

# Die Lichtabsorption von Bromdampf im Bandengebiet bei Zusatz von Fremdgasen

Von GUSTAV KORTÜM und DIETRICH MÜLLER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen

(Z. Naturforschg. 1, 637–646 [1946]; eingegangen am 1. Oktober 1945)

Es wird eine Übersicht der Arbeiten über den Fremdgaseinfluß auf die Absorptionsspektren der Halogene gegeben. Eigene lichtelektrische Messungen an Bromdampf im Bandengebiet bei Zusatz nichtabsorbierender Fremdgase mit der Hg-Linie 5461 Å führen zu folgenden Ergebnissen: Das Lambert-Beersche Gesetz gilt sowohl für reines Brom als auch für Mischungen konstanter Zusammensetzung. Bei konstanter Brommenge und steigender Fremdgasmenge nimmt die Absorption in Form einer Adsorptionsisotherme zu. Dieser „Fremdgaseffekt“ ist für die untersuchten Zusatzgase [ $\text{H}_2$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{HCl}$ ,  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  und  $\text{Ar}$ ] etwa gleich groß; im Kontinuum ( $\lambda = 4360 \text{ Å}$ ) ist kein Fremdgaseffekt festzustellen. Diese Ergebnisse widersprechen der früher zur Deutung herangezogenen Hypothese, daß es sich hierbei lediglich um eine Folge der Druckverbreiterung der Bandenlinien handele; sie legen vielmehr die Deutung nahe, daß eine Erhöhung der Übergangswahrscheinlichkeit vorliegt.

Gegen Ende des letzten Jahrhunderts wurde mehrfach beobachtet, daß die Lichtabsorption verschiedener Gase auffällig zunahm bei Zusatz anderer Gase, die selbst in dem untersuchten Spektralbereich völlig durchlässig waren. Vor allem bei den ultraroten Spektren wurde dieser sog. „Fremdgaseffekt“ eingehender untersucht, während er bei dem Stoff, bei dem er zum ersten Male beobachtet worden war, nämlich beim Jod, etwas in Vergessenheit geriet, so daß er in der Folgezeit mehrmals neu entdeckt wurde (zuletzt 1934). Aus dieser Zeit stammen auch die ersten Versuche einer theoretischen Deutung, doch fehlt bis heute noch ausreichendes experimentelles Material. Merkwürdig ist vor allem, daß bereits bei relativ geringen Fremdgasdrücken die Absorption stark zunimmt; so erhöht sich beispielsweise die Extinktion von Brom bei 35 mm Druck und einer Schichtdicke von 30 cm nach Zusatz von 50 mm Luft um etwa 20%. Wir haben hier möglicherweise einen Vorgang vor uns, der äußerst empfindlich auf geringe Änderungen der zwischenmolekularen Kraftfelder reagiert und deshalb eine systematische Untersuchung rechtfertigt.

## Frühere Untersuchungen

Die Literatur über den Fremdgaseffekt ist ziemlich zerstreut — wir bringen deshalb eine kurze tabellarische Übersicht über die Beobachtungen, die bei den Halogenen vorliegen.

(Tabellen siehe Seite 638–640)

Wie aus dieser Übersicht hervorgeht, bieten die Beobachtungen ein recht widerspruchsvolles Bild. Nicht einmal die Existenz des Effektes wurde allgemein bestätigt. Meist beobachtete man ihn nur im Bandengebiet, doch wollen ihn einige Autoren in geringem Umfange auch im Kontinuum gefunden haben. Ziemlich übereinstimmend ergab sich bei Zusatz verschiedener Fremdgase annähernd dieselbe Wirkung, doch blieb die Abhängigkeit des Effektes vom Druck der Zusatzgase unbestimmt. Nach der Mehrzahl der Arbeiten nimmt die Extinktionserhöhung mit wachsendem Druck des Fremdgases allmählich ab, die Extinktion nähert sich also einem Grenzwert. Einige Autoren dagegen beobachten eine lineare Abhängigkeit vom Druck.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Autor	Stoff	Spektralbereich	Untersuchungsmethode	Beobachtungen bei Zusatz von Fremdgasen
A. Potilitzin <sup>1</sup> (1884)	J <sub>2</sub>		visuell	Notiz über Farbvertiefung bei Luftzusatz.
R. W. Wood <sup>2</sup> (1896)	J <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Banden	Spektroskop	Linienverwaschung durch CS <sub>2</sub> , CCl <sub>3</sub> H und SO <sub>2</sub> oberhalb der kritischen Temperatur, nicht jedoch durch Knallgas.
J. Dewar <sup>3</sup> (1898)	J <sub>2</sub>		visuell	Farbvertiefung von gesättigtem Joddampf bei Luftzusatz (gedeutet als Erhöhung der Flüchtigkeit).
A. Dufour <sup>4</sup> (1907)	Br <sub>2</sub>	Banden	Rowland-Gitter	Verwaschung und Verschiebung der Linien, die Gesamtabsorption nimmt zu (CO <sub>2</sub> hat eine etwas größere Wirksamkeit als Luft und H <sub>2</sub> ).
Chr. Füchtbauer <sup>5</sup> (1911)	J <sub>2</sub> Br <sub>2</sub>	Banden	Stufengitter, Hg-Hochdrucklampe, $\lambda = 5461 \text{ \AA}$	Starke Verwaschung (dabei ist H <sub>2</sub> etwas wirksamer als Luft, N <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> ). Die Gesamtabsorption bleibt annähernd gleich.
D. L. Webster <sup>6</sup> (1914)	Cl <sub>2</sub>	Kontin.	Prismenspektroskop, 2 Vergleichsrohre	Keine Zunahme der Absorption.
M. G. Ribaud <sup>7</sup> (1919)	Br <sub>2</sub>	Banden	Gitter, 2 Vergleichsrohre, $\lambda = 5461 \text{ \AA}$	Im Bandengebiet starke Absorptionszunahme, proportional zum Druck des Zusatzgases (ausführl. Arbeit).
K. Vogt u. J. Koenigsberger <sup>8</sup> (1923)	J <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Rowland-Gitter	Linienverwaschung; starke Absorptionszunahme im Bandengebiet, geringe im Kontinuum (ausführliche Arbeit).
G. Dlugosch <sup>9</sup> (1923)	J <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Spektralphotometer, Hg-Linien	Bei Zusatz von 10 mm N <sub>2</sub> wurde keinerlei Zunahme der Absorption bei 5461, 5769/90 und 4916/60 Å beobachtet.
B. Lewis u. E. K. Rideal <sup>10</sup> (1926)	Br <sub>2</sub>	Banden Kontin.	(nicht angegeben)	Feuchtes Brom absorbiert zwischen 6300 und etwa 5000 Å stärker als trockenes (gedeutet durch Bildung einer Verbindung Br <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O).
R. Wright u. Th. McGregor <sup>11</sup> (1929)	J <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Prismenspektrograph geringer Auflösung	Starke Absorptionszunahme im Bandengebiet, geringe im Kontinuum. Luft, N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> geben etwa den gleichen Effekt.
W. Jost <sup>12</sup> (1929)	Br <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Spektralphotometer, Glühlampe mit Filter	Absorptionszunahme bei Zusatz von 400 mm H <sub>2</sub> im Bandengebiet (5910 Å), nicht dagegen im Kontinuum (5170 Å).
W. Jost <sup>13</sup> (1931)	Br <sub>2</sub>	Banden	Spektralphotometer, Glühlampe mit Filter	Fremdgaseffekt bei verschiedenen Gasen und verschiedenen Temperaturen ziemlich gleich. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert.
A. Shearer u. R. Wright <sup>14</sup> (1930)	J <sub>2</sub> Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Banden	Prismenspektrograph geringer Auflösung	Bei J <sub>2</sub> starker Fremdgaseffekt, bei Br <sub>2</sub> geringer, bei Cl <sub>2</sub> nichts festzustellen.
F. W. Loomis u. H. O. Fuller <sup>15</sup> (1932)	J <sub>2</sub>	Banden	(nicht angegeben)	Bei Zusatz von O <sub>2</sub> starke Absorptionszunahme, abhängig von $\nu'$ und $\nu''$ (beginnt bei $\nu' = 12$ und erreicht bei $\nu' = 25$ ihr Maximum, wie auch die magnetische Fluoreszenzauslöschung). Erklärung als Scheineffekt durch Linienverbreiterung.

Fußnoten siehe am Schluß der Tabelle

Autor	Stoff	Spektralbereich	Untersuchungsmethode	Beobachtungen bei Zusatz von Fremdgasen
V. Kondratjew u. L. Polak <sup>16</sup> (1932)	Br <sub>2</sub>	Banden	Kleiner Gitterspektrograph	Fremdgaseffekt für $\lambda < 5430$ Å, kein Effekt für $\lambda > 5430$ Å (wie beim Beerschen Gesetz). Erklärung als Linienverbreiterung durch „induzierte Prädissoziation“.
V. Kondratjew u. L. Polak <sup>17</sup> (1933)	J <sub>2</sub>	Banden	Kleiner Gitterspektrograph	Starke Absorptionszunahme bei Zusatz von N <sub>2</sub> , abhängig von $\nu'$ und $\nu''$ . Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert. Erklärung als Linienverbreiterung; Berechnung des Wirkungsquerschnittes des Fremdgesetzes.
I. I. Agarbiceanu <sup>18</sup> (1933)	J <sub>2</sub>	Banden	Rowland-Gitter bzw. Stufengitter	Linienverbreiterung und Absorptionszunahme, abhängig von $\nu'$ .
I. I. Agarbiceanu <sup>19</sup> (1934)	J <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Rowland-Gitter bzw. Stufengitter	Aufnahme und Ausmessung einzelner Linien. Geringe Absorptionszunahme auch im Kontinuum. Erklärung des Effektes durch Änderung der Potentialkurve (ausführliche Arbeit).
F. Koehler <sup>20</sup> (1933)	J <sub>2</sub>	Banden	Lichtelektr. 2-Zellenmethode, Hg-Linien	Keine Änderung der Absorption innerhalb 3% bei Zusatz von 82 mm Ar bzw. 192 mm O <sub>2</sub> bei 5769/90 und 5461 Å.
W. Opechowski <sup>21</sup> (1934)	J <sub>2</sub>	Banden	Lummer-Gehrcke-Platte, Hg-Lampe 5461 Å	Sehr starke Erhöhung der Absorption bei Zusatz von N <sub>2</sub> und Ar (bis 100%), proportional dem Druck des Zusatzgases. Verschiedene Erklärungsmöglichkeiten diskutiert.
N. R. Dhar u. P. N. Bhargara <sup>22</sup> (1934)	Br <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Kontin.	Quarzspektrograph	Verbreiterung des Kontinuums bei Zusatz reaktionsfähiger Stoffe, wie H <sub>2</sub> , CH <sub>3</sub> OH und C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH. Bei Verwendung von scharf getrocknetem Brom kein Effekt.
C. M. B. Rao <sup>23</sup> u. R. Samuel (1936)	Br <sub>2</sub>	Kontin.	Quarzspektrograph	Ergänzung zu <sup>22</sup> : Dieselbe Erscheinung auch bei Zusatz von CO <sub>2</sub> und N <sub>2</sub> , deshalb Deutung als Druckeffekt.
E. Rabinowitsch u. W. C. Wood <sup>24</sup> (1936)	J <sub>2</sub>	Banden	Doppelmonochromator, Photozelle	Starker Fremdgaseffekt (mit He, Ar und Luft) im Bandengebiet zwischen 5000 und 5700 Å, dagegen nicht im Kontinuum. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert. Erklärung als Linienverbreiterung wahrscheinlich. Mit Fremdgaszusatz erhält man die „wahre Absorptionskurve“.
L. Avramenko u. V. Kondratjew <sup>25</sup> (1936)	Br <sub>2</sub>	Banden	Kleiner Gitterspektrograph	Fremdgaseffekt im Bereich zwischen 5430 u. 5100 Å. CO <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> u. Luft haben annähernd gleiche Wirksamkeit. Abhängig von $\nu'$ . Der reziproke Wert des Absorptionskoeffizienten ist proportional dem Druck des Fremdgesetzes.
J. Harding <sup>26</sup> (1936)	J <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Photozelle, Hg-Lampe	Fremdgaseffekt nur im Bandengebiet (5461 Å), nicht im Kontinuum (4358 Å).
C. L. Child u. O. J. Walker <sup>27</sup> (1938)	Br <sub>2</sub>	Banden Kontin.	Spektrograph mittlerer Auflösung	Mit 1 Atm. Luft kein Fremdgaseffekt beobachtet.

Fußnoten siehe am Schluß der Tabelle

Autor	Stoff	Spektralbereich	Untersuchungsmethode	Beobachtungen bei Zusatz von Fremdgasen
R. G. Aickin u. N. S. Bayliss <sup>28</sup> (1938)	Br <sub>2</sub>	UV-Kontin.	Quarz-spektrograph	Unterhalb von etwa 3300 Å starker Fremdgaseffekt.
N. S. Bayliss u. A. L. G. Rees <sup>29</sup> (1939)	Br <sub>2</sub>	Kontin.	Quarz-spektrograph	Im sichtbaren Kontinuum bei Zusatz von 600 mm N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , He, HBr, CO <sub>2</sub> , HCl und Ne (nach steigender Wirksamkeit geordnet) Erhöhung der Extinktion um 10 bis 30%. Der Effekt wächst proportional zum Druck des Fremdgases.
M. Kantzer <sup>30</sup> (1939)	JCl	Banden	1-m-Gitter	Fremdgaseffekt mit H <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> und CO <sub>2</sub> ; fast unabhängig von der Art des Zusatzgases. Mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert.
M. Kantzer <sup>31</sup> (1942)	Br <sub>2</sub>	Banden	1-m Gitter	Fremdgaseffekt abhängig von $\nu'$ und der Masse des Zusatzgases, mit steigendem Fremdgasdruck nähert sich die Absorption einem Grenzwert.

Bei der Prüfung des Beerschen Gesetzes<sup>32</sup> hatte sich herausgestellt, daß photographische Messungen in Bandengebieten mit sehr großen Unsicherheiten behaftet sind. So wurde auch hier eine Nachprüfung mit einer lichtelektrischen Methode vorgenommen, und zwar ebenfalls mit der grünen Hg-Linie 5461 Å.

## Eigene Untersuchungen

### Methodik

Apparatur und Arbeitsweise sind in der vorigen Arbeit bereits beschrieben. Als Zusatzgase wurden verwendet: CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, HCl und Ar aus Stahlflaschen, ferner Äthylchlorid und Dimethyläther. Alle Gase wurden sorgfältig gereinigt und teils mit konz. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, teils mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet; im Blindversuch zeigten

sie keinerlei meßbare Absorption oder Streuung. Zusatz von ungenügend getrockneten Gasen hatte regelmäßig Nebelbildung und Beschlagen der Quarzplatten zur Folge, jedoch verschwanden beide Störungen völlig nach Einschalten von zwei H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Frittenwaschflaschen. Um völlig sicher zu sein, daß der Effekt nicht etwa auf mit den Fremdgasen eingeschlepptes Wasser zurückzuführen sei, machten wir einige Kontrollmessungen mit sorgfältig über P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrockneten Stoffen, die völlig das gleiche Ergebnis lieferten. Die Beobachtung einiger Autoren<sup>10, 22</sup>, daß scharf getrocknetes Brom keinen Fremdgaseffekt gebe, konnten wir also nicht bestätigen; übrigens fanden W. Smith, M. Ritchie und E. B. Ludlam<sup>33</sup> auch bei der Photoexpansion des Broms keinerlei Unterschied zwischen trockenem und feuchtem Brom.

Bei der Messung wurden zunächst in einem größeren Vorratskolben fertige Mischungen Brom-Fremdgas hergestellt und nach und nach in das Absorptionsrohr eingelassen. Ferner wurde zu Brom portionsweise Fremdgas zugesetzt, 1/2 Stde. bis zur völligen

<sup>1</sup> Ber. dtsch. chem. Ges. **17**, 283 [1884].

<sup>2</sup> Z. physik. Chem. **19**, 689 [1896].

<sup>3</sup> Proc. Roy. Soc. [London] **14**, 241 [1898].

<sup>4</sup> C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **145**, 173 u. 757 [1907].

<sup>5</sup> Physik. Z. **12**, 722 [1911].

<sup>6</sup> Physic. Rev. [2] **4**, 177 [1914].

<sup>7</sup> Ann. Physique [9] **12**, 107 [1919].

<sup>8</sup> Z. Physik **13**, 292 [1923].

<sup>9</sup> Dissertation Breslau 1923, Auszug.

<sup>10</sup> J. chem. Soc. [London] **128**, 596 [1926].

<sup>11</sup> J. chem. Soc. [London] **131**, 1364 [1929].

<sup>12</sup> Z. physik. Chem. Abt. B **3**, 102 [1929].

<sup>13</sup> Z. physik. Chem. Abt. A **153**, 148 [1931].

<sup>14</sup> J. chem. Soc. [London] **132**, 1201 [1930].

<sup>15</sup> Physic. Rev. [2] **39**, 180 [1932].

<sup>16</sup> Z. Physik **76**, 386 [1932].

<sup>17</sup> Physik. Z. Sowjetunion **4**, 764 [1933].

<sup>18</sup> C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **197**, 38 u. 1198 [1933].

<sup>19</sup> Ann. Physique [11] **2**, 347 [1934].

<sup>20</sup> Physic. Rev. [2] **44**, 761 [1933].

<sup>21</sup> Acta phys. polon. **3**, 307 [1934].

<sup>22</sup> Nature [London] **134**, 848 [1934].

<sup>23</sup> Current Sci. **4**, 811 [1936].

<sup>24</sup> Trans. Faraday Soc. **32**, 540 [1936].

<sup>25</sup> Physik. Z. Sowjetunion **10**, 741 [1936]; Physik. J. Ser. A. J. exp. theoret. Physik **7**, 249 [1937].

<sup>26</sup> Philos. Mag. J. Sci. [7] **21**, 773 [1936].

<sup>27</sup> Trans. Faraday Soc. **34**, 1506 [1938].

<sup>28</sup> Trans. Faraday Soc. **34**, 1371 [1938].

<sup>29</sup> Trans. Faraday Soc. **35**, 792 [1939].

<sup>30</sup> C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **209**, 675 [1939].

<sup>31</sup> C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **214**, 998 [1942].

<sup>32</sup> G. Kortum u. D. Müller, Z. Naturforschg. **1**, 439 [1946].

<sup>33</sup> J. chem. Soc. London **1937**, 1680.



Durchmischung gewartet und die Extinktion bestimmt. So ließ sich recht bequem das allmähliche Ansteigen der Absorption mit wachsendem Fremdgasdruck verfolgen. Dabei wurde der Bromdruck an einem  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Manometer und der Druck des Fremdgasen an einem Hg-Manometer abgelesen. Um den Fremd-gaseffekt auch bei höheren Temperaturen messen zu können, bedienten wir uns eines elektrischen Ofens, in den wir das gefüllte und geschmolzene Rohr einlegten. Die Temperatur wurde mit einem Thermoelement gemessen.

Einige Messungen wurden ferner lichtelektrisch mit Monochromator und Glühbirne gemacht. Durch möglichst gedrängten Aufbau konnte bei ziemlich schmalen Spalten noch eine genügende Lichtintensität erhalten werden. Wie überall wurde auch hier sorgfältig darauf geachtet, daß ein scharf begrenztes Lichtbündel ausgeblendet wurde und keinerlei Reflexionen an den Wänden des Absorptionsrohres auftraten. Die spektrale Halbwertsbreite des Lichtbandes dürfte etwa 20 Å betragen haben.

Zu den photographischen Aufnahmen benutzten wir den G-H-Spektrographen von Steinheil (3 Prismen,  $f = 640$  mm). Die Methodik entsprach der von G. Kortüm und B. Finckh<sup>34</sup> angewandten; auf jede Platte wurden mit Hilfe eines logarithmischen Sektors Schwärzungsmarken gedruckt, diese im Zeiß-Spektrallinienphotometer ausphotometriert, für jede Wellenlänge die Schwärzungskurve bestimmt und danach die Intensitäten der zu vergleichenden Spektren berechnet. Die Ausmessung war wegen der feinen Linienstruktur äußerst mühsam; die Dispersion reichte zur völligen Auflösung nicht aus, die Breite der feinsten noch aufzulösenden Linien entsprach etwa 0,1 Å gegenüber 0,03 Å wahrer Breite.

Schließlich stellten wir noch lichtelektrische Messungen mit den blauen Hg-Linien bei 4360 Å und einer Alkalizelle an. Die Saugspannung lieferte eine 120 V Akkumulatorenbatterie, als Zelle verwendeten wir eine edelgasgefüllte Kaliumzelle der Fa. Preßler. Ein Schott-Filter „Hg 436 mμ“ sowie 3,5 cm etwa halbgesättigte  $\text{NaNO}_2$ -Lösung isolierten die Linien fast völlig. Die günstigen Lichtverhältnisse erlaubten es, den Photostrom mit einem Multiflexgalvanometer Typ MG 4 zu messen. Die Ausschläge wurden mit einem Graukeil geeicht.

### Ergebnisse

Überraschenderweise erweist sich das Lambert-Beersche Gesetz ebenso wie für reines Brom auch für Mischungen konstanter Zusammensetzung innerhalb der Meßgenauigkeit von  $\pm 1\%$  als gültig (vergl. Abb. 1). Fügt man zu einer gegebenen Menge Brom nach und nach Fremdgas hinzu und trägt die gemessene Extink-

tion  $E$  gegen den Gesamtdruck  $p$  auf, so erhält man Kurven, die, wie Abb. 2 zeigt, im Gebiet kleiner Drucke stark ansteigen und dann mit wachsendem Druck immer flacher verlaufen. Geht man von

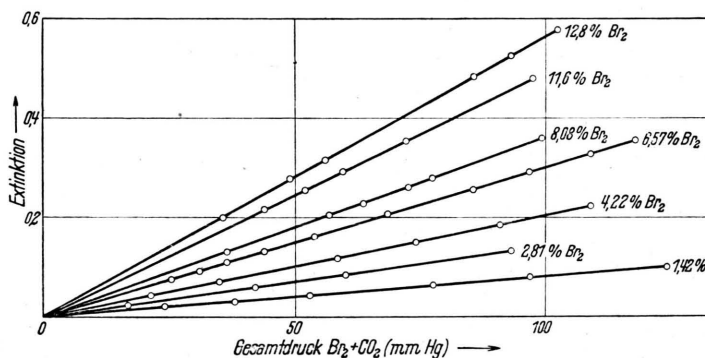


Abb. 1. Beersches Gesetz in Mischungen  $\text{Br}_2 - \text{CO}_2$  konstanter Zusammensetzung. ( $\lambda = 5461$  Å,  $d = 30$  cm.)

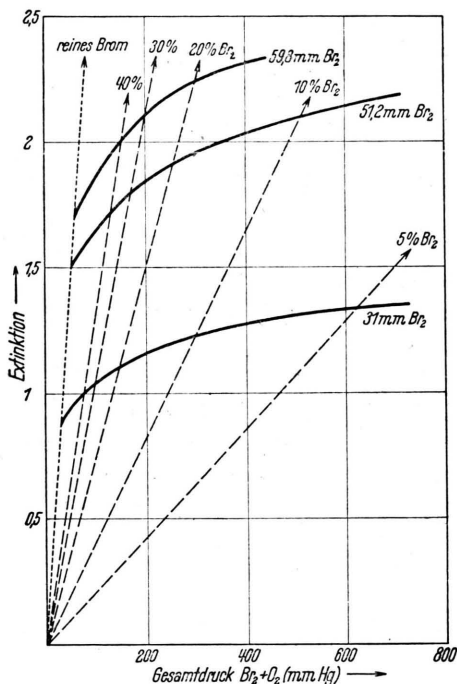


Abb. 2. Fremdgaseffekt bei Bromdampf. (Zusatz von Sauerstoff,  $\lambda = 5461$  Å,  $d = 30$  cm.)

verschiedenen Mengen Brom aus, so steigen alle beobachteten Kurven zunächst etwa unter demselben Winkel an (die Tangenten laufen innerhalb der Meßgenauigkeit parallel). Die Wirkung der Fremd-gase ist in diesem Bereich außerordentlich stark. Ein Zusatz von 30 mm Fremdgas zu 30 mm

<sup>34</sup> Spektrochim. Acta 2, 137 [1941].

Brom läßt die Extinktion um etwa 0,1 ansteigen, hat also die gleiche Wirkung wie Zusatz von 3 mm Brom. Wegen der Gültigkeit des Lambert-Beerschen Gesetzes liegen die Meßpunkte für reines Brom auf einer Geraden, die alle Kurvenanfangspunkte miteinander verbindet (in der Abb. punktiert); ebenso müssen auch die Extinktionswerte für Gemische konstanter Zusammensetzung auf Geraden liegen, die strahlenförmig vom Nullpunkt ausgehen (in der Abb. gestrichelt). Das

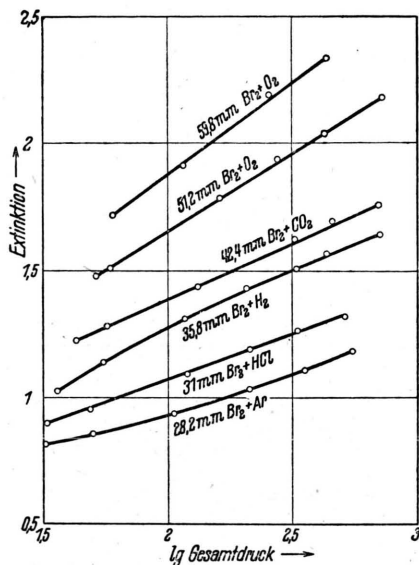


Abb. 3. Fremdgaseffekt bei Bromdampf. Logarithmische Darstellung. ( $\lambda = 5461 \text{ \AA}$ ,  $d = 30 \text{ cm}$ .)

ließ sich in allen Fällen mit ausreichender Genauigkeit bestätigen. Damit hat man ein bequemes Verfahren, um aus einer gemessenen Kurve graphisch die Extinktionswerte für Mischungen beliebiger Zusammensetzung bei beliebigen Drucken bestimmen zu können: Man sucht zunächst auf der Kurve den Punkt mit der gewünschten prozentualen Zusammensetzung auf, zieht die Gerade zum Nullpunkt und kann dann auf dieser Geraden die Extinktionswerte für jeden Druck ablesen. Bei  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2$  wurden je 4 bis 5 Meßreihen bei verschiedenen Bromdrucken gemacht, bei Ar und HCl je zwei und bei  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  und  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$  nur einzelne Messungen. Mit  $\text{O}_2$  ergaben sich auch bei höheren Temperaturen (bis etwa  $600^\circ\text{C}$ ) völlig analoge Kurven.

In Abb. 3 ist die Extinktion gegen  $\lg p$  statt gegen  $p$  aufgetragen. Man erhält hierbei für die Zusatzgase  $\text{CO}_2$ , HCl und  $\text{O}_2$  (letzterer auch bei höheren

Temperaturen) nahezu eine lineare Abhängigkeit, nur  $\text{H}_2$  und Ar zeigen eine schwache Krümmung. In dieser Darstellung entsprechen gleiche Abszissenabschnitte einem konstanten Druckverhältnis, wir haben also hier formal die gleiche Gesetzmäßigkeit vor uns wie bei der Freundlich-schen Adsorptionsisotherme.

Um die Wirksamkeit der verschiedenen Zusatzgase miteinander vergleichen zu können, muß man jeweils auf die gleiche Menge Brom beziehen, von der ja die Größe des Effekts abhängt. Wie Abb. 4 zeigt, weisen die untersuchten Gase nur geringe Unterschiede auf.  $\text{H}_2$  zeigt deutlich den größten Effekt, Ar den geringsten; die übrigen Gase unterscheiden sich nicht wesentlich.

Trägt man für eine Mischung konstanter Zusammensetzung die Extinktion gegen den Gesamt-

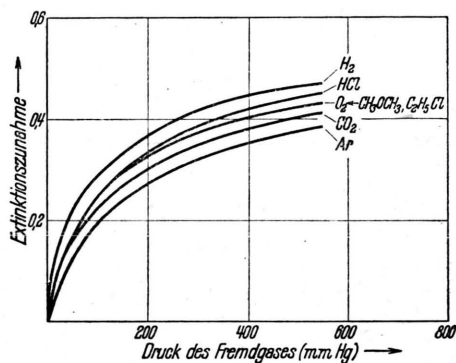


Abb. 4. Fremdgaseffekt verschiedener Gase. (Bezogen auf je 30 mm  $\text{Br}_2$  bei  $d = 30 \text{ cm}$  und  $5461 \text{ \AA}$ .)

druck auf wie in Abb. 1, so erhält man eine Gerade, deren Steigung wegen des Fremdgaseffektes etwas größer ist, als sie das in der Mischung enthaltene Brom allein ergeben würde. Diesen Unterschied in der Steigung kann man ebenfalls zur Darstellung des Fremdgaseffektes benutzen. Man entnimmt dem  $E$ - $p$ -Diagramm (Abb. 2) die Steigungen für 0, 10, 20, ... 90% Fremdgas, trägt sie gegen den Prozentgehalt der Mischung auf und erhält eine Kurve, die steil abfällt und schwach nach oben durchgewölbt ist (vergl. Abb. 5). Die Sehne zwischen den beiden Endpunkten (0 und 100% Fremdgas) würde dem Verhalten ohne Fremdgaseffekt entsprechen. Die Differenz zwischen der erhaltenen Kurve und der Sehne ist in Abb. 6 vergrößert gegen die Zusammensetzung der Mischung aufgetragen. Man erhält so die Extinktionserhöhung  $\Delta E$  bei konstantem Gesamtdruck in Abhängigkeit vom Prozentgehalt der Mischung. Bis zu einem

Fremdgasgehalt von etwa 50% wächst  $\Delta E$  linear, erreicht bei 60 bis 70% Fremdgas ein Maximum und fällt steil wieder ab.

Alle diese Messungen beschränkten sich auf die grüne Hg-Linie 5461 Å. Der Einwand lag nahe, daß es sich bei dem beobachteten Effekt nur um

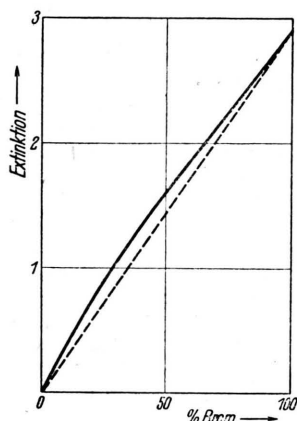


Abb. 5. Abhängigkeit der Extinktion von Mischungsverhältnis Brom-Fremdgas. ( $\lambda = 5461$  Å,  $d = 30$  cm.)

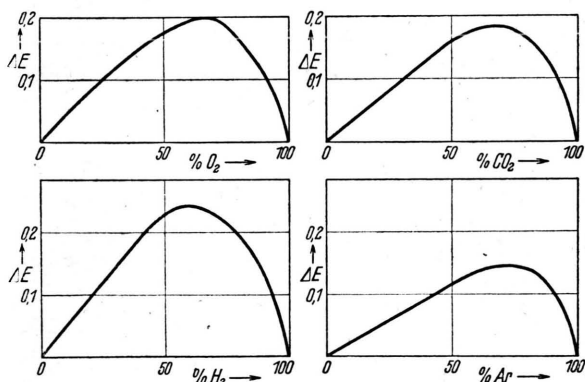


Abb. 6. Abhängigkeit des Fremdgaseffektes vom Mischungsverhältnis Brom-Fremdgas. ( $\lambda = 5461$  Å,  $d = 30$  cm.)

eine Verschiebung der Absorptionslinien gegenüber der ja relativ schmalen Hg-Linie handeln könnte. Außerdem war es von Interesse, die Untersuchung auch auf andere Spektralbereiche auszuweiten und dabei gleichzeitig die Brauchbarkeit der verschiedenen Methoden zu prüfen. Deshalb wurde zur Kontrolle eine Reihe von photographischen Aufnahmen sowie Messungen mit Monochromator und Glühlampe gemacht. Bei 5461 Å stimmten die auf beiden Wegen erhaltenen Ergebnisse befriedigend mit den lichtelektrischen über-

ein, wenn auch ihre Genauigkeit weit geringer war. Die mit Glühlampe und Monochromator bei Zusatz von 760 mm Luft gemessenen Werte zeigt Abb. 7. Die Kurve dürfte den Fremdgaseffekt in Abhängigkeit von der Wellenlänge einigermaßen richtig wiedergeben, vor allem im langwelligen

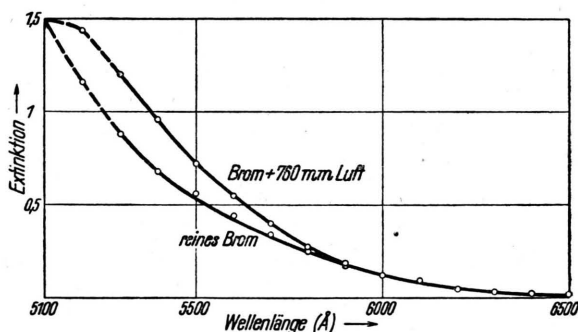


Abb. 7. Absorptionskurve von reinem  $\text{Br}_2$  und  $\text{Br}_2 + 760$  mm Luft. (Monochromator, Glühlampe, spektrale Breite des Lichtbandes etwa 20 Å,  $d = 12,5$  cm.) Die gestrichelten Teile der Kurve sind unsicher.

Teil wegen der hohen Lichtintensität und Zellenempfindlichkeit. Besonders übersichtlich ist die Darstellung in Abb. 8, wo der *relative* Fremdgaseffekt, also das Verhältnis von Extinktionserhöhung zur ursprünglich vorhandenen Extinktion, gegen  $\lambda$  aufgetragen ist. Bei Wellenlängen über

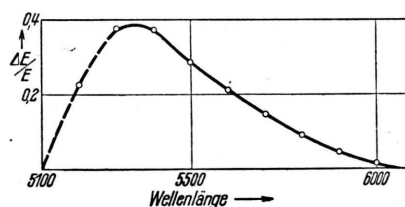


Abb. 8. Abhängigkeit des Fremdgaseffektes von der Wellenlänge. (Wie Abb. 7.)

6000 Å ist sicher kein Effekt vorhanden. Nach kurzen Wellen zu wächst der Effekt rasch an, erreicht bei etwa 5350 Å sein Maximum und fällt dann steil ab, um allem Anschein nach jenseits der Konvergenzstelle völlig zu verschwinden. Bayliss und Rees<sup>20</sup> sowie einige andere Autoren<sup>22,23</sup> hatten auch im Kontinuum einen beträchtlichen Fremdgaseffekt gefunden. Bei lichtelektrischen Messungen mit den blauen Hg-Linien bei 4360 Å blieb jedoch die Extinktion von Bromdampf bei Zusatz von 700 mm Luft innerhalb einer Fehler-

grenze von  $\pm 1\%$  unverändert. Dies Ergebnis steht mit neueren unveröffentlichten Untersuchungen von G. Kortüm und G. Friedheim am Joddampf in Übereinstimmung.

Die Absorption von reinem Brom nimmt bei Temperatursteigerung beträchtlich zu (bei Messungen mit 5461 Å). Bezieht man den Fremdgaseffekt auf jeweils gleiche Mengen Brom, so bleibt er bis 600 °C annähernd gleich groß (bei gleichem Gesamtdruck gemessen). Eine genauere Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Fremdgaseffekts ist geplant.

### Diskussion

Bei dem bisher vorhandenen unzureichenden und widerspruchsvollen Beobachtungsmaterial war eine Deutung des Effektes recht schwierig. Zwei Möglichkeiten sind grundsätzlich denkbar: *Erstens* kann die Druckverbreiterung der Bandenlinien eine — *scheinbare* — Zunahme der Absorption bewirken; dann wäre der Effekt naturgemäß in einem Kontinuum unmöglich. *Zweitens* kann es sich um eine *wahre* Vergrößerung der Absorption, also um eine Zunahme der Übergangswahrscheinlichkeit handeln. Die erste Erklärung ist zweifellos einfacher und zwangloser; sie geht davon aus, daß in diskreten Bandenspektren selbst bei beliebiger Vergrößerung der Schichtdicke bei konstant gehaltenem Druck das Licht in den Linienzwischenräumen ungehindert durchgehen kann, daß also „unvollständige Absorption“ vorliegt und damit das Lambertsche Gesetz scheinbar nicht gilt\*. Die Extinktion ist also kleiner in einem Gebiet diskreter Banden, als wenn in dem betrachteten Spektralbereich statt der vielen Einzellinien eine kontinuierliche mittlere Absorption vorhanden wäre. Durch die Linienverbreiterung muß demnach sowohl bei Erhöhung des Eigendrucks wie bei Zusatz eines Fremdgases die Extinktion ansteigen; das bedeutet im ersten Fall eine — *scheinbare* — Ungültigkeit des Beerschen Gesetzes, im zweiten Fall das Auftreten eines Fremdgaseffektes. Beides geht also nach dieser Deutung auf die gleiche Ursache zurück, nämlich auf die „unvollständige Absorption“, und muß deshalb

\* Dabei wird vorausgesetzt, daß der zur Messung benutzte Spektralbereich vergleichbar breit ist mit den Bandenlinien, wie das praktisch immer der Fall ist. Siehe hierzu <sup>32</sup> Abb. 2 und 3.

<sup>35</sup> „Das Ultrarote Spektrum“, Berlin 1930.

<sup>36</sup> M. Summerfield u. J. Strong, *Physic. Rev.* [2] **59**, 217 [1941].

selbstverständlich immer gemeinsam auftreten; bei den ultraroten Spektren wurde das auch beobachtet (s. hierzu Cl. Schaefer und F. Matossi<sup>35</sup> sowie neuere Arbeiten<sup>36, 37, 38</sup>).

Nach diesen Überlegungen kann also die Extinktion bei Zusatz von Fremdgasen maximal nur bis zu dem Wert steigen, der sich bei einem konstanten mittleren Extinktionskoeffizienten ergeben würde. Die experimentell gefundene Abhängigkeit des Effekts vom Druck in Abb. 2 wird also qualitativ ohne weiteres verständlich. Ebenso findet damit die Beobachtung von E. Rabinowitsch und W. C. Wood<sup>24</sup> eine einleuchtende Erklärung, daß die Absorptionskurve von Joddampf, die im Bandengebiet eine starke Schulter besitzt, bei Zusatz von Fremdgasen glatt und symmetrisch wird und ähnlich verläuft wie das Lösungsspektrum von J<sub>2</sub> in CCl<sub>4</sub>. Nach dieser Deutung erhält man also bei diskreten Gasspektren erst mit Fremdgas-zusatz die „richtigen“ Extinktionswerte.

Als Ursache der Linienverbreiterung kommt in erster Linie bei den betrachteten geringen Drucken die Lorentzsche Stoßdämpfung in Betracht. Speziell für das Ultrarot hat sich diese Vorstellung trotz einiger Schwierigkeiten gut bewährt. Bei den Elektronenbanden diskutierten erstmalig Loomis und Fuller<sup>15</sup> eine andere Möglichkeit. Sie beobachteten nämlich, daß der Fremdgaseffekt bei Jod stark von der Wellenlänge abhängt, was auch von uns beim Brom bestätigt wird (vergl. Abb. 7 u. 8). Er beginnt bei  $\nu' = 12$  und nimmt mit wachsendem  $\nu'$  zu, wobei dann bei  $\nu' = 25$  ein Maximum durchlaufen wird. Merkwürdigerweise nimmt die von L. A. Turner<sup>39</sup> untersuchte magnetische Fluoreszenzauslöschung des Jods denselben Verlauf. In beiden Fällen werden also Moleküle mit kleinen Schwingungsquantenzahlen überhaupt nicht beeinflusst; erst bei einem ganz bestimmten Schwingungszustand setzt der Effekt ziemlich scharf ein und wächst dann weiter an. Diese Wellenlängenabhängigkeit des Fremdgaseffektes steht in auffallender Parallele zu der Erscheinung der Prädissoziation, die ja ebenfalls bei einem ganz bestimmten Wert einsetzt. J. H. van Vleck<sup>40</sup> entwickelte die Vorstellung, daß in diesen Fällen eine Prädissoziation nach

<sup>37</sup> A. J. Wells u. E. Bright Wilson jr., *J. chem. Physics* **9**, 659 [1941].

<sup>38</sup> G. B. B. M. Sutherland u. G. B. Callendar, *Rep. Progr. Physics* **9**, 18 [1943].

<sup>39</sup> *Z. Physik* **65**, 464 [1930].

<sup>40</sup> *Physic. Rev.* [2] **40**, 544 [1932].

der Lage der Energieterme zwar möglich, aber durch Auswahlregeln verboten sei (dabei handelt es sich wohl um die Bedingung, daß der Gesamtdrehimpuls des Systems konstant bleibt). Unter der Einwirkung eines äußeren Feldes (Magnetfeld bzw. Kraftfeld der Fremdgasmolekeln) wird die Auswahlregel mehr und mehr gelockert; die Möglichkeit, in einen instabilen Zustand überzugehen, verringert die mittlere Lebensdauer im angeregten Zustand und führt zu einer Verbreiterung des entsprechenden Energieniveaus und damit zu einer Verbreiterung der Linie, die sich nach außen hin in einer Zunahme der Absorption auswirkt.

Diese Vorstellung einer sog. „induzierten Prädissoziation“ wurde ziemlich allgemein übernommen. Sie gibt zunächst vor allem eine sehr einleuchtende Erklärung dafür, daß relativ kleine Druckänderungen unverhältnismäßig große Effekte hervorrufen: danach lösen die äußeren Felder lediglich Vorgänge aus, die in der Molekel bereits vorgebildet sind. Verschiedene Anzeichen sprechen auch dafür, daß tatsächlich in Mischungen von Brom bzw. Jod mit Fremdgasen bei Bestrahlung im Bandengebiet Dissoziation in freie Atome stattfindet. L. A. Turner<sup>41</sup> beobachtete, daß derartige Gemische die Resonanzlinie des Jodatoms (1830 Å) absorbierten. Weiter verlaufen die meisten photochemischen Bromierungen (besonders sorgfältig hat Jost<sup>42</sup> die HBr-Bildung untersucht) im Bandengebiet nach demselben Geschwindigkeitsgesetz und mit der gleichen Quantenausbeute wie im Kontinuum; da der Reaktionsmechanismus wahrscheinlich über freie Atome geht, muß ihre Konzentration auch im Bandengebiet relativ beträchtlich sein (zu diesen noch nicht sicher entschiedenen Fragen siehe ferner die Arbeiten von E. Rabinowitsch und W. C. Wood<sup>42</sup> sowie M. Burton und G. K. Rollefson<sup>43</sup>).

Wie schon betont, sollte hiernach ein Fremdgaseffekt nur auftreten, wenn gleichzeitig „unvollständige Absorption“ vorliegt, also das Lambertsche Gesetz nicht gilt. Beim Brom, wo wir es mit etwa  $\pm 0,5\%$  Genauigkeit bestätigen konnten<sup>32</sup>, sind demnach beide Theorien (Linienverbreiterung durch Stoßdämpfung bzw. durch induzierte Prädissoziation) zur Deutung der Versuchsergebnisse nicht ausreichend. Es muß sich beim Fremdgaseffekt also um die zweite oben

diskutierte Möglichkeit, nämlich um eine echte Zunahme der Absorption infolge einer Vergrößerung der Übergangswahrscheinlichkeit handeln. Von einigen Autoren wurde diese Möglichkeit auch schon diskutiert. Agarbiceanu<sup>19</sup> fand bei den sichtbaren Jodbanden bei Fremdgaszusatz eine Verschiebung der Condon-Parabel, die er als eine Verzerrung der Potentialkurven deutete.

Auf derartige Änderungen der Potentialkurven sind ja auch die teilweise sehr beträchtlichen Erhöhungen und Verschiebungen von Absorptionskurven beim Übergang vom Gas zur Lösung zurückzuführen<sup>27</sup>. Man könnte also versucht sein, im „Fremdgaseffekt“ eine Vorstufe zum „Lösungsmittelleffekt“ zu sehen. Doch dürfte dann der Einfluß von Gasen entsprechend ihrer geringeren Dichte nur einen Bruchteil des beobachteten Wertes betragen. Weiter beeinflusst das Lösungsmittel die Absorption gleichmäßig im Bandengebiet sowie im Kontinuum, während das Fremdgas nur in einem scharf begrenzten Teil des Bandengebietes angreift. Drittens zeigt unter den Halogenen den größten „Lösungsmittelleffekt“ eigenartigerweise Chlor, das andererseits gar keinen Fremdgaseffekt aufweist. Es muß sich also hier um zwei völlig verschiedene Erscheinungen handeln.

Wirft schon die Gültigkeit des Lambertschen Gesetzes eine Reihe von Fragen auf, so wachsen die Schwierigkeiten, wenn man noch in Betracht zieht, daß nach unseren Messungen<sup>32</sup> ja auch das Beersche Gesetz gültig ist. Die Absorption einer Brommenge bleibt also gleich, wenn man den Eigendruck ändert, nimmt aber sofort beträchtlich zu, wenn man nur geringe Mengen Fremdgas zusetzt. Nach allen Erfahrungen und Vorstellungen sollte man umgekehrt gerade zwischen gleichen Molekeln infolge von Resonanzwechselwirkung viel größere Effekte erwarten; so ist beispielsweise bei Brom die Linienverbreiterung durch Eigendruck beträchtlich größer als die durch Fremddruck<sup>28</sup>.

Eine Erklärung läßt sich hier finden, wenn man berücksichtigt, daß die zwischenmolekularen Kräfte erfahrungsgemäß nicht immer das gesamte Spektrum beeinflussen. Man darf also aus der Gültigkeit des Beerschen Gesetzes in einem beschränkten Spektralbereich nicht schließen, daß keine zwischenmolekularen Kräfte vorhanden sind. In unserem Fall machen sich anscheinend im sichtbaren Bandengebiet nur die Wechselwir-

<sup>41</sup> Physic. Rev. [2] 41, 627 [1932].

<sup>42</sup> J. chem. Physics 4, 358 [1936].

<sup>43</sup> J. chem. Physics 6, 416 [1936].



kungskräfte zwischen Brom und Fremdgas, nicht dagegen die zwischen Brom und Brom bemerkbar. Ähnlich liegt der Fall beim Jod, wo nach Messungen von G. Kortüm und G. Friedheim<sup>44</sup> im Sichtbaren das Beersche Gesetz gültig ist, dagegen bei etwa 2700 Å eine ausgeprägte konzentrationsabhängige Assoziationsbande auftritt.

Merkwürdig ist dabei weiter, daß diese Wechselwirkungskräfte zwischen Br<sub>2</sub> und Fremdmolekeln vom Druck weitgehend unabhängig sein müssen, wie sich aus der Tatsache ergibt, daß für Mischungen konstanter Zusammensetzung das Beersche Gesetz ebenfalls gültig ist. An eine normale Assoziation ist also nicht zu denken. Maßgebend für den Effekt ist demnach allein das Mischungsverhältnis Brom — Fremdgas. Möglicherweise könnte der Grund hierfür in einer gewissen Entmischung zu suchen sein, indem die Fremdgasmolekeln sich in bestimmter, von den Wechselwirkungskräften abhängiger Weise um jede Brommolekel anordnen. Das würde bedeuten, daß in derartigen Gemischen keine völlig statistische Verteilung der Molekeln vorliegt, wie

<sup>44</sup> Z. Naturforschg., erscheint demnächst.

das auch von Flüssigkeitsgemischen vor allem durch die Arbeiten von K. L. Wolf und Schülern bekannt ist.

Über die Natur der Wechselwirkungskräfte lassen sich nach den vorliegenden Ergebnissen kaum Aussagen machen. Um Dipolkkräfte scheint es sich nicht zu handeln, da die Wirkung der verschiedenen Gase keinen Zusammenhang mit dem Dipolmoment erkennen läßt. Eher könnte man daran denken, die Londonschen Dispersionskräfte zur Erklärung heranzuziehen. Die geringe Wirkung von Argon ließe sich dadurch deuten, daß seine abgeschlossene Schale nur ein schwaches Kraftfeld besitzt; den starken Effekt von Wasserstoff könnte man vielleicht als eine Art Resonanzkopplung auffassen, die eine Vorstufe zur chemischen Reaktion bildet. Ungeklärt bleibt auch, daß der Fremdgaseffekt nur im sichtbaren Bandengebiet und nicht im Kontinuum auftritt. Untersuchungen in dieser Richtung sind geplant.

Der Steinheil-Spektrograph wurde uns von Hrn. Prof. Butenandt für unsere Messungen in freundlicher Weise zur Verfügung gestellt, wofür wir unseren herzlichsten Dank aussprechen.

## Nachweis der Faserstruktur von Fullererde (Attapulgit) im Elektronenmikroskop

Von JOACHIM ENDELL

(Z. Naturforschg. 1, 646—649 [1946]; aus Braunschweig<sup>1</sup> eingegangen am 16. August 1946)

Die Untersuchung im Elektronenübermikroskop ergab, daß der Attapulgit aus Fasern von 250 bis 50 Å Durchmesser besteht.

Die geringe Dicke dieser Fasern bestätigt den Strukturvorschlag von Bradley, der einen Aufbau der Kristalle aus amphibolartigen Ketten vorsieht, entgegen den meisten Tonmineralien, die Schichtgitter besitzen.

Die Oberfläche der Fasern errechnet sich zu ca. 150 m<sup>2</sup>/g und läßt die gute Bleichwirkung der natürlichen amerikanischen Fullererde verstehen.

Im Jahre 1935 gab J. de Lapparent<sup>2</sup> dem Mineral der amerikanischen Fullererde, das zuerst bei Attapulgis in Georgia (USA.) und bei Mormoiron (Frankreich) gefunden wurde, den Namen Attapulgit. Schon vorher hatten U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm<sup>3</sup> darauf aufmerksam gemacht, daß es amerikanische

Fullererden gibt, deren Röntgenbild ein besonderes Mineral zeigt, das z. B. vom Montmorillonit, dem Mineral vieler Bleicherden, verschieden ist. Dieses Mineral erwies sich als identisch mit Attapulgit. Sehr ähnliche Mineralien wurden zur selben Zeit von H. Longchambon<sup>4</sup> untersucht

<sup>1</sup> Die experimentellen Untersuchungen wurden am Anorganisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule Wien ausgeführt.

<sup>2</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **201**, 481 [1935], **202**, 1728 [1936], **203**, 596 [1937], **212**, 971 [1941].

<sup>3</sup> Angew. Chem. **47**, 539 [1934].

<sup>4</sup> C. R. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **201**, 483 [1935].