

Physikalische Methoden im Chemischen Laboratorium. IV. Bedeutung der Spektroskopie für die chemische Forschung. I.

Von Dr. EUGEN RABINOWITSCH, Berlin.

(Eingeg. 10. Mai 1928.)

Die erste, seit langem bekannte Anwendung der Spektroskopie auf chemische Probleme war die Spektralanalyse, die auf die grundlegenden Arbeiten von Bunsen und Kirchhoff aus dem Jahre 1865 zurückgeht. Es dürfte allgemein bekannt sein, wie ungenügender empfänglich diese Analysenmethode manchmal ist. Man weiß auch, daß die Spektralanalyse die einzige Analysenmethode ist, die auf entfernte, unserem Zugriff unzugängliche Objekte angewandt werden kann; sie hat die Erforschung der chemischen Zusammensetzung der Sonne und der Sterne überhaupt erst möglich gemacht. Trotz dieser verblüffenden Vorteile hat die Spektralanalyse bis jetzt nur eine relativ begrenzte Bedeutung für die chemische Forschung gehabt, und eine der wesentlichsten Ursachen dafür dürfte in dem Umstand zu suchen sein, daß die Spektroskopie bis in die neueste Zeit hinein eine rein empirische Wissenschaft blieb. Man lernte empirisch, bestimmte Spektrallinien und -banden bestimmten Atomen, Molekeln und Radikalen zuzuordnen, und konnte aus dem Auftreten dieser Linien und Banden mit Sicherheit auf das Vorhandensein entsprechender Teilchen schließen. Doch wurde bald erkannt, daß man fast niemals umgekehrt aus der Abwesenheit bestimmter Linien oder Banden auf das Nichtvorhandensein der ihnen zugeordneten Atome, Molekeln und Radikale schließen darf. Die relative Intensität, in der die Spektrallinien der einzelnen Komponenten im Spektrum eines Gemisches auftreten, sind wechselnd und in den seltensten Fällen zu einer quantitativen Bestimmung der relativen Mengen der Komponenten geeignet. Diese Intensität hängt von der Zusammensetzung des Gemisches und von den Anregungsbedingungen ab; das Gesetz der Abhängigkeit ist für verschiedene Linien ein und desselben Elements verschieden. Solange man keine befriedigenden Vorstellungen über den Mechanismus des Zustandekommens der Spektrallinien hatte, war es unmöglich, alle diese Erscheinungen von irgendwelchem allgemeinen Gesichtspunkt aus zu übersehen und zu beherrschen, und die quantitative Spektralanalyse blieb auf wenige einfache und mehr oder weniger übersichtliche Fälle beschränkt. Um ein Beispiel zu geben, zu wie falschen Schlußfolgerungen eine rein empirische Anwendung der Spektralanalyse führen konnte, erinnern wir nur an die Vorstellungen von der chemischen Evolution der Sterne, die bis in die neueste Zeit allgemein verbreitet waren: Da die heißesten Sterne und kosmischen Nebel in ihren Spektren nur die Linien des Wasserstoffs und des Heliums sowie in irdischen Verhältnissen noch nie beobachtete Linien zeigten, glaubte man schließen zu dürfen, daß diese Sterne ausschließlich aus Wasserstoff und Helium aufgebaut seien und daneben noch irgendwelche auf der Erde unbekannte Elemente, die man als „Asterium“, „Nebulium“, „Archonium“ usw. bezeichnete, enthielten. Heute wissen wir, daß die beschriebene Struktur der Spektren der heißen Sterne und der kosmischen Nebel keinesfalls als Beweis der Abwesenheit aller anderen Elemente, außer den leichtesten, angesehen werden kann; vielmehr ist diese Struktur als Ergebnis

der besonderen Anregungsbedingungen anzusehen, die auf diesen Sternen infolge der sehr hohen Temperatur und geringen Dichte herrschen. Diese für die kosmische Physik sowie für die allgemeine Theorie der Materie gleich wichtige Vorstellung verdanken wir ausschließlich der modernen Theorie der Spektren.

Seit den grundlegenden Arbeiten von Bohr ist an die Seite der alten empirischen Spektralanalyse die neue Analyse der Spektren getreten, die einerseits verspricht, die Spektralanalyse auf eine neue und gesicherte Grundlage zu stellen, andererseits aber erlaubt, aus den Spektren der Elemente und ihrer Verbindungen ganz neue, für die Chemie höchst wichtige Schlußfolgerungen zu ziehen.

Das Termssystem.

Die Vorstellung, die der gesamten heutigen Spektroskopie zugrunde liegt, ist die des Term-systems. Sie beruht auf zwei Erkenntnissen:

1. Jedes Atom und jede Molekel kann nur in einer diskreten Reihe von energetisch verschiedenen Zuständen existieren, die bestimmten ganzzahligen Beziehungen (Quantenbedingungen) entsprechen.

2. Beim Übergang des Atoms (oder der Molekel) aus einem Zustand mit der Energie W_1 in einen solchen mit der Energie W_2 wird eine monochromatische Strahlung emittiert von der Frequenz ν , die durch die „Bohrsche Frequenzbedingung“ bestimmt ist.

$$h\nu = W_1 - W_2 \quad (1)$$

(h = Plancksches Wirkungsquantum).

Aus 1 folgt, daß man für jedes Atom (bzw. jede Molekel) ein „Energieniveausystem“ aufstellen kann, in dem jeder mögliche Zustand des Atoms durch die zugehörige Energie charakterisiert ist. Man kann dieses System am anschaulichsten graphisch darstellen, indem man jedes Energieniveau durch eine Horizontallinie symbolisiert, die in entsprechender Höhe über dem „Nullniveau“ verläuft. Die Wahl des Nullniveaus ist natürlich willkürlich, da die Energie immer nur bis auf eine additive Konstante bestimmt ist. Man setzt am zweckmäßigsten die Energie des normalen, unangeregten Atoms gleich Null. Die Abb. 1 zeigt ein solches Energieniveausystem am einfachsten Beispiel — dem des Wasserstoffatoms.

Aus 2 folgt, daß alle Spektrallinien eines Atoms durch die Differenz zweier Energieniveaus — des „Ausgangsniveaus“ und des „Endniveaus“ — dargestellt werden können. Graphisch stellt sich jede Spektrallinie durch einen vertikalen Pfeil dar, der das „Ausgangsniveau“ mit dem „Endniveau“ verbindet, und dessen Länge nach der Gleichung (1) der Schwingungszahl der Linie proportional ist. Bei einer Absorptionslinie ist der Pfeil von unten nach oben (linker Teil der Abb. 1), bei einer Emissionslinie von oben nach unten (rechter Teil der Abb. 1) gerichtet. Ein längerer Pfeil entspricht einer kürzerwelligen (ultravioletten, violetten), ein kürzerer Pfeil einer längerwelligen (roten oder ultraroten) Linie.

bei der Annäherung von n an ∞ häufen sich die Atomzustände unendlich dicht an der „Grenze“ A. Die allgemeine Anordnung der möglichen Zustände dieses Modells stimmt also mit der in Abb. 1 dargestellten allgemeinen Anordnung der Terme eines Atoms überein. Die obere Grenze des Termsystems erhält jetzt aber eine modellmäßige Deutung: sie entspricht der „unendlichen Anregung“, d. h. der völligen Abtrennung eines einzigen Elektrons vom neutralen Atom, ohne wesentliche Veränderung der Struktur des zurückbleibenden einfach positiven Atomions. Die obere Grenze des Termsystems entspricht also der Ionisation des Atoms, und die Höhe dieser Grenze in Abb. 1 oberhalb des Nullniveaus gibt direkt die Energie an, die zur Ionisierung des betreffenden Atoms erforderlich ist. Da jedes Atom — außer dem H- und des He-Atoms — verschieden stark gebundene Elektronen enthält, so muß jedes Element auch eine ganze Anzahl von unabhängigen Termsystemen mit verschiedenen Grenzen besitzen; doch handelt es sich praktisch in dem gewöhnlichen, sogenannten „Bogenspektrum“, des Atoms stets nur um die Anregung und Ionisierung des am lockersten gebundenen von sämtlichen Elektronen.

Wir können also durch genaue Untersuchung der Bogenspektren verschiedener Elemente ihre „Ionisierungsenergien“ bestimmen. Da man praktisch nicht die unendlich vielen Terme dicht unterhalb der Grenze, sondern nur eine beschränkte Anzahl von Termen, angefangen vom tiefsten „Grundterm“, wirklich bestimmen kann, so muß zur Berechnung der Grenze eine Extrapolation auf $n = \infty$ mit Hilfe irgendeiner Extrapolationsformel vorgenommen werden (in Abb. 1 durch eine Kurve angedeutet). Das Ergebnis ist natürlich um so genauer, je mehr Glieder der Termreihe (Serie) bekannt sind. Sobald eine genügende Anzahl von Termen (z. B. 10) zur Verfügung stehen, läßt sich die Ionisierungsenergie auf diese Weise jedenfalls genauer bestimmen, als nach irgendeinem anderen direkten oder indirekten Verfahren.

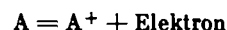
Folgende Tabelle 1 gibt die Zusammenstellung der so gewonnenen Ionisierungsarbeiten verschiedener Elemente. Die eingeklammerten Werte sind nicht auf

Tabelle 1.

	Ionisierungsenergie			Ionisierungsenergie	
	Volt	kcal/Mol		Volt	kcal/Mol
H	13,539	311	Kr	(13,3)	306
Li	5,38	123	X	(11,5)	265
Na	5,116	117	Cu	7,691	177
K	4,321	99,4	Ag	7,542	173
Rb	4,16	96,7	Au	9,25	213
Cs	3,87	89,0	Zn	9,35	215
Mg	7,61	175	Cd	8,96	206
Ca	6,09	140	Hg	10,39	239
Sr	5,67	132	Ga	5,97	137
Ba	5,19	119	In	5,76	132
B	(8)	184	Tl	6,08	140
Al	5,96	137	H ₂	(15,19)	350
Pb	7,39	170	N ₂	(16,5)	380
P	10,3	237	O ₂	(13)	299
As	11,5	265	Cl ₂	(13,2)	304
Sb	8,5	195	Br ₂	(12,8)	294
Bi	8,0	184	J ₂	(10,0)	230
O	13,56	312	CO	(14)	322
S	10,31	237	CO ₂	(14,3)	329
He	24,5	564	OH ₂	(13,2)	304
Ne	21,17	487	SH ₂	(10,4)	239
Ar	15,70	361	NH ₃	(11,1)	255
			NO	(9,4)	216

spektralem Wege erhalten, sondern durch direkte Messung nach dem sogenannten „Elektronenstoßverfahren“ und sind weniger genau.

Der Chemiker hat zwar selten direkt mit der Reaktion



(wo A ein beliebiges Atom bedeutet) zu tun; doch ist dieser Vorgang sicher als Vorstufe bei vielen chemischen Reaktionen von großer Bedeutung; die mit ihm verbundene Energieumsetzung ist daher auch für die Chemie sehr wichtig. Leider kann die Spektralforschung bis jetzt nur in den seltensten Fällen über die Energien Auskunft geben, die zur Erzeugung von mehrwertigen Ionen erforderlich sind; und doch sind die mehrwertigen Ionen für die Chemie bei vielen Elementen wichtiger als die für die Spektroskopie in erster Reihe maßgebenden einwertigen. Die Spektren der ionisierten Atome sind in der Spektroskopie als „Funkenspektren“ vielfach bekannt. Man unterscheidet Funkenspektren erster, zweiter usw. Ordnung, die den einwertigen, zweiwertigen usw. Ionen zugeschrieben werden. Eine vollständige Untersuchung und Analyse dieser Spektren müßte prinzipiell für alle Atome die Bildungsenergien ihrer zwei-, drei- und höherwertigen Ionen liefern können, genau so, wie die Analyse der „Bogenspektren“ die Bildungsenergie der einwertigen Ionen ergibt. Doch sind die Funkenspektren mit zunehmender Ordnung immer schwerer zugänglich und daher viel schlechter bekannt als die Bogenspektren.

Berechnung der Dissoziationswärmen zweiatomiger Molekeln aus den Molekel-Spektren¹⁾.

Die Molekelspektren sind sogenannte „Bandenspektren“, d. h. sie bestehen bei oberflächlicher Beobachtung aus mehr oder weniger ausgedehnten kontinuierlichen Banden. Wenn man diese Banden in einem stark auflösenden Spektrograph untersucht, so findet man, daß der größte Teil von ihnen in Wirklichkeit aus einzelnen, sehr dicht nebeneinander liegenden Linien besteht. (Es gibt aber auch wirklich kontinuierliche Banden; solche treten übrigens auch in atomaren Linienspektren auf, und zwar immer im Anschluß an die Seriengrenzen. Sie werden dort dadurch erklärt, daß das Elektron, welches den Atomverband verläßt, noch eine beliebige, nicht mehr quantenhaft geregelte Energiemenge als kinetische Energie mitzunehmen vermag. Daher schließt sich an die diskontinuierliche Zustandsmannigfaltigkeit der Abb. 1 oben noch eine kontinuierliche Mannigfaltigkeit der ionisierten Zustände mit verschiedener relativer Geschwindigkeit des Elektrons gegenüber dem Ion an. Auf die Deutung der kontinuierlichen Teile in den Bandenspektren werden wir noch zurückkommen müssen.)

Wir wollen uns im folgenden speziell mit den nichtpolaren zweiatomigen Molekeln beschäftigen, in erster Reihe mit solchen, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, wie H₂, O₂, N₂, Cl₂ usw., aber auch mit CO, NO usw. Die Spektren der Molekeln sind schon an sich viel komplizierter als die der freien Atome, und die Kompliziertheit wächst noch mit zunehmender Atomzahl in der Molekel; bei den zweiatomigen Molekeln kann man noch am ehesten hoffen, aus den Spektren etwas Bestimmtes über die Vorgänge in der Molekel ableiten zu können.

Ein freies Atom kann nur in ein positives Ion und ein (oder mehrere) freie Elektronen zerfallen. Dagegen

¹⁾ Literatur siehe in dem zusammenfassenden Artikel von H. Sponer, *Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften*, Bd. VI, Springer 1927.

sind für eine zweiatomige Molekel mehrere Zerfallsmöglichkeiten vorhanden. Sie kann in ein Molion und ein (oder mehrere) Elektronen zerfallen oder in ein positives und ein negatives Atomion; oder in ein positives Ion, ein neutrales Atom und ein freies Elektron; dabei können die Zerfallsprodukte — Atome wie Ionen — entweder in ihrem normalen, unangeregten, oder aber in irgendeinem energiereicheren Zustand entstehen. Für die Thermochemie ist aber der Fall am interessantesten, bei dem die Molekel in zwei neutrale und unangeregte Atome zerfällt. Wenn es gelingen sollte, diesen Vorgang spektral zu fassen, so hätte man die Möglichkeit, die Dissoziationswärme der zweiatomigen Molekeln, in erster Reihe die der elementaren Gase, mit „spektroskopischer Genauigkeit“ zu bestimmen. Dies sind aber grundlegende thermochemische Konstanten, die auf anderem Wege entweder überhaupt nicht oder nur mit geringer Genauigkeit durch Messungen der Reaktionsgleichgewichte usw. ermittelt werden können. Wir erinnern nur daran, daß man sich über die Dissoziationswärme des Wasserstoffs trotz zahlreicher Untersuchungen bis zuletzt nicht einigen konnte und zwischen 60 und 110 kcal schwankte; die Dissoziationswärme des Stickstoffs und des Sauerstoffs war noch weniger genau bekannt. Die unbekannten Dissoziationswärmen der elementaren Gase müßten durch alle thermochemischen Gleichungen als Unbekannte hindurchgeschleppt werden. Wollte man etwa den thermochemischen „Wert“ einer C-H-Bindung bestimmen, so war dies unmöglich, solange man die Bildungsenergie des H_2 aus zwei H-Atomen nicht kannte; denn alle verwendbaren calorimetrischen Daten bezogen sich auf Umsetzungen, an denen molekularer und nicht atomarer Wasserstoff teilnahm.

Die Berechnung der Dissoziationswärmen zweiatomiger Molekeln aus ihren Spektren ist erst in der neuesten Zeit (1926) gelungen, während die ersten Berechnungen der Ionisierungswärmen aus den Linienspektren der Atome unmittelbar der Bohrschen Theorie der Linienspektren (1913) gefolgt sind. Die Ursache dieser Verspätung liegt in der Kompliziertheit der Bandenspektren und in der dadurch bedingten Schwierigkeit, die einzelnen Züge in ihrer Struktur bestimmten Vorgängen in der Molekel (etwa ihrer allmählichen Dissoziation in zwei neutrale Atome) zuzuordnen.

Das allgemeine Modell, welches der Deutung der Bandenspektren von zweiatomigen Molekeln zugrunde liegt, ist als Kombination der Erfahrungen bei der Atombauforschung und bei der Untersuchung der spezifischen Wärme von Gasen entstanden. Aus der Atombauforschung ist die Vorstellung übernommen worden, wonach die Molekel einzelne locker gebundene Elektronen enthält; eines davon kann als „Leuchtelektron“ angeregt, d. h. auf eine höhere Quantenbahn gehoben werden. Aus der Theorie der spezifischen Wärmen stammt ursprünglich die Vorstellung von der Rotation der Molekel als Ganzes von der Schwingung ihrer Bestandteile gegeneinander. Dabei folgt aus der Größe der spezifischen Wärme zweiatomiger Gase, daß bei gewöhnlicher Temperatur von den drei Rotationsfreiheitsgraden des Molekels wenigstens zwei angeregt sind, während die Schwingungsfreiheitsgrade sich überhaupt erst bei höheren Temperaturen zu äußern beginnen. Man macht sich dies mit Hilfe des bekannten Hantelmodells der zweiatomigen Molekel klar: die Rotationsquanten der Molekel um die zwei zu der Verbindungslinie der beiden Atome senkrechten Achsen sollen (wegen des relativ großen Trägheitsmoments) verhältnismäßig klein sein; die entsprechenden zwei Rotationsfreiheitsgrade sind

daher schon bei gewöhnlicher Temperatur als Folge thermischer Stöße voll angeregt. Die Rotation um die dritte Achse, d. h. um die Verbindungsgerade der beiden Atome, kommt dagegen infolge des verschwindend kleinen Trägheitsmoments um diese Achse praktisch überhaupt nicht in Betracht. Für die gegenseitige Schwingung der beiden Atome kommt in erster Reihe nur die Richtung ihrer Verbindungslinie in Frage. Die entsprechenden „Schwingsquanten“ sind aber immer noch so groß, daß die Anregung der Schwingung durch thermische Stöße meist — bei nicht zu hohen Temperaturen — in keinem bedeutenden Maße erfolgen kann.

Die Festigkeit, mit der eine Molekel ihre äußeren Elektronen gebunden hält, ist etwa ebenso groß wie bei den freien Atomen: die „Ionisierungsspannungen“ der Molekeln sind von derselben Größenordnung wie die der Atome. Wenn man diese „Elektronenanregungsquanten“ mit den Schwingungsquanten der Molekeln vergleicht, so sieht man, daß die Schwingungsquanten meist viel kleiner sind; die zweiatomigen Molekeln können also Energiebeträge von dreifacher Größenordnung aufnehmen: große Elektronenanregungsquanten (wir werden sie kurz als Anregungsquanten bezeichnen), mittelgroße Schwingungsquanten und ganz kleine Rotationsquanten. In jedem Anregungszustand kann die Molekel schwingen, in jedem Schwingungszustand rotieren. Das allgemeine idealisierte Thermoschema eines zweiatomigen Molekels müßte also das Bild ergeben, welches auf Abb. 2 dar-

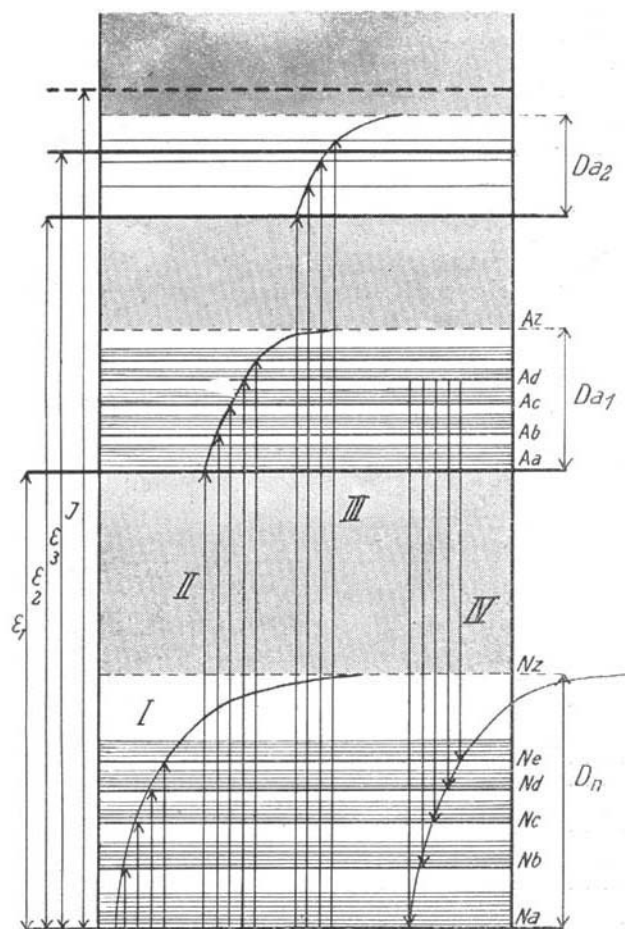


Abb. 2.

gestellt ist: Die fetten Horizontallinien bedeuten die sukzessiven Anregungszustände der nicht-schwingenden und nicht-rotierenden Molekel; sie bilden, genau wie beim Atom, eine Serie (Energie $E_1, E_2, E_3 \dots$) und konvergieren oben gegen eine Grenze (Energie J), die der Ionisierung der Molekel ohne Zerfall in Atome entspricht. Über jedem Anregungszustand baut sich

ein System von Termen auf, die demselben Elektronenzustand, aber unter Hinzunahme von 1, 2, 3 usw. Schwingungsquanten entspricht; und über diesem zweiten System baut sich wieder ein neues noch feineres auf, das durch sukzessive Anregung von 1, 2, 3 usw. Rotationsquanten, unter Beibehaltung des jeweiligen Anregungs- und Schwingungszustandes bedingt ist. Wir sehen nun in der ganzen folgenden Entwicklung von den Rotationsquanten überhaupt ab; d. h. wir untersuchen nur die Lage der rotationsfreien Termen gegeneinander, insbesondere ihren Gang mit zunehmender Zahl der Schwingungsquanten.

Wenn ein Atom oder eine Molekel immer mehr Quanten Anregungsenergie erhält, so wird es endlich ionisiert; der „Rumpf“ und das Elektron gehen ganz auseinander. Analog muß eine zweiatomige Molekel, der immer mehr Quanten Schwingungsenergie zugeführt werden, endlich in zwei Atome zerfallen, die ebenfalls auseinandergehen. Wenn wir also das Termssystem einer zweiatomigen Molekel, wie es auf Abb. 2 dargestellt ist, genauer untersuchen, so müssen wir finden, daß die Reihe der verschiedenen Schwingungszustände (mittelstark ausgezogene Linien) bei gegebenem Anregungszustand gegen eine Grenze konvergiert, die der Dissoziation der Molekel in zwei Atome entspricht. Es gilt also die Aufgabe, eine möglichst große Anzahl solcher Terme festzulegen und aus ihrem Gang die Energie des Grenzzustandes — d. h. die Dissoziationsenergie des Molekels — möglichst genau zu extrapolieren. Wir berücksichtigen in folgendem nur zwei Elektronenzustände der Molekel, den unangeregten Grundzustand (N) und den ersten angeregten Zustand (A) und die verschiedenen zu diesen beiden Elektronenzuständen der Molekel gehörigen Schwingungszustände Na, Nb, Nc . . . ; Aa, Ab, Ac . . .

Unser Ziel ist, die Dissoziationsenergie der normalen, unangeregten Molekel bei ihrem Zerfall in zwei normale, unangeregte Atome zu bestimmen (D_0). Am einfachsten wäre das Ziel zu erreichen, wenn man auch von jedem Elektronensprung absehen könnte, und nur die unterste, dem unangeregten Zustand entsprechende Termreihe Na, Nb . . . untersuchen könnte. Man müßte also eine normale, unangeregte Molekel nehmen und sie die in Abb. 2 durch die vertikal nach oben gerichtete Pfeilgruppe I symbolisierten Linien absorbieren lassen. Die so erhaltene Reihe von immer kürzerwelligeren Banden müßte gegen eine Grenze konvergieren, die gerade der Dissoziationsenergie der unangeregten Molekel entspricht. Daß bei dieser Dissoziation zwei neutrale Atome entstehen, ist bei dem symmetrischen, unpolaren Bau der untersuchten Molekel wahrscheinlich. Daß die nach der Dissoziation entstandenen Atome sich in ihrem energetisch tiefsten, unangeregten Zustand befinden, ist bei ihrem Entstehen aus der normalen unangeregten Molekel ebenfalls als wahrscheinlich anzusehen: in den Fällen, wo die auf Grund dieser Annahmen spektroskopisch berechneten Dissoziationswärmen mit den thermisch bestimmten verglichen werden konnten, haben sich diese Annahmen bestätigt.

Leider ist aber diese einfachste Methode zur Berechnung der Dissoziationsenergie aus dem „reinen Schwingungsspektrum“ der Molekel praktisch undurchführbar. Die in Abb. 2 durch vertikale Pfeile I dargestellten Banden werden nämlich von der Molekel gar nicht absorbiert, obwohl ihre Absorption der Bohrschen Frequenzbedingung durchaus entsprochen hätte. Die symmetrische zweiatomige Molekel, wie H_2 , Cl_2 usw., hat nämlich kein elektrisches Moment; sie stellt keinen

Dipol dar und kann daher durch die auffallende Strahlung gar nicht in Schwingung versetzt werden! Diese Folgerung der „klassischen“ Maxwell'schen elektromagnetischen Theorie des Lichtes behält nämlich auch in der Quantentheorie ihre Gültigkeit. Die Erfüllung der Bohrschen Bedingung (1) ist zwar eine notwendige, aber keine genügende Bedingung für das Auftreten einer bestimmten Absorptions- oder Emissionslinie im Spektrum eines Atoms bzw. einer Molekel.

Um die Termreihe Na, Nb, Nc . . . festzulegen, muß man daher zu einem Umweg über die Emissionsbanden seine Zuflucht nehmen. Man muß danach trachten, in Emission eine Serie von Banden zu erhalten, die von ein und demselben angeregten Zustand zu den Zuständen Na, Nb . . . führen, wie dies in Abb. 2 durch die nach unten gerichtete Pfeilreihe IV angedeutet ist. Hier erwächst aber eine neue Schwierigkeit: es ist schwer, die Anregung des Gases zum Leuchten so durchzuführen, daß nur ein einziger angeregter Zustand (in Abb. 4 der Zustand Ad) an der Emission teilnimmt, und nicht gleichzeitig alle angeregten Zustände Aa, Ab, Ac . . . ins Spiel treten. Im letzten Fall wird aber die Zahl der gleichzeitig emittierten Banden sehr groß und ihre Ordnung und Durchrechnung schwer. Witter ist es gelungen, diese Schwierigkeit im Falle des Wasserstoffs zu umgehen und auf diese Weise 1926 die erste spektroskopische Bestimmung der Dissoziationswärme erfolgreich durchzuführen. Es zeigt sich nämlich, daß wenn man Wasserstoff, gemischt mit viel Argon, zum Leuchten anregt, die Wasserstoffmolekeln infolge ganz spezieller Anregungsbedingungen praktisch nur in einen einzigen angeregten Zustand versetzt werden. Es wird also der in Abb. 2 mit IV bezeichnete Fall verwirklicht. Die Termreihe Na, Nb . . . kann also direkt festgestellt werden, und es bleibt nur die Aufgabe, aus dieser Reihe den Grenzzustand der Dissoziation zu extrapolieren, wie dies in der Abb. 2 durch Kurven angedeutet ist. Die Lage ist hier ein wenig anders als bei der Extrapolation der Ionisierungsenergie aus den Serien des Atomspektrums (Abb. 1). Dort hatten wir eine unendliche Reihe von Atomzuständen, die in erster Näherung durch die Formel

$$W = A - \frac{B}{n^2}$$

dargestellt werden konnten; durch Einsetzen von $n = \infty$ erhielt man die Grenze. Bei der „Quantelung“ der Schwingung der Atome in der Molekel kommt man dagegen zu anderen Formeln, und zwar zu verschiedenen, je nachdem, durch welche Kräfte man sich die Kerne zusammengehalten denkt. Gerade bei den nicht-polaren zweiatomigen Molekeln scheinen diese Kräfte von solcher Natur zu sein, daß die Dissoziation nicht bei der Zuführung einer unendlichen Anzahl von immer kleiner werdenden Schwingungsquanten, sondern schon bei einer endlichen Anzahl solcher Quanten eintritt. Das Gesetz, nach dem die Größe der Schwingungsquanten mit ihrer zunehmenden „Nummer“ abnimmt, ist so beschaffen, daß schon nach einer endlichen Anzahl von Schritten der Schwingungsquant gleich Null und die Bindung somit aufgehoben wird. Zur richtigen Bestimmung des Grenzzustandes der Dissoziation hat man aber — wenigstens bei der Beobachtung in der Absorption — noch ein wichtiges Hilfsmittel im Auftreten der kontinuierlichen Absorption. Gerade so nämlich, wie sich an die Grenze einer Spektralserie ein Gebiet kontinuierlicher Absorption anschließt, geschieht es auch an der Konvergenzstelle der Bandenreihe, die der Dissoziation entspricht. Die Atome können nämlich, wenn sie

auseinandergehen, noch beliebige, keinen Quantenbedingungen mehr unterworfenen Mengen von kinetischer Energie mit auf den Weg bekommen — genau so, wie wir es bei den Atomspektren für die auseinandergehenden Ionen und Elektronen angenommen haben. Die Stelle, an der die kontinuierliche Absorption einsetzt (in Abb. 2 durch kontinuierlichen, dunklen Streifen angedeutet), muß daher mit der gesuchten Bandenkonvergenzstelle identisch sein. Die Genauigkeit, mit der sich die Dissoziationswärme bestimmen läßt, hängt wesentlich davon ab, wie viele Banden in der Reihe man beobachten konnte, wie rasch diese Banden konvergieren und wie genau sich die Stelle bestimmen läßt, an der die kontinuierliche Absorption einsetzt.

Beim Wasserstoff ist es nach obigem Witmer gelungen, direkt die Dissoziationswärme einer normalen, unangeregten Molekel zu bestimmen; auch beim N_2 , NO und CO gelang es, die zu der Termreihe N_a , N_b . . . führenden Banden zu analysieren und zur Berechnung von D_n zu verwenden. Bei den anderen Elementen hat man einen Umweg einschlagen müssen. Wir stellen uns vor, daß wir die Absorption der verschiedenen vom Grundzustand N_a zu den angeregten Zuständen Aa , Ab , Ac . . . usw. führenden Banden beobachten (Abb. 2, Pfeilsysteme II und III). Diese Banden werden, im Gegensatz zu den mit I bezeichneten, vom Atom tatsächlich absorbiert; wenn in der Molekel ein Elektronensprung stattfindet, so zeigt die Erfahrung, daß gleichzeitig damit — trotz des unpolaren Charakters der Molekel — eine beliebige Anzahl von Schwingungsquanten aufgenommen werden kann. Wir gehen hier auf die von Franck versuchte anschauliche Deutung dieser Übertragung der Schwingungsenergie an eine unpolare Molekel — gewissermaßen durch Vermittelung der Elektronenanregungsenergie — nicht ein, nehmen vielmehr eine solche Übertragung als experimentell bewiesene Tatsache an. Wir können also die in Abb. 2 durch Pfeile II angedeutete Reihe von Absorptionsbanden tatsächlich beobachten, und die Termreihe Aa , Ab . . . festlegen. Die Extrapolation des Grenzzustandes Az nach den obenerwähnten Methoden liefert uns nun die Dissoziationsenergie D_n ; doch bezieht sich diese Größe auf eine angeregte und nicht auf eine normale Molekel und ist in den meisten Fällen, wie in Abb. 2 dargestellt, kleiner (manchmal aber auch größer) als diese von uns gesuchte Größe (D_n).

Bei der Dissoziation einer angeregten Molekel wird man nicht annehmen können, daß die Dissoziation zu der Entstehung von zwei unangeregten Atomen führt; dazu ist die in der Molekel aufgespeicherte Energie zu groß (schon das Aa -Niveau liegt in Abb. 2 oberhalb des N_z -Niveaus, welches die Energie zweier normaler Atome im Augenblick der Dissoziation darstellt). Das eine Atom oder beide müssen daher nach der Dissoziation in einem angeregten Zustand sein. Nun ist es nach dem Gesetz von der Erhaltung der Energie gleichgültig, ob man zuerst die Molekel anregt und dann dissoziiert oder zuerst die Molekel im Normalzustand dissoziiert und dann die einzelnen Atome anregt. Die gesamte Energieaufnahme, die bei diesem Vorgang stattfindet, wird in Abb. 2 durch die Strecke $E_1 + D_n$ (Anregung + Dissoziation) gemessen und muß also gleich der Summe $D_n + E_a$ sein, wenn D_n die gesuchte Dissoziationswärme der normalen Molekel und E_a die Anregungsenergie des Atoms (oder der Atome) bedeutet. Man kann also die Dissoziationsenergie der normalen Molekel bestimmen, falls es bekannt ist, in welchen Anregungszuständen die Atome nach dem Zerfall zurück-

bleiben. Dies ist in den meisten Fällen möglich, da die zugehörigen Atomspektren analysiert worden sind und die ungefähre Größe des zur Verfügung stehenden Anregungsquants bekannt ist. Man kann also unter den verschiedenen bekannten Anregungszuständen des Atoms meist mit Sicherheit einen, den in diesem Fall allein in Frage kommenden, angeben: in den bis jetzt untersuchten Fällen war es stets der tiefste angeregte Zustand des Atoms; auch mußte bis jetzt (in den Fällen, wo eine Entscheidung darüber möglich war) immer gefolgert werden, daß die Dissoziation zur Bildung eines angeregten und eines normalen Atoms und nicht zu zwei angeregten Atomen führe.

Nach dem oben in seinen prinzipiellen Zügen beschriebenen Verfahren haben (nach Witmer) Birge und Hertha Sponer in Amerika die Gase N_2 , O_2 , NO , CO , H. Kuhn in Göttingen die Halogene Cl_2 , Br_2 , J_2 , Rosen in Berlin S_2 , Se_2 und Te_2 untersucht. Der Wasserstoff, der von Witmer in Emission untersucht wurde (s. oben) wurde von Dieke und Hopfield auch in der Absorption studiert, obwohl das Absorptionsgebiet des molekularen (ebenso wie des atomaren) Wasserstoffs im extremen Ultraviolett liegt, wo die Absorptionsmessungen besonders erschwert sind.

Folgende Tabelle 2 enthält die Zusammenstellung der von den erwähnten Forschern gewonnenen Ergebnisse und einen Vergleich mit den nach den älteren thermochemischen Methoden erhaltenen Werten, soweit diese überhaupt vorliegen. Die in Klammern gesetzten Werte haben nur eine orientierende Bedeutung, da die Berechnung in diesen Fällen nur sehr roh durchgeführt werden konnte.

Tabelle 2.

Reaktion	$D_n + E_a$ Volt	E_a Volt	D_n		
			spektoral Volt	kcal	nach ander. Methoden
$H_2 = H + H$ (Witmer)	4,34	0	4,34	100	} 70–100
dass. (Dieke- Leifson)	14,53	10,15	4,38	101	
$Cl_2 = Cl + Cl$. . .	2,577	0,109	2,538	58,5	57
$Br_2 = Br + Br$. . .	2,415	0,454	1,961	45,2	46,2
$J_2 = J + J$	2,469	0,937	1,532	35,2	34,5
$O_2 = O + O$	7,05	0,01–0,04	7,02	162	—
$S_2 = S + S$	4,93	0,02–0,14	(4,87)	(112)	—
$Se_2 = Se + Se$. . .	3,83	0,18–1,08	(3,65)	(84)	—
$Te_2 = Te + Te$. . .	3,27	0,42–2,52	(2,83)	(65)	—
$N_2 = N + N$	11,75	0	11,75	272	—
$CO = C + O$	11,2	0	11,2	258	249 §
$NO = N + O$	7,9	0	7,9	182	191 §
$H^+ = H + H^+$. . .	—	—	1,8	41,6	—
$N^+ = N + N^+$. . .	—	—	(9)	(208)	—
$O^+ = O + O^+$. . .	—	—	6,5	150	—
$CO^+ = C + O^+$. . .	—	—	9,8	226	—

§ Mit Hilfe der spektral bestimmten Dissoziationswärmen des O_2 und N_2 berechnet.

Die Dissoziationswärmen der Molionen sind in Tabelle 2 aus den Dissoziationswärmen der neutralen Molekeln sowie den bekannten Ionisierungswärmen der Molekeln und der freien Atome berechnet — auf gleiche Weise, wie man in der Thermochemie die Wärmetönungen direkt unzulänglicher Prozesse durch bloße Anwendung des Gesetzes der konstanten Wärmesummen (d. h. durch Ausführung eines gedanklichen Kreisprozesses) bestimmt.

Die spektroskopisch bestimmten Wärmetönungen sind Wärmetönungen beim absoluten Null-

punkt und nicht, wie die auf anderen Wegen bestimmten Werte, noch mit den Differenzen der thermischen Energien der Ausgangs- und Endstoffe belastet.

In Tabelle 2 haben wir nur die Ergebnisse an nicht-polaren zweiatomigen Molekeln zusammengestellt.

Die Untersuchungen, die in analoger Weise an Molekeln mit Dipolstruktur (HJ, AgJ) angestellt worden sind, werden wir an einer anderen Stelle im Zusammenhang mit der Frage, was die Spektroskopie zur Aufklärung der verschiedenen Arten der chemischen Bindung beizutragen vermag, besprechen. [A. 84.]

Neuere Forschungen auf dem Gebiet der heterogenen Katalyse.

Von Dr. WALTER FRANKENBURGER.

Forschungslaboratorium Oppau der I. G. Farbenindustrie Aktiengesellschaft.

(Eingeg. am 26. Febr. 1928.)

(Fortsetzung aus Heft 21, S. 531.)

Reaktionskinetik katalytischer Prozesse.

Neben diesen allgemeinen Feststellungen über die Oberflächenstruktur, Vergiftungs- und Adsorptionserscheinungen an Katalysatoren zeigt nun auch die exakte Verfolgung der Kinetik zahlreicher heterogener Katalysen, daß verschiedene Versuchsergebnisse sich am widerspruchsfreiesten mit jener Theorie der „aktiven Stellen“ darstellen lassen^{k)}. Die Deutung reaktionskinetischer Untersuchungen katalytischer Prozesse ist ein sehr kompliziertes Problem, weil diese Prozesse ihrer Natur nach aus Folge- und Nebenreaktionen sich zusammensetzende Vorgänge sind, die Messungen aber nur die Gesamtbilanz dieser Teilvorgänge zu ziehen gestatten. Dennoch gelingt es, bei exaktem Studium bestimmter Reaktionen sowohl im statischen als auch im dynamischen System mit Hilfe reichlicher Variation der Versuchsbedingungen und dank dem Umstand, daß in einer Kette von Folgereaktionen die langsamste geschwindigkeitsbestimmend ist, die für die Theorie der Katalyse wichtigsten, in der Grenzflächenschicht des Kontaktes sich abspielenden Teilreaktionen aus dem Wust der sie unter Umständen überlagernden Strömungs-, Diffusions-, Adsorptions- und Desorptionsvorgänge¹⁸⁰⁻¹⁸²⁾ herauszuschälen und für sich zu studieren.

In diesem Sinn angelegte, mit großer Präzision durchgeführte Arbeiten haben sich in letzter Zeit erheblich vermehrt.

Constable^{183, 184)} folgert aus einer Reihe sehr exakter Untersuchungen über die Dehydrierung verschiedener Alkohole an Kupferkatalysatoren im strömenden System, daß am Katalysator, je nach seiner Entstehungsgeschichte und Vorbehandlung, eine mehr oder minder große Zahl von Stellen mehr oder minder ausgeprägter, die durchschnittliche Wirksamkeit des Grundmaterials weit übertreffender Aktivität vorhanden ist. Derselbe Autor gibt eine quantitativ durchgeführte Theorie für die zahlenmäßige Verteilung und Aktivitätsabstufung jener Stellen in Abhängigkeit von den Herstellungsbedingungen der Kontaksubstanz und entwickelt

k) Die „Güte“ eines gegebenen Katalysators ist somit gegenüber seiner unwirksamen Form durch die Zahl und durchschnittliche freie Energie seiner aktiven Stellen gegeben; in manchen Fällen sind allerdings gellendere Wirkungen erwünscht und weniger „gute“ Kontakte vorzuziehen (Abbremsen von Reaktionen auf Zwischenstufen).

¹⁸⁰⁾ Vgl. hierzu Arbeiten von Nernst, Bodenstein, Stock u. a., zusammengestellt bei H. Freundlich, Capillar-chemie, 1. Aufl., S. 189 f. Vgl. z. B. Stock u. Bodenstein, Ber. Dtsch. chem. Ges. 40, 570 [1907].

¹⁸¹⁾ M. Bodenstein u. Fink, Ztschr. physikal. Chem. 60, 1, 46 [1907].

¹⁸²⁾ F. Haber, Ztschr. angew. Chem. 27, 476 [1914].

¹⁸³⁾ F. H. Constable, Proceed. Roy. Soc., London (A) 108, 374 [1925]; 113, 254 [1926]; Nature 116, 278 [1925]; 117, 230 [1926]; Proceed. Cambridge philos. Soc. 22, 738 [1925]; 23, 172 [1926].

auf Grund der so gewonnenen Definierung seiner „wirksamen“ Katalysatorflächen Gleichungen für den zeitlichen Verlauf der katalytischen Reaktion in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit und Zusammensetzung des Reaktionsgemisches, von der Gegenwart verdünnter Gase sowie von Kontaktgiften usw.; diese Gleichungen stellen sowohl für dynamische als auch statische Systeme die Versuchsergebnisse in befriedigender Weise dar. C. N. Hinshelwood und seine Mitarbeiter, welche die Kinetik zahlreicher homogener und heterogener Gasreaktionen verfolgt haben¹⁸⁵⁾, schließen aus ihren Untersuchungen über die Reaktion zwischen H₂ und CO, am erhitzten Platindraht¹⁸⁶⁾ sowie über die HJ- und NH₃-Zersetzung an verschiedenen Kontaksubstanz^{186, 187)} auf das Vorhandensein aktiver Zentren spezifischer Adsorptionsfähigkeit gegenüber den Reaktionskomponenten an der Oberfläche der betreffenden Katalysatoren. Dieser Schluß läßt sich auch aus den Versuchen von G. M. Schwab über die Kinetik der NH₃-Zersetzung an Platin und Wolfram bei sehr niedrigen Drucken¹⁸⁸⁾ ziehen. Der Umstand, daß letztere Reaktion einerseits bei diesen geringen, andererseits bei normalen Drucken^{188, 189)} eine verschiedenartige Geschwindigkeitsabhängigkeit vom NH₃-Druck (erste bis nullte Ordnung) aufweist, sowie die Feststellung, daß im niedrigen Druckgebiet Stickstoff, Wasserstoff und sogar Edelgase, im normalen jedoch nur der Wasserstoff reaktionsverzögernd wirken, läßt sich am zwanglosesten damit deuten, daß die eigentliche Reaktion sich in einmolekularer Adsorptionsschicht am Kontakt abspielt¹⁸⁹⁻¹⁹¹⁾ und ferner verschiedene, mit steigendem Gasdruck sich allmählich absättigende „aktive Stellen“ durch Anlagerung der zugesetzten bzw. der bei der Reaktion entstehenden Gase „blockiert“ werden und damit als Reaktionszentren ausscheiden. Zu ähnlicher Ansicht gelangt auch J. Langmuir¹⁹²⁾ auf Grund früherer reaktionskinetischer Messungen. Die Feststellungen von F. Thorén¹⁹³⁾ über sprungweise Aktivitätsveränderungen von Nickelkontakten bei allmählicher Temperatursteigerung (vgl. auch ¹⁹⁴⁾)

¹⁸⁵⁾ C. N. Hinshelwood, Reaktionskinetik gasförmiger Systeme (Leipzig, Akad. Verlagsges. m. b. H., 1928).

¹⁸⁶⁾ C. N. Hinshelwood u. Prichard, Journ. chem. Soc., London 127, 816, 1546 [1925].

¹⁸⁷⁾ C. N. Hinshelwood u. R. E. Burk, ebenda 127, 1105, 2896 [1925].

¹⁸⁸⁾ R. E. Burk, Proceed. National Acad. Science, Washington 13, 67 [1927].

¹⁸⁹⁾ G. M. Schwab, Ztschr. physikal. Chem. 128, 161 [1927].

¹⁹⁰⁾ J. Langmuir, Journ. Amer. chem. Soc. 40, 1361 [1918].

¹⁹¹⁾ Carver, ebenda 45, 63 [1923].

¹⁹²⁾ Paneth u. Vorwerk, Ztschr. physikal. Chem. 101, 445, 480 [1922].

¹⁹³⁾ J. Langmuir, Trans. Faraday Soc. 17, 621 [1922].

¹⁹⁴⁾ F. Thorén, Ztschr. anorgan. allg. Chem. 163, 367; 165, 171 [1927].