoziationsarbeit

$$D = 14,53 - 10,15$$

oder 4,38 Volt = 101.000 cal. in bester Übereinstimmung mit dem von WITMER aus der Extrapolation gefundenen. Die LYMANschen von WITMER analysierten Emissionsbanden entstehen nach der Analyse von DIEKE und HOPFIELD beim Übergang vom *B*-Zustand mit dem Schwingungsquantum 3 zu den verschiedenen Schwingungszuständen des Grundniveaus. Die Auszeichnung dieses Zustandes bei Anregung in einem Argon-Wasserstoffgemisch ist, wie hier nicht näher ausgeführt werden soll, hervorgerufen durch Stöße zweiter Art zwischen angeregten Argonatomen und normalen Wasserstoffmolekülen.

Für die ultraviolette Grenze des oben erwähnten Kontinuums in Emission ergibt sich nach DIEKE und HOPFIELD 14,53 — 4,38 = 10,15 Volt entsprechend 1215 Å in Übereinstimmung mit den Beobachtungen.

Aus den bekannten Ionisierungsspannungen des Wasserstoffatoms und -moleküls  $J_a$  und  $J_m$  (wobei  $J_m$  allerdings ziemlich unsicher ist, da man mit Elektronenstoß immer nur schwingende Wasserstoffmoleküle erzeugt), gewinnt WITMER nach der Beziehung

$$\begin{aligned} J_a + D_n &= J_m + D_1 \\ 13,54 + 4,38 &= 16,1 + D_1 \\ D_1 &= 1,82 \approx 1,8 \text{ Volt} \end{aligned}$$

oder

für die Dissoziationsarbeit des ionisierten Wasserstoffmoleküls.

**Stickstoff.** Die Dissoziationsarbeit des Stickstoffmoleküls kann nach den üblichen thermischen Methoden nicht bestimmt werden. LANGMUIR (24) gab als untere Grenze 10 Volt an, EUCKEN (16) schätzte

$D$  auf 10,1 und später auf 16,5 Volt. GRIMM (25) berechnete aus den Elektronenstoßmessungen von SMYTH (26) 15,9 Volt. Mit Hilfe einer Hypothese über die Natur des aktiven Stickstoffs hat SPONER (27) aus dem Spektrum des Nachleuchtens die Dissoziationsarbeit des Stickstoffs zu  $11,4 \pm 0,3$  Volt angegeben. Auf diese Methode wird weiter unten eingegangen. Benutzt man dagegen die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, so erhält man 11,75 Volt als Dissoziationsarbeit. Hierzu dienen die BIRGE-HOPFIELD-Banden (28) (1600 — 1200 Å), die nach den Untersuchungen von SPONER (29) ein Absorptionssystem des Stickstoffs sind und trotz der Übereinstimmung der entsprechenden Schwingungsquanten nicht dem NO angehören, wie sie ursprünglich vermutet hatte (30). Auf die Resultate der Extrapolation in den angeregten Zuständen sei hier nicht eingegangen; da die Ergebnisse noch nicht überall klar gedeutet werden können.

Für die Dissoziationsarbeit des ionisierten Moleküls ergeben sich aus den Extrapolationen in den negativen Stickstoffbanden Werte zwischen 7 und 10 Volt.

Hier sei auf eine Schwierigkeit aufmerksam gemacht. Benutzt man wieder einen Kreisprozeß nach S. 85.

$$J_a + D_n = J_m + D_1$$

und setzt darin für die Ionisierungsarbeit des Stickstoffatoms den von HOPFIELD (31) gefundenen Wert 14,5 Volt ein, so erhält man

$$\begin{aligned} 14,5 + 11,4 &= 16,5 + D_1 \\ D_1 &= 9,4 \text{ Volt} \end{aligned}$$

als Dissoziationsarbeit des Moleküls, während aus Elektronenstoßexperimenten von HOGNESS und LUNN (1) 7 Volt folgt. Das würde rückwärts einer Ionisierungsspannung des Stickstoffatoms von 12,1 Volt entsprechen. Die Diskrepanz ist bisher nicht zu erklären. Es sei nur erwähnt, daß die von HOPFIELD gefundenen 14,5 Volt die Seriegrenze des Quartettsystems darstellen, daß er ferner gefunden hat, daß die 12,1 Volt die Seriegrenze des Dublettsystems sind, welches von einem um 2,4 Volt über dem Grundniveau liegenden Term ausgeht.

**Kohlenoxyd.** Aus thermischen Daten ist über die Dissoziationswärme des Kohlenoxyds nichts bekannt. Das Termschema von CO ist von BIRGE (32) angegeben worden. Bandenkonvergenzstellen und anschließende Kontinua sind wie beim Stickstoff auch im Kohlenoxyd nicht bekannt, wie man aus der geringen Änderung der Schwingungsquanten bei den Übergängen für beide Moleküle auch erwarten würde. Aus der Extrapolation der Schwingungsquanten des Normalzustandes, die bis  $n = 22$  bekannt sind (vierte positive Kohlenstoffgruppe), erhalten BIRGE und SPONER (11) für die Dissoziationsarbeit des CO-Moleküls 11,2 Volt. Dieser Wert kann geprüft werden durch folgenden

Kreisprozeß, der durch die neue Kenntnis der Dissoziationsarbeit des Sauerstoffs berechenbar wird

$$\begin{aligned} \text{CO}_2 &= C_{\text{fest}} + \text{O}_2 - 94430 \text{ cal.} \\ \text{CO} + \frac{1}{2} \text{O}_2 &= \text{CO}_2 + 67960 \\ \text{O}_2 &= \text{O} + \text{O} - 161950 \\ C_{\text{fest}} &= C_{\text{gas}} - 141000^* \\ \text{CO} &= C_{\text{gas}} + \text{O} - 248445 \text{ cal.} \end{aligned}$$

oder  $D = 10,8$  Volt. Dieser Wert, der genauer als der durch Extrapolation gewonnene ist, zeigt zugleich die Fehlergrenze unseres obigen Verfahrens.

Die Extrapolation der Schwingungsquanten für den Normalzustand des ionisierten Kohlenoxymoleküls ergibt für die Dissoziationsarbeit von  $\text{CO}^+ 9,8$  Volt. Etwa dasselbe erhält man aus einem Kreisprozeß unter der Annahme, daß  $\text{CO}$  in  $\text{C} + \text{O}^+$  dissoziiert,

$$\begin{aligned} J_s + D_m &= J_m + D_i \\ 13,56 + 10,8 &= 14,2 + D_i, \\ D_i &= 10,16 \text{ Volt,} \end{aligned}$$

was mit dem obigen Wert befriedigend übereinstimmt.

Mit Hilfe der Extrapolation ist es selbstverständlich möglich, nicht nur die Dissoziationswärme des Normalzustandes des neutralen oder ionisierten Moleküls auszurechnen, sondern auch die der verschiedenen dazwischen liegenden angeregten Zustände. Doch ist hier darauf verzichtet worden, da es zu weit führen würde, und diese Werte auch von geringerer Wichtigkeit sind als die für den Normalzustand. Ich möchte nur darauf hinweisen, daß bei allen bisher besprochenen Molekülen die Dissoziationsarbeit der angeregten Zustände kleiner ist als die des Grundzustandes. Betrachten wir den Übergang zwischen zwei angeregten Zuständen, so ist bis auf die eine Ausnahme der ersten positiven Stickstoffgruppe die Dissoziationsarbeit des höheren Zustandes stets kleiner als die des niedrigeren, d. h. der Übergang war in allen diesen Fällen mit einer Lockerung der Bindung verknüpft.

**Stickoxyd.** Auch hier ist aus chemischen Daten nichts über die Dissoziationsarbeit bekannt. Die spektroskopische Methode, d. h. die Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes (dritte positive Stickstoffgruppe) ergibt 7,9 Volt ( $D$ ), ein Wert, der aus chemischen Daten mit Hilfe der nun bekannten Dissoziationsarbeiten von Sauerstoff und Stickstoff bestätigt werden kann.

$$\begin{aligned} \text{NO} &= \frac{1}{2} \text{O}_2 + \frac{1}{2} \text{N}_2 + 21570 \text{ cal.} + 14,7 \text{ Volt} \\ \frac{1}{2} \text{O}_2 &= \text{O} - 80975 \\ \frac{1}{2} \text{N}_2 &= \text{N} - 131000 \\ \text{NO} &= \text{O} + \text{N} - 190900 \text{ cal.} \end{aligned}$$

\* Diese und später gebrauchte chemische Gleichungen sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRSSTEIN entnommen.

† KOUR, H. und GUCKEL, M.: Naturw. 12, 139, 1924.

Das bedeutet eine Dissoziationswärme von 8,3 Volt. Die dritte positive Gruppe ist ein Beispiel für eine Verfestigung der Bindung beim Übergang vom normalen in den angeregten Zustand. Während die Extrapolation für die Dissoziationsarbeit des Grundzustandes 7,9 Volt ergeben hatte, liefert sie für diejenige des angeregten Zustandes 11,75 Volt. Wir kennen bisher wenige Beispiele dieser Art.

**Schwefel, Selen, Tellur.** Nach chemischen Methoden ist nur die Dissoziationswärme von Schwefel  $\text{S}_8$  bestimmt worden und zwar von WARTENBERG (33) zu etwa 90 000 cal. Von Selen und Tellur vermutet er nur, daß sie ähnlich große Dissoziationswärmen haben. Es handelt sich dabei aber nur um eine rohe Angabe. HENRI und TEVES (34) haben die Absorptionsspektren von Schwefeldampf untersucht und gezeigt, daß die kontinuierlichen Banden den Molekülen  $\text{S}_6$  und  $\text{S}_8$  und die diskontinuierlichen dem Molekül  $\text{S}_2$  angehören. Ganz kürzlich hat nun ROSEN (35) auf Anregung von PRINGSHEIM die Resonanz-, Fluoreszenz- und Absorptionsspektren der zweiatomigen Dämpfe von Schwefel, Selen und Tellur ausführlich untersucht und auch daraus die Dissoziationswärmen der drei Moleküle bestimmt. Er hat gefunden, daß in Absorption-Bandenlänge mit anschließendem Kontinuum auftreten. Besonders hervorzuheben soll werden, daß die Serien sich nicht bis zur Konvergenzstelle verfolgen lassen, sondern an einer Stelle plötzlich abbrechen, an der die kontinuierliche Absorption einsetzt. Auch bei niedrigen Drucken, wenn das Kontinuum noch nicht zu beobachten ist, lassen sich die Banden nur bis zu dieser Stelle verfolgen. Auffallenderweise ist dort die Schwingungsfrequenz noch nicht klein geworden, sondern sie ist kaum auf die Hälfte abgesunken. Da nach den bisherigen Vorstellungen Dissoziation klein sein muß gegenüber der Grundschiwingung des betreffenden Zustandes, so wird man den aus dieser langwelligen Grenze des Kontinuums berechneten Dissoziationsarbeiten eine geringere Genauigkeit zuschreiben müssen als den aus Konvergenzstellen gewonnenen Werten. Die kontinuierliche Absorption beginnt bei den drei Molekülen an folgenden Stellen:

Schwefel	bei $40000 \pm 10000 \text{ cm}^{-1}$	entsprechend $115000 \text{ cal.}$
Selen	" $30875$	" $88000$ "
Tellur	" $26002$	" $74500$ "

Aus diesen Werten ergeben sich dann die Dissoziationsarbeiten, indem man die atomaren Anregungsenergien subtrahiert. Leider ist nur im Falle des Schwefels einiges über das Atom bekannt. Nach HOPFIELD (36) ist wie beim Sauerstoff der Grundterm ein Triplett-P-Term mit den Aufspaltungen 0,02 und 0,07 Volt. Daraus ergibt sich für die Dissoziationswärme von  $\text{S}_2$  der Wert  $D = 112000 \pm 5000 \text{ cal.}$

Für Se und Te ist man auf eine Abschätzung der Anregungsenergie angewiesen, die ROSEN in derselben Weise vornimmt, wie FRANCK es

bei den Halogenen getan hatte (s. S. 8). Er erhält für Se 0,18 und 0,54 Volt und für Te 0,42 und 1,26 Volt.

Um einen Maßstab für die Fehlergrenze dieser Abschätzung zu geben, sei noch erwähnt, daß ROSEN für S die Werte 0,04 und 0,12 Volt erhält an Stelle der experimentell bestimmten Werte 0,02 und 0,07 Volt. Danach bekommt er als Grenzen für die Dissoziationswärmen

von Se, 84 000 — 62 000 cal.  
von Te, 65 000 — 44 000 "

Benutzt man dagegen zur Berechnung das Extrapolationsverfahren der Schwingungsquanten, so erhält man aus dem angeregten Zustand als Konvergenzgrenzen für

S, 48 000  $\text{cm}^{-1}$  entspr. 138 000 cal.  
Se, 34 000 " " 97 000 "  
Te, 29 000 " " 83 000 "

Wie oben ergibt sich hieraus für die Dissoziationsarbeiten

S, 125 000  $\pm$  5 000 cal.  
Se, 93 000 — 71 000 cal.  
Te, 73 000 — 52 000 cal.

Aus der Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, erhält man folgende Werte

S, 128 000 cal.  
Se, 85 500 "  
Te, 84 500 "

**Polare Atommoleküle.** In allen bisher besprochenen Beispielen handelte es sich um Moleküle, in denen im Grundzustande zwei Atome gegeneinander schwingen. Überall zeigte sich das gleiche Verhalten: Durch Lichtabsorption kann nur ein Dissoziationsprozeß eingeleitet werden, bei dem sich ein normales und ein angeregtes Atom bilden. Wir wollen diese Tatsache mit FRANCK als typisch für Atomverbindungen ansehen. Dabei ist es gleichgültig, ob die Atomverbindungen ein elektrisches Moment besitzen oder nicht. (Polare und nichtpolare Atommoleküle.) Die meisten der eben besprochenen Moleküle gehören zur letzten Klasse. Wir werden im folgenden noch einige Vertreter der ersten kennen lernen. Hier sei zwischen vorweggenommen, daß auch Moleküle, in denen Ionen gegeneinander schwingen (d. h. solche, die bei genügender Steigerung der Schwingungsenergie im Grundzustande in zwei entgegengesetzt geladene Ionen dissoziieren würden), durch Lichtabsorption photochemisch zerlegt werden können. Unsere Beispiele werden uns zeigen, daß bei Ionenmolekülen Dissoziation in ein normales und ein angeregtes Atom und außerdem in zwei normale Atome stattfinden kann (siehe auch S. 82). Der letzte Vorgang geschieht bei der niedrigsten Anregungsstufe und ist charakteristisch für Ionenmoleküle. Daß man die Vorgänge theoretisch verstehen kann, hat HUND (37) mit Hilfe der Quanten-

mechanik gezeigt, indem er untersuchte, wie die Terme eines Moleküls mit den Termen zweier getrennter Atome oder Ionen zusammenhängen. Die Terme eines Moleküls gehen bei adiabatischer Auseinanderführung der Kerne entweder über in Terme der einzelnen Atome oder in Terme der einzelnen Ionen.

Wir kommen nun noch zu einigen Beispielen von Atommolekülen, die ein elektrisches Moment besitzen.

**Silberjodid.** Die thermische Dissoziationsarbeit beträgt 47 000 cal. FRANCK und KUHN (38) untersuchten das Absorptions- und Fluoreszenzspektrum des Silberjodids und stellten dabei das Auftreten eines kontinuierlichen Absorptionsspektrum fest, das von einer Zahl scharfer Absorptionsbanden überlagert wird. Das Maximum des Kontinuums liegt bei 3170 Å, die langwellige Grenze bei 3500 Å. Dieses Spektrum wird durch die Annahme einer Dissoziation in ein normales Silberatom und ein angeregtes Jodatom gedeutet. Eine Zerlegung in ein normales Halogenatom und ein angeregtes Silberatom kommt in diesem Spektralbereich wegen der großen Anregungsenergie des Ag nicht in Frage. Eine Dissoziation in zwei normale Atome sollte ein viel langwelligeres Kontinuum ergeben. Der aus der Grenze berechnete Energiebetrag ist 76 000 cal., die Anregung des Jodatoms ( $2^1P_1 - 2^1P_1$ ) beträgt 22 000 cal., so daß sich für die Dissoziationsarbeit  $76 000 - 22 000 = 54 000$  cal. ergibt, die mit den aus chemischen Methoden sich ergebenden 47 000 cal. zu vergleichen sind. In diesem Falle ist die optische Methode weit ungenauer als die chemische. Eine wirklich genaue optische Bestimmung der Dissoziationsarbeit ist immer nur dort möglich, wo eine Bandenkonvergenzstelle liegt. Ich erwähne das Beispiel hier auch nur, weil die spektroskopische Bestimmung der Dissoziationswärme das interessante Resultat liefert, daß gasförmiges Silberjodid im Grundzustande eine Verbindung ist, die nicht zu den Ionen-, sondern zu den Atommolekülen zu rechnen ist. Dieses Ergebnis ist in der genannten Arbeit näher diskutiert.

Die Methode der Extrapolation liefert dafür einen weiteren Beweis. Das Studium der mit verschiedenen Linien angeregten Resonanzlinien zuge gestattet nämlich die Bestimmung der Schwingungsquanten des Normalzustandes, deren Extrapolation für die Dissoziationsarbeit einen Wert von etwa 54 000 cal. ergibt. Er stimmt, wie man sieht, mit der Dissoziationsenergie in Atome und nicht mit der in Ionen überein.

**Jodwasserstoff, Chlorwasserstoff.** Auch hier handelt es sich weniger um eine genaue optische Festlegung der Dissoziationsarbeit, als um die damit verbundenen interessanten Ergebnisse über die Bindungsart. Zwar ist es nicht Zweck dieses Referates, darüber ausführlich zu berichten, doch möchte ich wenigstens mit ein paar Worten darauf eingehen. Die

<sup>1</sup> Das gleiche gilt nach einer neuen Untersuchung von FRANCK und KUHN auch für AgBr und AgCl.

nach chemischen Methoden bestimmte Dissoziationsarbeit für HJ beträgt 69 300 cal. Das Absorptionsspektrum von HJ im Ultraviolett ist von COEHN und STUCKARDT (39), später von BONHOEFFER und STEINER (40) und kürzlich von TINGEY und GERKE (40a) untersucht worden. Sie beobachteten ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einer langwelligen Grenze bei 3200 Å. BONHOEFFER und STEINER kommen zu dem Schluß, daß dieses Kontinuum durch eine Dissoziation des HJ in einem Elementarakt veranlaßt sei, ohne zu einer Entscheidung über die Verwendung der Überschußenergie zu kommen. FRANCK und KUHN (38) nahmen an, daß sie zur Anregung des  $^2P_1$ -Zustandes des Jodatoms verbraucht wird. Dann berechnet sich die Dissoziationsarbeit in der üblichen Weise folgendermaßen: Energie der langwelligen Absorptionsgrenze entsprechend 88 000 cal. — Anregungsenergie des Jodatoms entsprechend 22 000 cal. = Dissoziationsarbeit des Jodwasserstoffs entsprechend 66 000 cal. Der Wert stimmt mit dem aus chemischen Daten gewonnenen so gut überein, daß an der Deutung des Prozesses kaum zu zweifeln ist. Damit muß man annehmen, daß auch Jodwasserstoff ein Atommolekül und kein Ionenmolekül ist.

In Analogie dazu würde man ein gleiches Verhalten des Chlorwasserstoffs annehmen. Die Dissoziationsarbeit in neutrale Atome berechnet sich aus chemischen Daten zu 4.33 Volt entsprechend 99 000 cal. Es ist übrigens ganz interessant, daß die Extrapolation der Schwingungszahlen des Grundzustandes, die nur bis  $n = 3$  bekannt sind; für  $D$  den Wert 5 Volt liefert (11). Da HCl immer als Ionenmolekül angesprochen wurde, verglichen BIRGE und SPONER diesen Wert mit der von HUND (41) und KEMBLE (42) berechneten Dissoziationsarbeit in Ionen, die viel höher ist (13,7 bzw. 10,9 Volt). Die schlechte Übereinstimmung erklärt sie durch die Unzulässigkeit der Extrapolation bei dem im HCl herrschenden Kraftgesetz. Durch die Experimente mit Jodwasserstoff scheint es nun aber, daß im Chlorwasserstoff im Grundzustande Atome gegeneinander schwingen, daß es also zu den Atommolekülen mit elektrischem Moment gerechnet werden muß. In Analogie zu HJ würde man ein kontinuierliches Spektrum mit langwelliger Grenze bei etwa 2800 Å erwarten. Im Vakuumultraviolett sind von LEIFSON (17) vier breite Absorptionsbänder beobachtet worden, deren Deutung aber nicht möglich ist, solange man über das Chloratomspektrum nichts weiß.

**Ionenmoleküle.** Wir kommen nun zu Vertretern von Ionenmolekülen. In allen zu besprechenden Fällen handelt es sich nicht um eine genaue optische Festlegung der Dissoziationsarbeit. Es sind weder Bandenkonvergenzen bekannt, noch können Extrapolationen ausgeführt werden, sondern es treten Kontinua ohne vorherige Bandenkonvergenz auf. Wir haben schon auf S. 87 erwähnt, daß wir zwar solche Kontinua als veranlaßt durch einen Dissoziationsprozeß deuten, daß wir sie aber nicht umgekehrt zur Bestimmung von unbekanntesten Disso-

ziationsarbeiten benutzen können. Darum sei hier nur ganz kurz auf diese Frage eingegangen.

**Alkalihalogenide.** An den Alkalihalogeniden hat TERENIN (9) als erster gezeigt, daß Ionenmoleküle durch Lichtabsorption photochemisch in neutrale Atome zerlegt werden können. Daß dies in einem Elementarakt geschieht, hat dann KONDRATJEW (10) bewiesen. Auf die TERENINsche Methode, die schon auf S. 82 gestreift wurde, soll erst später eingegangen werden. Sie ist zwar mit der bis jetzt besprochenen sehr verwandt, liefert aber keine Bandenkonvergenzen und keine Banden, aus denen solche extrapoliert werden könnten. Auch ist nach seinem Verfahren die Feststellung einzelner Kontinua nicht möglich. Diese wurden von v. ANGERER und MÜLLER (43), MÜLLER (44) und FRANCK, KUHN und ROLLEFSON (3) beobachtet. v. ANGERER und MÜLLER hatten die kontinuierlichen Absorptionsspektren der Alkalihalogenide ursprünglich als Elektronenaffinitätsspektren der Anionen gedeutet, doch war in der Arbeit von MÜLLER, die auf Anregung von JOOS und v. ANGERER ausgeführt wurde, diese Erklärung wieder zurückgenommen worden. Dasselbe experimentelle Ergebnis hat die Arbeit von FRANCK, KUHN und ROLLEFSON, die zum Teil mit anderen Methoden durchgeführt wurde. Diese Autoren zeigen, daß die niedrigste Zerlegungsstufe eines Ionenmoleküls zu zwei normalen (nicht angeregten) Atomen führt, da in diesem Falle die Nichtionverbindung einen Anregungszustand des Ionenmoleküls darstellt. Die Ergebnisse sind kurz folgende: Alle untersuchten Alkalihalogenide besitzen kontinuierliche Absorptionsspektren, deren langwellige Grenze sich mit wachsendem Druck und wachsender Temperatur nach längeren Wellenlängen verschiebt. Die Kontinua besitzen Maxima, deren Wellenlänge sich unter den genannten Bedingungen nicht ändert. Die Chloride besitzen ein Maximum, die Bromide zwei Maxima mit einem Abstand von 3200  $\text{cm}^{-1}$ , die Jodide zwei Maxima mit einem Abstände von 8000  $\text{cm}^{-1}$  und bei Natriumjodid wurde der Beginn eines dritten Anstieges beobachtet. Die langwellige Grenze des ersten Absorptionsgebietes entspricht einer Dissoziation in normale Atome, wie folgende Tabelle aus der genannten Arbeit zeigt.

Tabelle 2.

	Langwelliger Beginn des ersten Absorptionsgebietes $\lambda$	Thermisch berechnete Dissoziationsarbeit cal./Mol.
NaJ	3900 Å	63 000
KJ	3800 Å	84 000
CsJ	3800 Å	75 000
NaBr	3100 Å	84 000
KBr	3100 Å	100 000
KCl	2800 Å	103 000

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VI.

nach chemischen Methoden bestimmte Dissoziationsarbeit für HJ beträgt 69 300 cal. Das Absorptionsspektrum von HJ im Ultraviolett ist von COEHN und STUCKARDT (39), später von BONHOEFFER und STEINER (40) und kürzlich von TINGEY und GERKE (40a) untersucht worden. Sie beobachteten ein kontinuierliches Absorptionsspektrum mit einer langwelligen Grenze bei 3200 Å. BONHOEFFER und STEINER kommen zu dem Schluß, daß dieses Kontinuum durch eine Dissoziation des HJ in einem Elementarakt veranlaßt sei, ohne zu einer Entscheidung über die Verwendung der Überschußenergie zu kommen. FRANCK und KUHN (38) nahmen an, daß sie zur Anregung des  $^2P_1$ -Zustandes des Jodatoms verbraucht wird. Dann berechnet sich die Dissoziationsarbeit in der üblichen Weise folgendermaßen: Energie der langwelligen Absorptionsgrenze entsprechend 88 000 cal. — Anregungsenergie des Jodatoms entsprechend 22 000 cal. = Dissoziationsarbeit des Jodwasserstoffs entsprechend 66 000 cal. Der Wert stimmt mit dem aus chemischen Daten gewonnenen so gut überein, daß an der Deutung des Prozesses kaum zu zweifeln ist. Damit muß man annehmen, daß auch Jodwasserstoff ein Atommolekül und kein Ionenmolekül ist.

In Analogie dazu würde man ein gleiches Verhalten des Chlorwasserstoffs annehmen. Die Dissoziationsarbeit in neutrale Atome berechnet sich aus chemischen Daten zu 4.33 Volt entsprechend 99 000 cal. Es ist übrigens ganz interessant, daß die Extrapolation der Schwingungszahlen des Grundzustandes, die nur bis  $n = 3$  bekannt sind, für  $D$  den Wert 5 Volt liefert (11). Da HCl immer als Ionenmolekül angesprochen wurde, verglichen BIRGE und SPONER diesen Wert mit der von HUND (41) und KEMBLE (42) berechneten Dissoziationsarbeit in Ionen, die viel höher ist (13,7 bzw. 10,9 Volt). Die schlechte Übereinstimmung erklärt sich durch die Unzulässigkeit der Extrapolation bei dem im HCl herrschenden Kraftgesetz. Durch die Experimente mit Jodwasserstoff scheint es nun aber, daß im Chlorwasserstoff im Grundzustande Atome gegeneinander schwingen, daß es also zu den Atommolekülen mit elektrischem Moment gerechnet werden muß. In Analogie zu HJ würde man ein kontinuierliches Spektrum mit langwelliger Grenze bei etwa 2800 Å erwarten. Im Vakuumultraviolett sind von LEIFSON (17) vier breite Absorptionsbänder beobachtet worden, deren Deutung aber nicht möglich ist, solange man über das Chloratomspektrum nichts weiß.

**Ionenmoleküle.** Wir kommen nun zu Vertretern von Ionenmolekülen. In allen zu besprechenden Fällen handelt es sich nicht um eine genaue optische Festlegung der Dissoziationsarbeit. Es sind weder Bandenkonvergenzen bekannt, noch können Extrapolationen ausgeführt werden, sondern es treten Kontinua ohne vorherige Bandenkonvergenz auf. Wir haben schon auf S. 87 erwähnt, daß wir zwar solche Kontinua als veranlaßt durch einen Dissoziationsprozeß denken, daß wir sie aber nicht umgekehrt zur Bestimmung von unbekanntesten Disso-

ziationsarbeiten benutzen können. Darum sei hier nur ganz kurz auf diese Frage eingegangen.

**Alkalihalogenide.** An den Alkalihalogeniden hat TERENIN (9) als erster gezeigt, daß Ionmoleküle durch Lichtabsorption photochemisch in neutrale Atome zerlegt werden können. Daß dies in einem Elementarakt geschieht, hat dann KONDRATJEW (10) bewiesen. Auf die TERENINsche Methode, die schon auf S. 82 gestreift wurde, soll erst später eingegangen werden. Sie ist zwar mit der bis jetzt besprochenen sehr verwandt, liefert aber keine Bandenkonvergenzen und keine Banden, aus denen solche extrapoliert werden könnten. Auch ist nach seinem Verfahren die Feststellung einzelner Kontinua nicht möglich. Diese wurden von v. ANGERER und MÜLLER (43), MÜLLER (44) und FRANCK, KUHN und ROLLEFSON (3) beobachtet. v. ANGERER und MÜLLER hatten die kontinuierlichen Absorptionsspektren der Alkalihalogenide ursprünglich als Elektronenaffinitätspektren der Anionen gedeutet, doch war in der Arbeit von MÜLLER, die auf Anregung von JOOS und v. ANGERER ausgeführt wurde, diese Erklärung wieder zurückgenommen worden. Das selbe experimentelle Ergebnis hat die Arbeit von FRANCK, KUHN und ROLLEFSON, die zum Teil mit anderen Methoden durchgeführt wurde. Diese Autoren zeigen, daß die niedrigste Zerlegungsstufe eines Ionmoleküls zu zwei normalen (nicht angeregten) Atomen führt, da in diesem Falle die Nichtionenverbindung einen Anregungszustand des Ionmoleküls darstellt. Die Ergebnisse sind kurz folgende: Alle untersuchten Alkalihalogenide besitzen kontinuierliche Absorptionsspektren, deren langwellige Grenze sich mit wachsendem Druck und wachsender Temperatur nach längeren Wellenlängen verschiebt. Die Kontinua besitzen Maxima, deren Wellenlänge sich unter den genannten Bedingungen nicht ändert. Die Chloride besitzen ein Maximum, die Bromide zwei Maxima mit einem Abstand von 3200 cm<sup>-1</sup>, die Jodide zwei Maxima mit einem Abstand von 8000 cm<sup>-1</sup> und bei Natriumjodid wurde der Beginn eines dritten Anstieges beobachtet. Die langwellige Grenze des ersten Absorptionsgebietes entspricht einer Dissoziation in normale Atome, wie folgende Tabelle aus der genannten Arbeit zeigt.

Tabelle 2.

	Langwelliger Beginn des ersten Absorptionsgebietes $\lambda$	Thermisch berechnete Dissoziationsarbeit cal./Mol.
NaJ	3090 Å	63 000
KJ	3800 Å	84 000
CsJ	3800 Å	75 000
NaBr	3100 Å	75 000
KBr	3100 Å	91 000
KCl	2800 Å	103 000

Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften VI.

zulässig, da bei Dissoziation durch Rotation eine Trennung der Atome mit kinetischer Relativenergie erfolgen müßte.

**Fluoreszenzmethode.** Als weitere spektroskopische Methode sei die photochemische Zerlegung eines Ionenmoleküls durch Lichtabsorption gezeigt. Experimentell wird so verfahren, daß das betreffende Molekül mit Licht bestimmter Wellenlänge bestrahlt und zugeführt wird, ob von den durch die Dissoziation entstehenden Atomen Fluoreszenzlicht ausgesandt wird. Der Energiebetrag der absorbierten Energie minus der Anregungsenergie, die aus der Fluoreszenz berechnet wird, ist gleich der Dissoziationsarbeit des betreffenden Moleküls. Auf die Verhältnisse bei Natriumjodid wurde schon auf S. 82 und 97 eingegangen. TERENIN hat ferner Thalliumjodiddampf mit Licht, welches kurzweiliger als  $2080 \pm 20 \text{ \AA}$  ist, bestrahlt und dabei die Emission der Thalliumlinie  $2776 \text{ \AA}$  (und ebenfalls  $5351 \text{ \AA}$ ) beobachtet. Er schließt, daß das TlJ-Molekül in ein normales Jodatom und ein Tl-Atom im  $2 S$ -Zustande dissoziiert wird. Daraus berechnet er die Dissoziationsarbeit folgendermaßen:

$136000 \pm 1000 \text{ cal.}$  (entspr.  $2080 \pm 20 \text{ \AA}$ ) —  $75000 \text{ cal.}$  (entspr.  $3776$ ) =  $61000 \pm 1000 \text{ cal.}$  TERENIN nimmt an, daß die Genauigkeit dieser Methode die der thermochemischen, welche  $60200 \text{ cal.}$  liefert, weit übertrifft. Das kann man aber wohl nicht annehmen, da man keinen Anhaltspunkt dafür hat, mit welcher Relativenergie die beiden Atome sich trennen. Wie schon erwähnt, liefert nur das Auftreten einer Bandenkonvergenzstelle einen sehr genauen Wert der Dissoziationsarbeit, wohl den genauesten, den man bisher erhalten kann. Die Fluoreszenzmethode könnte aber zu einer exakten Bestimmungsmethode ausgebaut werden, wenn man die Relativenergie der beiden sich trennenden Atome bestimmt. Bisher ist nur qualitativ von HOENESS und FRANCK (48) gezeigt worden, daß mit abnehmender Wellenlänge des eingestrahelten Lichtes ein zunehmender Doppelfekt des ausgesandten Fluoreszenzlichtes zu beobachten ist.

**Methode der Chemilumineszenz.** Als eine besonders aussichtsreiche Methode der optischen Bestimmung von Dissoziationsarbeiten ist noch die Methode der Chemilumineszenz zu nennen. Begründet wurde sie durch Untersuchungen von HABER und ZISCH (49). Das Prinzip ist kurz folgendes: Man läßt Atome sich zu Molekülen vereinigen und verwendet die dabei freiwerdende Energie (Verbindungswärme) zur Anregung von Atomen oder Molekülen des gleichen oder eines zugehörigen Gases. Die höchste Anregungsstufe ergibt dann die obere Grenze für die Dissoziationsarbeit. Die Methode, die noch mitten in der Entwicklung begriffen ist, ist besonders von KALIMANN, POLANYI und ihren Mitarbeitern (50), sowie von LILJAKOW und TERENIN (51) benutzt worden. Die Schwierigkeit der Deutung der Ergebnisse liegt darin, daß oft sich an die

Das zweite Absorptionsgebiet entspricht einem Zerfall in ein normales Alkali- und ein angeregtes Halogenatom, wie die nächste Tabelle zeigt, in der die Abstände der beiden Maxima verglichen sind mit der niedrigsten Anregungsenergie der Halogenatome. Die Möglichkeit des Auftretens weiterer Maxima bei kürzeren Wellenlängen und ihre Deutung werden in der Arbeit diskutiert.

Bevor ich den Abschnitt über die Ergebnisse, die mit Hilfe der Methode der Konvergenzstellen gewonnen sind, abschließe, sei noch erwähnt, daß V. HENRI (45) und seine Schüler Absorptionsspektren zahlreicher organischer Moleküle untersucht und sie einzelnen sogenannten Prädissoziationsstufen der betreffenden Moleküle zugeordnet haben. Da die Resultate bei diesen komplizierten Gebilden noch nicht klar gedeutet sind, soll, wie oben erwähnt, in diesem Bericht nicht näher darauf eingegangen werden.

**Berechnung der Dissoziation aus Rotationspektren.** Bei unseren bisherigen Berechnungen der Dissoziationsarbeit aus optischen Daten haben wir immer den Gang der Schwingungsquanten benutzt, sei es, daß er zu einer Bandenkonvergenzstelle führte, sei es, daß wir diese extrapoliert haben. Man könnte auch daran denken, den Gang der Rotationsquanten zu studieren, um daraus etwas über die Dissoziationsarbeit zu erfahren. Schon MULLIKEN (46) hat das plötzliche Abbrechen der Rotationsquanten bei  $m = 11$  im schwingungslosen Grundzustand von CaH dadurch erklärt, daß die Zufügung eines weiteren Quants zur Dissoziation des Moleküls infolge der großen Zentrifugalkräfte führen würde. LUDLOFF (14) hat ein derartiges Abbrechen der Linien in einer Einzelbande theoretisch darzustellen versucht. Er macht die Annahme, daß ein Molekül instabil wird, sobald seine Rotationsenergie soweit gestiegen ist, daß die Kraft zwischen den Kernen ein Maximum hat. In der Tat findet er für die Moleküle HgH, AlH, CaH maximale Rotationsquantenzahlen, die mit seiner Berechnung gut übereinstimmen. Theoretisch kann jedoch nach mündlicher Mitteilung von Herrn FRANCK dieser Gesichtspunkt nicht einwandfrei begründet werden. Das Abreißen des Bandenzugs dürfte eher durch die Annahme zu deuten sein, daß, sobald die Kraft zwischen den Kernen ein Extremum hat, weitere Rotationsquanten nur gemeinschaftlich mit Schwingungsquanten übertragen werden können. Eine Berechnung der Dissoziationsarbeit aus dem Abreißen der Linien einer Einzelbande wäre, selbst wenn LUDLOFFS Vorstellung zu Recht bestünde, nicht

Tabelle 3:

	$h\nu_1 - h\nu_2$ cm <sup>-1</sup>	$2P_2 - 2P_1$ cm <sup>-1</sup>
NaJ	8000	7600
NaBr	3300	3700
KBr	3000	
RbBr	3100	
NaCl, KCl u. a.	0	880

Primärreaktionen Folgereaktionen anschließen, die die einfache Übersicht stören. Es seien darum hier nur zwei Fälle erwähnt, bei denen die Verhältnisse klarer zu liegen scheinen. Es handelt sich um die Bestimmungen der Dissoziationsarbeit von Wasserstoff und Stickstoff aus dem Verhalten des aktiven Wasserstoffs und des aktiven Stickstoffs, d. h. aus der Rückbildung von Wasserstoffmolekülen aus H-Atomen und Stickstoffmolekülen aus N-Atomen.

R. W. WOOD (52) und später BONHOEFFER (53) haben gezeigt, daß in den Teilen eines mit nicht ganz reinem Wasserstoff gefüllten Entladungsröhres, die weit von den Elektroden entfernt sind, unter dem Einfluß der Entladung des Wasserstoffs praktisch vollständig dissoziiert ist und in einatomiger Form aus dem Rohr durch schnellwirkende Pumpen in Ansatzrohre hinübergelumpt werden kann. Die Verunreinigung, z. B. Sauerstoff oder Wasserdampf, dient dazu, die katalytische Rückbildung der Wasserstoffatome zu Molekülen an der Wand zu verhindern. Bringt man Substanzen mit katalytisch wirkender Oberfläche in den Strom des dissoziierten Wasserstoffs, so bewirken sie Molekülbildung. Aus der langen Lebensdauer des aktiven (atomaren) Wasserstoffs (von BONHOEFFER bis  $\frac{1}{3}$  Sek. beobachtet) geht hervor, daß die Molekülbildung nicht beim Zusammenstoß zweier H-Atome eintreten kann, sondern bei Dreierstößen, die seltener stattfinden. Misch man leicht anregbares Fremdgas hinzu, so wird es als dritter Stoßpartner durch die freierwellige Rekombinationswärme angeregt. BONHOEFFER beobachtete z. B. bei zugemischtem Natrium die Emission der D-Linien. Aus der Anregungsenergie der auftretenden Spektrallinien gewinnt er eine obere Grenze für die Dissoziationsarbeit.

SPONER (27) und BONHOEFFER und KAMINSKY (54) haben diese Überlegungen auf den aktiven Stickstoff angewandt. Schon STRUTT (55) hatte einmal vermutet, daß das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs durch einen Assoziationsprozeß hervorgerufen sei, d. h. dissoziierte Stickstoffatome verbinden sich wieder zu molekularem Stickstoff. Doch hat er die Vorstellung nicht weiter verfolgt. In Analogie zum Wasserstoff werden die durch aktiven Stickstoff hervorgerufenen Chemilumineszenzen von Metalldämpfen dadurch erklärt, daß die bei der Verbindung von Stickstoffatomen zu Stickstoffmolekülen freiwerdende Energie beim Zusammenstoß auf die Metallatome übertragen wird. Der Unterschied gegenüber Wasserstoff besteht nur darin, daß die Dissoziationsarbeit des Stickstoffs wesentlich größer ist und sogar genügt, um normale Stickstoffmoleküle bei einem Dreierstoß zum Leuchten anzuregen. So entsteht das Nachleuchten des aktiven Stickstoffs, in dem, wie STRUTT und FOWLER (54) bewiesen, die erste positive Stickstoffgruppe in abnormer Intensitätsverteilung auftritt. Nach der Analyse des Spektrums durch BIRGE (56) entspricht diese Intensitätsverteilung dem Übergang aus einem bestimmten Anregungszustand mit bestimmten Quanten in nieder-

quantige Endzustände. Banden der zweiten positiven Gruppe sind nicht beobachtet. Daraus gewinnt SPONER (27), da die Anregungsstufen der Stickstoffbanden bekannt sind, als Grenzen für die Dissoziationsarbeit die Werte 11,4 und 13,0 Volt. Aus dem bevorzugten Auftreten der Banden mit dem Schwingungsquant 11 schließt sie, daß  $D$  etwa 11,4 Volt ist. Dieser Wert wird durch die auf S. 16 angegebene Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes, die 11,75 Volt ergeben hat, bestätigt. Trotzdem scheint es durch neue Untersuchungen von BONHOEFFER und KAMINSKY (54, 57) zweifelhaft, ob das oben angenommene Bild des Reaktionsverlaufs zu Recht besteht. Sie konnten nämlich zeigen, daß statt der von der Dreierstofftheorie erwarteten Zunahme der Lichtintensität des Nachleuchtens mit wachsendem Stickstoffdruck eine Ab-

Tabelle 4.

	$D$ spektroskopisch		$D$ chemisch cal.	Bemerkungen	
	Volt	cal.			
Cl <sub>2</sub>	2,538	58 500	2,47	57 000	
Br <sub>2</sub>	1,991	45 200	2,00	46 200	
I <sub>2</sub>	1,532	35 200	1,5	34 500	
O <sub>2</sub>	7,02	162 000			
O <sub>3</sub>	6,5	150 000			
H <sub>2</sub>	4,38	101 000	3,04	4,34	70 000--100 000
H <sub>2</sub>	1,8	41 600			physik. Kreisprozeß
N <sub>2</sub>	11,4	263 000			
N <sub>2</sub>	11,75	272 000			
CO	etwa 9	208 000			
	11,2	258 000	10,8*	249 000	chemischer Kreisprozeß mit d. Wert $D_{O_2} = 7,02$ Volt
CO	9,8	226 000			
NO	7,9	182 000	8,3	191 000	chemischer Kreisprozeß mit $D_{O_2} = 7,02$ und $D_{N_2} = 11,4$ Volt
S <sub>2</sub>	etwa 5,2	etwa 120 000	3,9	90 000	
Se <sub>2</sub>	" 3,7	" 85 000			
Te <sub>2</sub>	" 3,0	" 70 000			
AgJ	2,3	54 000	2,05	47 000	
HJ	2,9	66 000	3,0	69 300	
KCl	4,5	103 000	4,5	103 000	
KBr	3,0	91 000	4,3	100 000	
NaBr	3,9	91 000	3,6	84 000	
CsJ	3,3	75 000	3,3	75 000	
KJ	3,3	75 000	3,6	84 000	
NaJ	3,2	73 000	2,7	63 000	
TlJ	2,6	61 000	2,6	60 200	

nahme eintritt. Ebenso ist die Analogie zum aktiven Wasserstoff in einigen Punkten recht unvollkommen. Nur weitere Experimente können die Frage entscheiden, ob aktiver Stickstoff atomar ist. Man könnte daran denken, zu untersuchen, ob von nachleuchtendem Stickstoff die Atomlinien absorbiert werden, da freie Stickstoffatome vorhanden sein müßten, wenn das Nachleuchten bei ihrer Vereinigung zu Molekülen zustande kommt.

Zum Schluß sind die Ergebnisse in einer Tabelle zusammengefaßt. Zum Vergleich sind die aus chemischen Daten gewonnenen Dissoziationsarbeiten angeführt. Die mit einem Kreuz bezeichneten Werte sind erst mit Hilfe der neuen spektroskopischen Daten aus einem Kreisprozeß gewonnen. Die spektroskopischen Werte unter dem Strich sind ziemlich ungenau aus den im Text angegebenen Gründen.

Die vorstehenden Ausführungen haben gezeigt, daß die spektroskopischen Methoden sehr geeignet sind, etwas über die Dissoziationsarbeiten von Molekülen zu erfahren. Immer mehr wird man lernen, aus den Spektren abzulesen, was für Vorgänge sich in den Atomen und Molekülen abspielen. Obgleich diese Entwicklung erst im Anfang steht, hat sie schon jetzt ganz wesentlich unsere Kenntnisse über Molekülbindung und so wichtige chemische Konstanten, wie die Dissoziationswärmen, bereichert.

#### Literaturverzeichnis.

1. SPONER, H.: Naturwissenschaften 14, 275, 1926. — HOGNESS, T. R. und LUNN, E. G.: Physical Review, 27, 732, 1826. — Dies.: Ebenda, 30, 26, 1927. Siehe auch GRIMM, H. G.: Zeitschr. f. Elektrochemie, 31, 474, 1925.
2. BORN, M. und HEISENBERG, W.: Zeitschr. f. Physik, 23, 388, 1924.
3. FRANCK, J.: Transact. of the Far. Soc. 21, Teil 3, 1925. — FRANCK, J., KUHN, H. und KOLLEFFSON, G.: Zeitschr. f. Physik 43, 155, 1927.
4. PRINGSHEIM, P.: Ebenda 5, 130, 1921.
5. MECKE, R.: Ann. d. Physik 71, 104, 1924.
6. DYMOND, E. G.: Zeitschr. f. Physik 34, 553, 1925.
7. CONDON, E.: Physical Review 28, 1182, 1926.
8. TURNER, L. A.: Ebenda 27, 397, 1926.
9. TERENIN, A.: Zeitschr. f. Physik 37, 98, 1926.
10. KONDRATJEW, V.: Ebenda 39, 191, 1926.
11. BIRGE, R. T. und SPONER, H.: Physical Review 28, 260, 1926.
12. TARTAKOWSKY, P.: Zeitschr. f. Physik 24, 98, 1924.
13. KRATZER, A.: Ebenda 26, 40, 1924.
14. LUDLOFF, H.: Ebenda 39, 529, 1926.
15. KUHN, H.: Naturwissenschaften, 14, 600, 1926. — Ders.: Zeitschr. f. Physik, 39, 77, 1927.
16. FÜCKEN, A.: Laegbe's Ann. d. Chem. 440, 111, 1924.
17. LEIPSON, S. W.: Astroph. Journ. 63, 73, 1926.
18. HOFFFIELD, J. J. und LEIPSON, S. W.: Physical Review 25, 716(A), 1925.
19. FICHTBAUER, Chr. und HOLM, E.: Physikal. Zeitschr. 26, 345, 1925.
20. HOFFFIELD, J. J.: Astroph. Journ. 59, 114, 1924. Siehe auch APORTE, O.: Naturwissenschaften 12, 508, 1924.

21. RUNGE, C.: Physica, 1, 254, 1921.
22. WITMER, E. E.: Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (U. S. A.) 12, 238, 1926. — Ders.: Physical Review 28, 1223, 1926.
23. DIEKE, G. H. und HOFFFIELD, J. J.: Zeitschr. f. Physik 40, 209, 1926.
24. LANGMUIR, J.: Journ. Ann. Chem. Soc. 34, 860, 1912; 37, 417, 1915.
25. GRIMM, H. G.: Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 474, 1925.
26. SMYTH, A.: Proc. of the Roy. Soc. of London (A) 105, 116, 1923. — Ders.: Ebenda 104, 121, 1923.
27. SPONER, H.: Zeitschr. f. Physik 34, 622, 1925.
28. BIRGE, R. T. und HOFFFIELD, J. J.: Nature 116, 25, 1925.
29. SPONER, H.: Zeitschr. f. Physik 41, 611, 1927. — Dies.: Proc. of the Nat. Acad. of Sciences (U. S. A.) 13, 100, 1927.
30. Dies.: Nature 117, 81, 1926.
31. HOFFFIELD, J. J.: Physical Review 27, 801 (A), 1926.
32. BIRGE, R. T.: Nature 117, 229, 1926. — Ders.: Physical Review 28, 1157, 1926.
33. V. WARTENBERG: Zeitschr. f. anorg. Chemie 56, 332, 1908.
34. HENRI, V. und TEVES, C. M.: C. R. 179, 1156, 1924.
35. ROSEN, B.: Zeitschr. f. Physik 43, 69, 1927.
36. HOFFFIELD, J. J.: Nature 112, 437, 1923.
37. HUND, F.: Zeitschr. f. Physik 40, 742, 1927; 42, 93, 1927.
38. FRANCK, J. und KUHN, H.: Ebenda 43, 164, 1927.
39. COEHN, A. und STUCKARDT, K.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 91, 722, 1916.
40. BONHOEFFER, K. F. und STEINER, W.: Ebenda 122, 287, 1926.
- 40a. TINGEV, H. C. und GERKE, R. H.: Journ. Am. Chem. Soc. 48, 1838, 1926.
41. HUND, F.: Zeitschr. f. Physik 32, 1, 1925.
42. KEMBLE, E.: Journ. of the Opt. Soc. 12, 1, 1926.
43. V. ANGERER, E. und MÜLLER, L. A.: Physikal. Zeitschr. 26, 643, 1925.
44. MÜLLER, L. A.: Ann. d. Physik 82, 39, 1927.
45. HENRI, V.: Structure des Molecules.
46. MULLIKEN, R. S.: Physical Review 25, 509, 1925.
47. TERENIN, A.: Naturwissenschaften 15, 73, 1927.
48. HOGNESS, T. R. und FRANCK, J.: Zeitschr. f. Physik 44, 26, 1927.
49. HABER, F. und ZISCH, H.: Ebenda 9, 302, 1922.
50. KALLMANN, H. und FRANZ, H.: Physikal. Zeitschr. 34, 924, 1925. — BRUTLER, H. und POLANYI, M.: Naturwissenschaften 13, 711, 1925. — POLANYI, M., BRUTLER, H. und v. BOGDANY: Ebenda 14, 164, 1926.
51. LILIAKOW und TERENIN, A.: Naturwissenschaften 14, 83, 1926.
52. WOOD, R. W.: Philosoph. Mag. 42, 729, 1921, 44, 538, 1922. — Ders.: Proc. of the Roy. Soc. of London 102, 1, 1922.
53. BONHOEFFER, K. F.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 113, 199, 1924; 116, 391, 1925. — Ders.: Zeitschr. f. Elektrochem. 31, 521, 1925.
54. BONHOEFFER, K. F. und KAMINSKY, G.: Zeitschr. Elektrochem. 32, 536, 1927.
55. STRUTT, R. J.: Proc. of the Roy. Soc. of London 85, 219, 1911; 86, 262, 1911. — FOWLER, A. und STRUTT, R. S.: Ebenda 85, 377, 1911.
56. BIRGE, R. T.: Nature 114, 612, 1924.
57. BONHOEFFER, K. F. und KAMINSKY, G.: Zeitschr. f. physikal. Chem. 127, 385, 1927.