

wie wir es oben zur Durchführung unserer Abschätzung angenommen haben; denn das gleichzeitige Verschwinden der drei Parameter  $A$ ,  $B$ ,  $C$  bei einer Temperatur ist von vornherein sehr unwahrscheinlich. Wir werden den Fall einer „pseudoidealen Mischung“ bei einer bestimmten Temperatur im allgemeinen nur erwarten dürfen, wenn ein Parameter zur Beschreibung der thermodynamischen Eigenschaften des Systems genügt, wie es bei dem eingangs erwähnten System Trimethylpentan–Hexadecan der Fall ist.

Das System Methylcyclohexan–*n*-Heptan, von dem wir vorläufig nur die Mischungswärmen und spezifischen Wärmen bei 20°C (Abb. 4 und 6) gemessen haben, wird sich voraussichtlich ähnlich wie Cyclohexan–*n*-Heptan verhalten, da Gleichgewichtsmessungen<sup>4</sup> ebenfalls nur geringe Abweichungen vom Raoult'schen Gesetz erkennen lassen. Allerdings sind bei diesem System auch die Mischungswärmen, die (bei 20°C) unabhängig von der Temperatur sind, von viel kleinerem Betrage.

Es ist anzunehmen, daß viele in der Literatur als „ideal“ bezeichnete Systeme sich ähnlich wie die besprochenen Fälle verhalten, d. h. entweder bei einer Temperatur „pseudoideal“ sind ( $G^E = 0$ ,  $H^E \neq 0$ ,  $S^E \neq 0$ ) oder bei keiner Temperatur streng dem Raoult'schen Gesetz ( $G^E = 0$ ) gehorchen, aber durch teilweise Kompensation von Mischungswärme und

Zusatzentropie so kleine Werte von  $G^E$  aufweisen, daß diese bisher experimentell nicht von Null unterschieden werden konnten.

Interessant ist am System Cyclohexan–*n*-Heptan noch folgende Feststellung. Aus (2), (5) und (6) ergibt sich der analytische Ausdruck für die molare Zusatzentropie

$$S^E = -x(1-x)[\alpha + \beta(2x-1) + \gamma(2x-1)^2]. \quad (10)$$

Da  $G^E$  im betrachteten Temperaturintervall sehr klein und  $H^E$  im gesamten Konzentrationsbereich positiv ist, muß auch  $S^E$  positiv sein [vgl. die hypothetischen Werte von  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  in Gl. (8)]. Dieser Befund ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß bei nahezu allen Kohlenwasserstoffgemischen die Mischungsentropie größer als bei idealen Mischungen ist<sup>2, 3</sup>. Bei niedrigmolekularen Gemischen ist die einfachste Erklärung hierfür eine gegenseitige Orientierung benachbarter Moleküle in den reinen flüssigen Phasen, die bei Bildung der Mischung weitgehend aufgehoben wird<sup>6, 8</sup>.

Hrn. Prof. W. Jost danken wir für das Interesse an der Arbeit und dafür, daß er die Voraussetzungen für die Durchführung dieser Untersuchungen in seinem Institut geschaffen hat.

<sup>8</sup> A. Münster, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 54, 443 [1950].

## Über das Leuchten des Formaldehyds in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen (Hohenz.)

(Z. Naturforsch. 5a, 604—607 [1950]; eingegangen am 21. Oktober 1950)

In der positiven Säule einer Glimmentladungsröhre wird ein Formaldehyd-Spektrum beobachtet, das außer den in der Fluoreszenz erhaltenen Banden zwei weitere Banden im Violett erkennen läßt, die nicht mit den Absorptionsbanden in diesem Gebiet übereinstimmen. Es werden die Schwierigkeiten diskutiert, die sich durch diesen Befund ergeben, wenn man das bisher benutzte Termschema anwendet.

Weiter wird darauf hingewiesen, daß man zu einer befriedigenden Deutung der Beobachtungen am H<sub>2</sub>CO gelangt, wenn man mit zwei verschiedenen angeregten Elektronenzuständen rechnet. Legt man die von Lewis und Kasha entwickelten Vorstellungen zugrunde, so könnte man den in der Absorption beobachteten Anregungszustand als angeregten Singulettzustand und den durch die Emission nachgewiesenen Zustand als Triplettzustand deuten. Dieser Triplettzustand wäre in der Absorption zunächst nur durch eine Bande ( $\alpha$ ) nachweisbar.

Neben dem H<sub>2</sub>CO-Spektrum wird in der gleichen Entladung ein Spektrum beobachtet, das früher im Flammenspektrum gefunden und dem CHO-Radikal zugeschrieben wurde.

Für das Studium vieratomiger organischer Moleküle hat sich H<sub>2</sub>CO (Formaldehyd) als besonders günstig für spektroskopische Untersuchungen erwiesen, weil sein erster Anregungszustand in einem spektroskopisch leicht erreichbaren Gebiet (3700 Å)

liegt und es gut getrennte Banden mit einer schönen Feinstruktur besitzt. Zuerst wurde sein Absorptionspektrum (3700—2500 Å) von Henri und Schou<sup>1</sup>

<sup>1</sup> V. Henri u. S. A. Schou, Z. Physik 49, 774 [1928].



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 digitized 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.

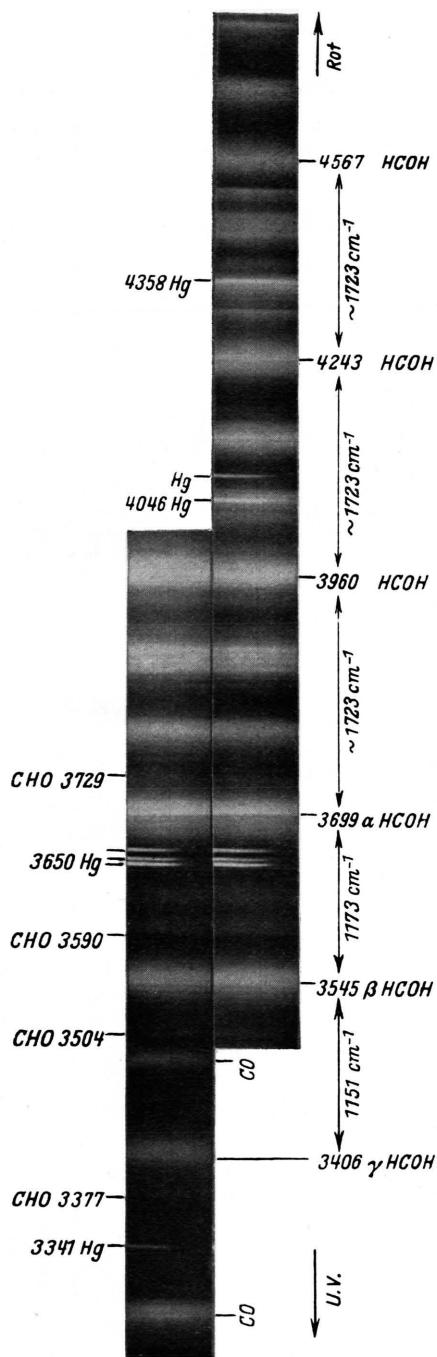


Abb. 2. Emissionspektrum des  $\text{H}_2\text{CO}$  in der Glimmentladung, Stromstärke 4 mA, 75 min belichtet. (Aufnahme mit einem mittleren Hilger-Quarzspektrographen; mit Hg-Vergleichsspektrum; Platte: Perutz-P'ronnia.) Bezeichnet sind die Hauptbanden des Formaldehyds, das Spektrum des CHO-Radikals und 2 CO-Banden, die als Verunreinigung auftreten.

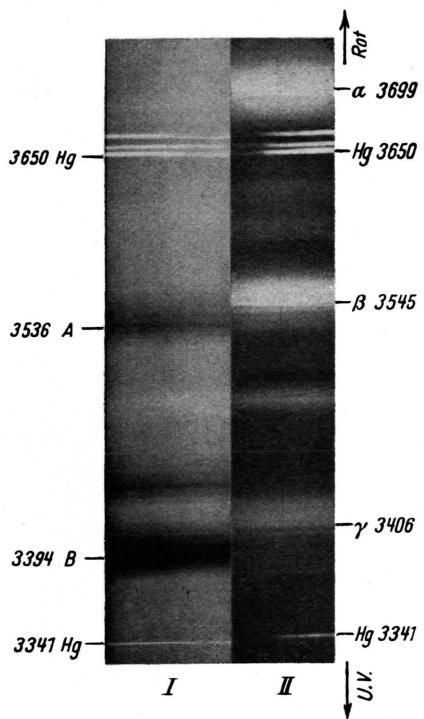


Abb. 3. Vergleich der Emissionsbanden  $\beta$  und  $\gamma$  mit den Hauptabsorptionsbanden A und B. I Absorption, dunkle Banden; II Emission, helle Banden. Bei der Gasabsorption ist der Dampfdruck des Formaldehyds so groß gewählt, daß man noch die Feinstruktur von A und B erkennen kann; bei diesem Druck erscheint die  $\alpha$ -Bande noch nicht in Absorption. Bei höherem Dampfdruck wird die  $\alpha$ -Bande in Absorption sichtbar, die exakt mit der  $\alpha$ -Bande der Emission auch in ihrer Feinstruktur übereinstimmt, dann absorbieren aber A und B so stark, daß man keine Struktur dieser Banden erkennen kann. (Hg-Vergleichsspektrum.)



eingehend untersucht und später von Herzberg<sup>2</sup>. Sie fanden eine Hauptbandenfolge A, B, C . . . mit einer Schwingungsdifferenz von  $\sim 1186 \text{ cm}^{-1}$ , die der totalsymmetrischen Schwingung der C=O-Gruppe zugeordnet wurde. Außerdem konnte man eine schwächere Bande  $\alpha$  (Kante 3699 Å) beobachten, die diesem System nach Rot vorgelagert ist (Abstand von  $A \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ). Die Bande  $\alpha$  läßt sich nicht mit den anderen Banden des Absorptionsspektrums in eine gemeinsame Serie einordnen. Aus ihren Feinstrukturuntersuchungen schließen Henri und Schou, daß diese

der 0,0-Übergang streng verboten ist. Die erste starke Absorptionsbande A entspricht dann einem Übergang vom schwingungslosen Grundzustand zu einem angeregten Zustand, bei dem eine antisymmetrische Schwingung ( $v'_{\alpha}$ ) angeregt ist.

Bei der Fluoreszenz findet durch Stöße 2. Art ein Übergang in den schwingungslosen Zustand des angeregten Termes ( $v = 0, v_{\alpha} = 0$ ) statt. Von diesem schwingungslosen Zustand aus kann aber ein Übergang in den schwingungslosen Grundzustand wieder nicht erfolgen, sondern nur in Zustände, bei denen die antisymmetrische Schwingung des Grundzustandes angeregt ist. Der Abstand der  $\alpha$ -Bande von A ( $\Delta\nu \sim 1300 \text{ cm}^{-1}$ ) ist dann gleich der Summe der analogen antisymmetrischen Schwingungen im Grundzustand und im angeregten Zustand. (Der Abstand ist bei Messung der Kante von  $\alpha \sim 1250 \text{ cm}^{-1}$ .)

Damit wurden die Befunde am H<sub>2</sub>CO so gedeutet, daß A, B, C . . . und  $\alpha$  dem gleichen Elektronenübergang angehören. Diese Anschauung ist bisher überall vertreten worden. Es ergibt sich dabei eine Schwierigkeit, weil die Infrarotbeobachtungen<sup>5</sup> bisher nicht die Existenz einer solchen antisymmetrischen Schwingung nachweisen ließen, deren Größe etwa die Hälfte des Abstandes  $\alpha - A$  (d. h.  $\sim 600 - 700 \text{ cm}^{-1}$ ) betragen müßte.

Die Untersuchung des Leuchtens des Formaldehyds in der von uns benutzten Glimmentladungsröhre<sup>6</sup> ergab nun neue Gesichtspunkte für die Beurteilung der Anregungszustände des H<sub>2</sub>CO (das Spektrum ist in Abb. 2\* wiedergegeben).

1. Das Bandenspektrum, das sich von der  $\alpha$ -Bande aus nach Rot erstreckt, ist identisch mit dem Fluoreszenzspektrum.
2. Von den Banden der Absorption wird in der Emission nichts beobachtet.
3. Von der  $\alpha$ -Bande nach Violett werden 2 neue Banden beobachtet, die nicht identisch sind mit den Absorptionsbanden (s. Abb. 3). Da sie aber die gleiche Feinstruktur wie die  $\alpha$ -Bande besitzen, gehören sie sicher auch dem H<sub>2</sub>CO an.
4. Diese Banden haben ihre Kanten bei 3545 Å und 3406 Å und sollen im folgenden mit  $\beta$  (3545) und  $\gamma$  (3406) bezeichnet werden. Die  $\beta$ -Bande ist nur wenig schwächer als  $\alpha$ , während  $\gamma$  schon stärker abfällt. Der Abstand  $\alpha - \beta$  beträgt  $\Delta\nu = 1173 \text{ cm}^{-1}$  und  $\beta - \gamma \Delta\nu = 1151 \text{ cm}^{-1}$

<sup>2</sup> G. Herzberg, Trans. Faraday Soc. **27**, 378 [1931].  
<sup>3</sup> G. Herzberg u. K. Franz, Z. Physik **76**, 720 [1932].

Abb. 1. Termschema für Absorption und Fluoreszenz von H<sub>2</sub>CO nach Gradsstein.

Bande einem anderen Elektronenzustand des Moleküls entspricht als die übrigen Absorptionsbanden.

Das Fluoreszenzspektrum des H<sub>2</sub>CO, das zuerst von Herzberg und Franz<sup>3</sup> und später von Gradsstein<sup>4</sup> aufgenommen wurde, zeigt nach Rot abschattierte Banden von 3700—5100 Å, und zwar ist die kurzwelligste Bande mit der Kante bei 3699 Å identisch mit der erwähnten  $\alpha$ -Bande. Hier existiert eine Hauptbandenfolge mit  $\Delta\nu = 1726, 1685, 1672, 1662 \text{ cm}^{-1}$ , der Normalschwingung der C=O-Gruppe im Grundzustand entsprechend. Auf der kurzweligen Seite von  $\alpha$ , d. h. in dem Gebiet der Absorptionsbanden A, B, C . . . , wurden keine Fluoreszenzbanden beobachtet.

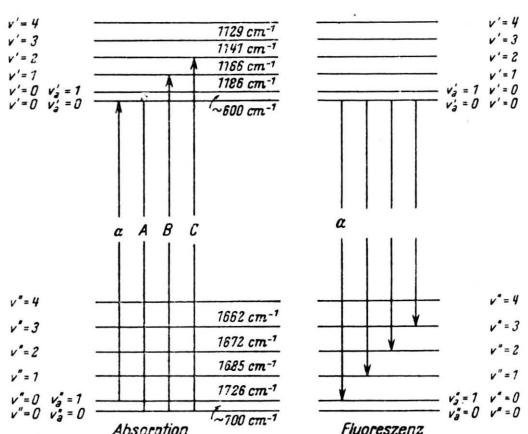
Diese Befunde wurden von Gradsstein in folgender Weise gedeutet: (s. Abb. 1). Es handelt sich um einen verbotenen Elektronenübergang, bei dem

<sup>4</sup> S. Gradsstein, Z. physik. Chem., Abt. B **22**, 384 [1933].

<sup>5</sup> E. S. Ebers u. H. H. Nielsen, J. chem. Physics **6**, 311 [1938].

<sup>6</sup> s. H. Schüler, Spectrochim. Acta **IV**, 85 [1950].

\* Abb. 2 u. 3 s. Tafel S. 608 a.



(s. Abb. 2 und 3). (Die Meßgenauigkeit läßt einen Fehler von einigen  $\text{cm}^{-1}$  zu.)

$\beta$  und  $\gamma$  müssen Übergängen von höheren Schwingungsniveaus des angeregten Zustandes entsprechen, denn die erwähnten Differenzen  $\alpha - \beta$  und  $\beta - \gamma$  sind außerordentlich ähnlich den Differenzen A—B und B—C der Hauptabsorptionsbanden ( $\Delta\nu = 1186 \text{ cm}^{-1}$  und  $1166 \text{ cm}^{-1}$ ), die der totalsymmetrischen CO-Schwingung im angeregten Zustand zugeschrieben werden. Erst eine genaue Festlegung der Null-Linien der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande wird entscheiden, ob und wie weit sich die Schwingungen unterscheiden.

Die Tatsache der Zusammengehörigkeit der  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande mit der  $\alpha$ -Bande und den weiteren Banden des Fluoresenzspektrums auf Grund ihrer Feinstruktur, die Tatsache, daß die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande von höheren Schwingungsniveaus im angeregten Zustand ausgehen, und die Tatsache, daß keine in der Absorption nachgewiesenen Zustände (außer der  $\alpha$ -Bande) in der Emission in Erscheinung treten, sind drei Befunde, die bei einer Deutung des Anregungsmechanismus des  $\text{H}_2\text{CO}$  zu berücksichtigen sind.

Bei einem Versuch, diese Beobachtungen mit dem von Gradstein<sup>4</sup> vorgeschlagenen Termschema in Einklang zu bringen, stößt man auf große Schwierigkeiten, die künstliche Zusatzannahmen erforderlich machen. Wenn man  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  und A, B, C... dem gleichen Elektronenübergang zuschreiben will, dann entsprechen die Emissionsbanden Übergängen, bei denen die antisymmetrische Schwingung im Grundzustand ( $\nu_a''$ ) angeregt ist, während bei den Absorptionsbanden A, B, C... die entsprechende Schwingung des angeregten Zustandes ( $\nu'_a$ ) angeregt wäre. Dann muß man aber zusätzlich annehmen, daß das Molekül nach seiner Anregung (die ja wohl auf dem gleichen Wege wie die Absorption, nämlich im wesentlichen vom schwingungsfreien Grundzustand aus, erfolgt) die antisymmetrische Schwingung ( $\nu'_a$ ) des angeregten Zustandes verliert, während die totalsymmetrischen Schwingungen des angeregten Zustandes ( $\nu' = 1$  u. 2) bestehen bleiben. Das Verschwinden von  $\nu'_a$ , unter Beibehaltung von  $\nu'$ , müßte in einem innermolekularen Prozeß ohne Einwirkung von Stößen erfolgen; eine Umwandlung der Schwingungsenergie innerhalb eines Elektronenzustandes ist bisher niemals beobachtet worden. Wenn man dagegen die fehlende Energie des angeregten Zustandes in Schwingungen des Grundzustandes überführen will, wie bei den

<sup>7</sup> s. die Arbeiten von J. Franck und H. Sponer-Franck.

Prozessen der „Internal Conversion“<sup>7</sup>, dann muß man künstlich Auswahlregeln einführen, durch die nur die antisymmetrische Schwingung  $\nu'_a$  von diesem Prozeß betroffen wird.

Viel näher liegt wohl die Annahme, auf die bereits früher<sup>8</sup> hingewiesen wurde, daß beim  $\text{H}_2\text{CO}$  zwei verschiedene angeregte Zustände bestehen, die energetisch sehr nahe beinander liegen. Damit wird dem Befund von Henri und Schou<sup>1</sup> Rechnung getragen, nach dem die  $\alpha$ -Bande eine andere Feinstruktur aufweist als die Banden A, B, C... der Absorption. Eine weitere Stütze erhält diese Ansicht durch einen Befund, den Herr Herzberg anlässlich einer brieflichen Diskussion mitteilte. Danach hat jetzt

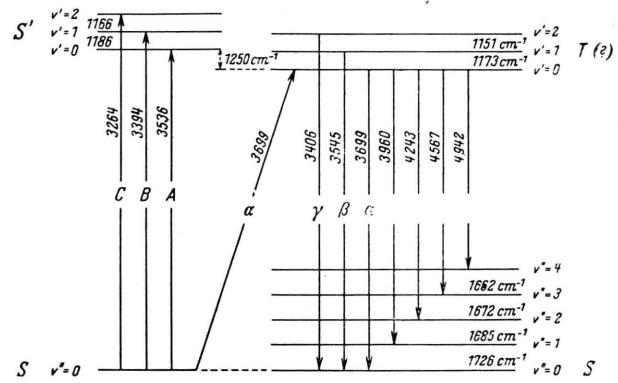


Abb. 4. Termschema für  $\text{H}_2\text{CO}$  mit zwei verschiedenen angeregten Elektronenzuständen.

Herr C. Reid nach neueren, bisher nicht veröffentlichten Untersuchungen festgestellt, daß die in der Absorption gefundene Temperaturabhängigkeit<sup>9</sup> des Intensitätsverhältnisses von A und  $\alpha$  wohl nicht besteht. Diese Annahme einer Temperaturabhängigkeit war eine wesentliche Stütze für das Gradsteinsche Schema.

In Abb. 4 ist nun das Schema für die beiden verschiedenen Elektronenübergänge gegeben. In der Emission kann nur der eine Zustand nachgewiesen werden, während in der Absorption der andere Zustand besetzt wird und lediglich eine Bande ( $\alpha$ ) der Emission auch in der Absorption schwach beobachtet wird.

Die Frage nach dem Ursprung dieser beiden Systeme sowie nach dem Mechanismus des Über-

<sup>8</sup> H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. 43, 415 [1942].

<sup>9</sup> G. H. Dieke u. G. B. Kistiakowsky, Proc. nat. Acad. Sci. USA. 18, 367 [1932].

ganges des einen angeregten Zustandes in den anderen muß zunächst offen bleiben. Jedenfalls muß der Übergang von dem angeregten Zustand der Absorptionsbanden A, B, C . . . in den anderen Zustand in Zeiten erfolgen, die sehr klein sind gegen die Lebensdauer der angeregten Terme von A, B, C . . .

Es besteht eine Möglichkeit der Deutung der beiden Zustände, wenn man mit der Existenz von Singulett- und Tripletztzuständen rechnet. Nach dieser Anschauung, die von Lewis und Kasha<sup>10</sup> entwickelt wurde, wäre der in der Absorption nachgewiesene Zustand als S' (angeregter Singulettzustand) anzusehen, von dem aus das Molekül automatisch in den tiefer gelegenen Tripletztzustand übergeht, von wo aus dann die Emission erfolgt. Wenn man in diesem Sinne also  $\alpha$  einem  $T \rightarrow S$ -Übergang zuschreibt, dann müßte der Übergang  $S' \rightarrow T$  eine große Übergangswahrscheinlichkeit haben, was noch zu diskutieren wäre.

Ein Hinweis darauf, daß die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande des  $H_2CO$  auch in anderen Lichtquellen auftreten können, scheint uns bei den Beobachtungen am Spektrum der „kalten Flamme“ von Äther vorzuliegen. Emeléus<sup>11</sup> photographierte hierbei ein Spektrum, das später<sup>12</sup> als Formaldehydspektrum identifiziert werden konnte. Außer den mit dem Fluoreszenzspektrum übereinstimmenden Banden gibt er zwei weitere Banden (3540 und 3410 Å) an, die wahrscheinlich mit  $\beta$  und  $\gamma$  (3545 und 3406 Å) identisch sind. Da die Leuchterscheinungen bei kalten Flammen sehr licht-

<sup>10</sup> G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; **67**, 994 [1945].

<sup>11</sup> H. J. Emeléus, J. chem. Soc. [London] **1926**, 2948.

<sup>12</sup> Vgl. A. G. Gaydon, „Spectroscopy and Combustion Theory“, Chapman and Hall, London 1948, S. 206.

schwach sind und mit breitem Spalt aufgenommen werden müssen (Belichtungszeiten von 180 Std.), ist bei den Banden keine Feinstruktur zu erkennen. Deswegen sind diese beiden Banden auch bisher nicht als Formaldehydbanden diskutiert worden. Immerhin scheint hier eine Andeutung dafür vorzuliegen, daß auch bei solch langsamen Verbrennungsreaktionen höhere Schwingungszustände des angeregten Moleküls nachweisbar sind<sup>13</sup>.

Bisher wurden von den auf der violetten Seite von  $\alpha$  liegenden Banden nur die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande diskutiert. Es existieren aber noch weitere schwächere Banden, die (s. Abb. 2) eine andere Struktur besitzen. In der früheren Arbeit<sup>8</sup> ist ein Teil dieser Banden bereits aufgeführt; da die damaligen schwächeren Aufnahmen jedoch keine Struktur erkennen ließen, wurden sie auch dem  $H_2CO$ -Molekül zugeschrieben. Es läßt sich jetzt aber zeigen, daß diese Banden identisch sind mit dem Spektrum, das von Vaidya<sup>14</sup> bei der Untersuchung von Äthylenflammen gefunden und als Spektrum des CHO-Radikals gedeutet wurde<sup>15</sup>.

Wenn dieses Spektrum bisher auch nur schwach auftrat, so ist es doch ein Zeichen dafür, daß man in einer Glimmentladungsröhre, wie sie hier benutzt wurde, auch die Möglichkeit hat, Radikale mit mehr als 2 Atomen zu beobachten.

<sup>13</sup> Einer der Verf. hatte Gelegenheit, in dem soeben erschienenen Buch: R. W. B. Pearse u. A. G. Gaydon, „Identification of Molecular Spectra“ (Chapman and Hall, London 1950), Aufnahmen von  $H_2CO$  bei Anregung im Hochfrequenzfeld zu sehen, bei denen ebenfalls die  $\beta$ - und  $\gamma$ -Bande zu beobachten sind.

<sup>14</sup> W. M. Vaidya, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **147**, 513 [1934].

<sup>15</sup> s. a. A. G. Gaydon u. H. G. Wolfhard, Trans. Faraday Soc. **1947**, 2012; P. J. Dyne u. D. W. G. Style, Trans. Faraday Soc. **1947**, 2062.