

wäre auch nach jenem Diagramm zu erwarten, daß  $J = 5/2$  eher einsetzen sollte, als bisher beobachtet.

Der Hauptunterschied besteht darin, daß hier die magnetischen Momente nicht als zufällige, zwischen den Schmidt-Grenzen liegende Werte angesehen werden, sondern daß es gerade die  $\mu$ -Werte sind, die die Modellvorstellung bestimmen. Diese Vorstellung scheint, wie man sieht, besonders an den Spineinsatzpunkten brauchbar zu sein. Die späteren Abweichungen treten auf an Stellen größerer Bindungsenergie, nämlich bei den magischen Nukleonenzahlen.

Im Vergleich zu den Leuchtnukleon-Modellen scheint das hier vorgetragene „Gruppen-Modell“ besonders geeignet, ein Verständnis des Verlaufs der Kurven anzubahnen, wenngleich sich noch nicht übersehen läßt, wie weit dieses Modell mit anderen Erfahrungen in Einklang gebracht werden kann.

<sup>9</sup> Vgl. M. HAMERMESH u. E. EISNER, Physic. Rev. **79**, 888 [1950].

<sup>10</sup> W. GORDY, Physic. Rev. **76**, 139 [1949].

Bemerkt sei noch, daß sich mit dem experimentell ziemlich sicher ausgeschlossenen Spinwert des Neutrons<sup>9</sup> von  $3/2$  kein durch die Erfahrung gestütztes, ähnlich einfaches Modell aufbauen läßt.

### 5. Quadrupolmomente

Gordy<sup>10</sup> zeigt an Isotopenpaaren, daß eine Beziehung besteht zwischen dem magnetischen Moment und dem Quadrupolmoment des Kerns. Für das „Gruppenmodell“ heißt das, daß auch das Quadrupolmoment  $Q$  eines Kerns seiner spinbestimmenden Gruppe zu verdanken ist. Gordys Befund könnte also eine Stütze dafür sein, daß sich die Nukleonen im Restkern ungeordnet bewegen, weil in diesem Falle ein Moment irgendwelcher Art durch den Restkern nicht erzeugt werden dürfte.

Eine Kurvenschar  $Q = f(A)$  mit  $J$  als Parameter ist indes zur Zeit noch durch zu wenige Punkte belegt, als daß sich weitergehende Schlüsse ziehen ließen.

## Über eine Methode der Variation der Anregungsbedingungen organischer Substanzen in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und L. REINEBECK

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforschg. **5a**, 657—660 [1950]; eingegangen am 28. November 1950)

Es wird eine Methode beschrieben, die es gestattet, die Anregungsbedingungen organischer Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung zu variieren, indem man die Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der positiven Säule durch Einführung verschiedener „Leitgase“ ändert. Die Methode gibt die Möglichkeit, die Energien, die zu der Emission bestimmter, z. Tl. neuer, Spektren notwendig sind, genauer festzulegen. Außerdem ist damit ein Weg geben, die zu einer Untersuchung notwendigen Substanzmengen erheblich herabzusetzen.

Die Kenntnis der angeregten Elektronenzustände vieler atomiger Moleküle wird durch die verschiedensten experimentellen Methoden vermittelt\*.

1. Die *Absorption* ist die verbreitetste Methode und wird an Substanzen im gasförmigen<sup>1</sup>, flüssigen (bzw. gelösten) und festen Zustand<sup>2</sup> beobachtet.

2. Die *Fluoreszenz*<sup>3</sup> hat den Vorteil, durch monochromatische Einstrahlung die Anregungsgenergie genau festlegen zu können. Wegen ihrer Lichtschwäche wird sie aber meist

\* Zusammenfassende Berichte mit Literaturangaben 1, 2, 3, 4, 6.

<sup>1</sup> H. SPONER u. E. TELLER, Rev. modern Physics **13**, 75 [1941].

<sup>2</sup> M. MAGAT u. N. MAIER, „Spectres d'absorption des liquides, solutions et solides“, Herman & Co., Edt., Paris 1943. (Tables annuelles de constantes et données numériques 39, Vol. XIII [1931—1936] chapitre 33.)

bei höherem Dampfdruck durchgeführt, wobei Stöße 2. Art auftreten, durch die der ursprüngliche Anregungszustand des Moleküls beeinflußt wird. (Sammeln auf dem schwingungslosen Zustand des angeregten Moleküls; Auftreten von „Quenching-Prozessen“.)

3. Emission durch „heiße“ und „kalte“ Flammen<sup>4</sup>. Diese Methode, die chemisch-thermische Prozesse benutzt, hat in letzter Zeit an Bedeutung gewonnen, da sie auch über angeregte Radikale Auskunft geben kann.

4. Die *Phosphoreszenz*<sup>5</sup> gestattet durch die Beobachtung des Nachleuchtens den Nachweis von Elektronenzuständen.

<sup>3</sup> P. PRINGSHEIM, „Fluorescence and Phosphorescence“, Interscience publishers Inc., New York - London 1949.

<sup>4</sup> R. W. PEARSE u. A. G. GAYDON, „The Identification of Molecular spectra“, Chapman & Hall, London 1950.



den, die unter den Bedingungen der Fluoreszenzanregung nicht auftreten.

5. Anregung von Molekülen in der *Glimmentladung*. Hier existieren 2 verschiedene Versuchsanordnungen: a) Anregung im Hochfrequenzfeld<sup>5</sup>, b) Anregung in der positiven Säule einer Glimmentladung<sup>6</sup>.

Im folgenden sei auf die Anregung in der positiven Säule (5b) eingegangen.

Bei der Untersuchung organischer, vielatomiger Moleküle mit einer solchen Versuchsanordnung sind neue Spektren beobachtet worden, deren Träger sich aus der Untersuchungssubstanz nicht von vornherein ergeben. Um Hinweise auf die Träger zu erhalten, ist es notwendig, Einblicke in die Anregungsbedingungen der positiven Säule zu gewinnen, da diese im Gegensatz zu den Methoden mit Lichtanregung nicht ohne weiteres zu übersehen sind.

Der Potentialgradient in der positiven Säule stellt sich bekanntlich so ein, daß, um negative Raumladungen zu verhindern, eine bestimmte Anzahl von positiven Ionen beim Durchlauf der Elektronen gebildet wird. Diese Anzahl ist deswegen sehr klein, weil die positiven Ionen mit ihren großen Massen (gegenüber der Elektronenmasse) viel langsamer die positive Säule durchwandern

$$\frac{v_{\text{Elektron}}}{v_{\text{Ion}}} = \sqrt{\frac{M_{\text{Ion}}}{M_{\text{Elektron}}}}$$

Aus diesem Grund werden in der positiven Säule ja auch praktisch keine Funkenspektren beobachtet. Man wird also damit rechnen müssen, daß die Ionisierungsspannung eines Gases eine gewisse obere Grenze der Elektronengeschwindigkeiten in der positiven Säule darstellt. Der erste angeregte Zustand des Untersuchungsmoleküls (bzw. -atoms) gibt die untere Energiegrenze an, unterhalb derer im allgemeinen keine Energie vom Molekül bzw. Atom aufgenommen wird.

Diese für das leuchtende Gas charakteristischen Werte sind für einige Substanzen aus Tab. 1 zu ersehen<sup>7</sup>.

Wenn man nun die hier benutzte Röhre<sup>6</sup> mit Helium brennt, dann stellt sich eine Elektronengeschwindigkeitsverteilung ein, die durch die Werte 19,81 eV und 24,58 eV charakterisiert ist. Betrachten wir nun den Fall einer Untersuchung am Benzol.

<sup>5</sup> W. H. McVicker, J. K. Marsh u. A. W. Stewart, J. chem. Soc. **123**, 642 [1923]; weitere Arbeiten ebenda **128**, 17 [1926]; J. B. Austin u. J. A. Black, Physic. Rev. (2) **35**, 452 [1930]; J. Amer. chem. Soc. **52**, 4755 [1930].

<sup>6</sup> H. Schüler, Spectrochimica Acta **4**, 85 [1950].

	1. Anregung	Ionisation
Helium	19,81 eV	24,58 eV
Neon	16,6 eV	21,55 eV
Argon	11,54 eV	15,75 eV
Wasserstoff ( $H_2$ )	11,18 eV	15,4 eV <sup>8</sup>
Stickstoff ( $N_2$ )	6,17 eV	15,5 eV <sup>8</sup>
Quecksilber	4,9 eV	10,4 eV
Benzol	4,72 eV <sup>9</sup>	9,19 eV <sup>10</sup>

Tab. 1. Anregungs- und Ionisationsenergien im Gaszustand.

Dampft man einige wenige Benzolmoleküle in die positive Säule der Helumentladung hinein, so werden diese Elektronengeschwindigkeiten vorfinden, die wesentlich höher sind als die charakteristischen Geschwindigkeiten des reinen Benzols (s. Tab. 1). Bei allmählicher Erhöhung des Benzoldampfdruckes wird sich die Geschwindigkeitsverteilung der Elektronen in der positiven Säule des Helium-Benzol-Gemisches nach kleineren Werten hin verschieben, um im Falle des reinen Benzoldampfes den tiefsten hier möglichen Wert, entspr. 4,72 eV und 9,19 eV, anzunehmen.

Durch die Wahl eines geeigneten Benzoldampfdruckes hat man es also in der Hand, die dem Benzol zugeführten Anregungsenergien in gewissen Grenzen zu regulieren. Dieses Verfahren läßt sich prinzipiell auf alle organischen Substanzen anwenden, soweit sie sich verdampfen lassen.

Zum Verständnis der folgenden Darstellung sei kurz darauf hingewiesen, daß der Entladungsweg in der hier benutzten Röhre vor den Elektroden als Kühlfallen ausgebildet ist, um eine Zerstörung der organischen Substanzen an den Elektroden zu verhindern. Zur Aufrechterhaltung der Entladung hinter den Kühlfallen, wo ja die organischen Substanzen ausfrieren, übernimmt das „Trägergas“ die Entladung. Das „Trägergas“ darf sich also bei der Temperatur der flüssigen Luft nicht kondensieren (He, Ne, A,  $H_2$ ,  $N_2$ ). Mit dem Wort „Leitgas“ sei das Gas bezeichnet, in dessen Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der positiven Säule die „Untersuchungssubstanz“ sukzessive hineinverdampft wird. In dem angenommenen Experiment ist Benzol die „Untersuchungssubstanz“ und Helium das „Leitgas“, das in diesem Fall identisch mit dem „Trägergas“ ist, was aber prinzipiell nicht der Fall zu sein braucht (s. weiter unten).

<sup>7</sup> Die meisten Daten sind dem Buch: Ch. E. Moore, „Atomic Energy Levels“, Vol. 1, Circular of National Bur. of Standards **467**, 1949, entnommen, bzw. mit dem dort benutzten Umrechnungsfaktor 1 eV = 8067,7 cm<sup>-1</sup> aus den optisch bekannten Daten errechnet.

<sup>8</sup> H. Spöner, „Molekülspektren“ I Tabellen, Springer-Verlag Berlin 1935.

<sup>9</sup> H. Spöner, G. Nordheim, A. L. Sklar u. E. Teller, J. chem. Physics **7**, 207 [1939].

<sup>10</sup> W. C. Price u. R. W. Wood, J. chem. Physics **3**, 439 [1935].

Experimentell geht man dabei so vor, daß man die Entladungsrohre mit einem „Leitgas“ brennt, dann schrittweise den Dampfdruck der „Untersuchungssubstanz“ erhöht und von jeder Druckstufe eine Aufnahme macht. Bleibt man beim Fall Benzol-Helium, so beobachtet man beim Beginn der Versuchsreihe, so lange die „Untersuchungssubstanz“ auf der Temperatur der flüssigen Luft gehalten wird, nur das Spektrum des Heliums. Vergrößert man den Substanzdampfdruck durch Erwärmen, so machen sich die zu untersuchenden Moleküle durch das Auftreten neuer Spektren bemerkbar, wobei zunächst die Intensität des „Leitgas“-Spektrums noch stark überwiegt. Je höher der Dampfdruck der „Untersuchungssubstanz“ wird, desto mehr tritt das Spektrum des „Leitgases“ zurück, um schließlich vollständig zu verschwinden; d. h. die Elektronengeschwindigkeiten haben sich zuletzt dem Benzol angepaßt, dessen charakteristische eV-Werte wesentlich tiefer liegen als die des Heliums. Das Verschwinden des Helium-Spektrums braucht danach nicht gleichbedeutend zu sein mit der vollständigen Verdrängung des Heliums aus der positiven Säule, vielmehr kann das Helium nicht mehr angeregt werden.

Was nun das Leuchten anbetrifft, das durch das Hineinverdampfen des Benzols verursacht wird, so stellt man bei den kleinsten Dampfdrucken des Benzols zunächst die Spektren zweiatomiger Moleküle (wie CH, C<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>) fest, die auf eine vollständige Zerstörung des Benzolmoleküls hinweisen. Man beobachtet also vollständige Zerstörung des Moleküls, wenn man Benzol mit den Elektronengeschwindigkeiten der Helumentladung anregt. Bei weiterer Druckerhöhung des Benzols treten diese Spektren zurück und ein neues Spektrum erscheint, das nur in einem bestimmten Bereich des Benzoldampfdrucks zu beobachten ist und dann wieder vollständig verschwindet, d. h. es ist zu seinem Auftreten eine bestimmte Elektronengeschwindigkeitsverteilung in der positiven Säule notwendig. Bei seinem Verschwinden macht es einem anderen Spektrum Platz, das wieder nur in einem bestimmten Dampfdruckbereich vorhanden ist und dann bei weiterer Benzoldruckerhöhung auch seinerseits wieder verschwindet.

Auf diese Weise werden beim Benzol im Helium vier neue Spektren beobachtet außer der bisher bekannten Emission des Benzolringes zwischen 2600 und 3200 Å. Über diese Spektren soll demnächst berichtet werden.

Es besteht nun die Möglichkeit, außer den Edelgasen (He, A, Ne) auch H<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> als „Leitgas“ zu

verwenden, da diese Moleküle durch die Kühlfallen vor den Elektroden nicht ausgefroren werden (auch in diesen Fällen „Leitgas“ = „Trägergas“).

Will man nun die Wahl des „Leitgases“ noch stärker variieren, um damit den Bereich der Anregungsgeschwindigkeiten noch weiter zu unterteilen, so kann man auch Gase, die sich in den Kühlfallen kondensieren, also auch organische Substanzen, als „Leitgas“ verwenden, wobei man allerdings auf ein zusätzliches Edelgas als „Trägergas“ (für die Leitung der Entladung von den Kühlfallen bis zu den Elektroden) nicht verzichten kann. Der Versuch spielt sich dann so ab: Zunächst wird mit einem Edelgas bei möglichst kleinem Druck die Entladung gezündet, dann wird die als Leitgas gewählte Substanz so stark in die positive Säule hineinverdampft, daß sich die Elektronengeschwindigkeitsverteilung, die charakteristisch ist für diese Substanz, einstellt. Dann wird die eigentliche „Untersuchungssubstanz“ der positiven Säule zugeleitet und ihr Dampfdruck schrittweise erhöht (wie oben geschildert). Nach dieser Methode sind auch Quecksilber, Natrium, n-Hexan, Cyclohexan und Benzol als Leitgas verwendet worden.

Bei Aceton und anderen Ketonen und Aldehyden läßt sich der Einfluß der verschiedenen Elektronengeschwindigkeiten der Leitgase sehr gut beobachten. Dampft man Aceton spurenweise in Helium oder H<sub>2</sub>, so führen die großen Elektronengeschwindigkeiten zu einer Zerstörung des Acetonmoleküls, die sich im Auftreten eines starken CO-Spektrums äußert. Bringt man dagegen Aceton bei dem gleichen geringen Dampfdruck in eine Entladung mit Benzol als „Leitgas“, dann wird kein CO beobachtet\*.

Die wesentlich kleineren Elektronengeschwindigkeiten des Benzols reichen nicht aus, um das Acetonmolekül zu zerstören, vielmehr tritt hier bereits bei kleinerem Acetondampfdruck als beim He als „Leitgas“ das typische Spektrum des Acetons auf. Wenn man He als „Leitgas“ benutzt, ist ein höherer Substanzdruck notwendig, weil die Untersuchungsmoleküle sich selbst erst die geeignete Elektronengeschwindigkeitsverteilung herstellen müssen. Wählt man dagegen das „Leitgas“ so, daß seine Elektronengeschwindigkeitsverteilung der der „Untersuchungssubstanz“ möglichst ähnlich ist, dann erhält man das gesuchte Spektrum schon bei kleinerem Dampfdruck

\* Bei Cyclohexan und n-Hexan als „Leitgas“ wird ebenfalls kein CO gesehen, was ein Hinweis dafür ist, daß hier die charakteristischen eV-Werte tiefer als beim He und H<sub>2</sub> liegen (die genauen Werte sind z. Zt. nicht bekannt).

und braucht auf diese Weise weniger „Untersuchungs-  
substanz“. Untersuchungen haben ergeben, daß man  
so mit dem 10. Teil der Substanzmenge auskommen  
kann, d. h. statt 5—10 g „Untersuchungssubstanz“  
nach der früheren Methode sind jetzt nur 0,5 bis 1 g  
erforderlich. Bei der schwierigen Herstellung und Be-  
schaffung von komplizierteren Substanzen ist diese  
Sparmöglichkeit von großer Bedeutung.

Man wird bei der Benutzung organischer Substan-  
zen als „Leitgas“ damit zu rechnen haben, daß u. U.  
chemische Reaktionen zwischen den Molekülen des  
„Leitgases“ und der „Untersuchungssubstanz“ auf-  
treten. Bei der Untersuchung von Benzaldehyd  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CHO) mit Anilin (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub>) bzw. Chlorbenzol  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>Cl) als „Leitgas“ sind solche Anzeichen vorhan-  
den. Ein Fall, bei dem das Reaktionsprodukt durch  
sein Leuchten nachzuweisen ist, liegt vor, wenn Toluol  
(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>) verdampft wird und O<sub>2</sub> im „Leitgas“ vor-  
handen ist: dann tritt intensiv das Emissionsspektrum  
des Benzaldehyds auf.

Bei der hier vorgeschlagenen Untersuchungs-  
methode spielen die Dampfdrucke der Untersuchungs-  
substanz eine entscheidende Rolle, wobei zu berück-  
sichtigen ist, daß es sich um *strömenden* Substanzen-  
dampf handelt. Während die Substanz am Verdampfungs-  
sort einen Druck hat, der ihrer jeweiligen Tem-  
peratur entspricht, wird der Substanzdruck in der mit  
flüssiger Luft gekühlten Kühlfaile praktisch Null sein.  
In der positiven Säule besteht also ein Druckabfall  
und der mittlere Druck muß kleiner als der am Ver-  
dampfungsorit sein.

Wir benutzen zur Charakterisierung des Dampf-  
druckes stets die Temperatur des Bades, mit welchem  
der Dampfdruck der Substanz konstant gehalten wird.  
Wenn man bei einem Versuch mit Helium und Benzol

das Benzol bei —35°C verdampft, entsprechend  
einem Sättigungsdampfdruck von 1,38 mm am Ver-  
dampfungsorit<sup>11</sup>, dann ist kein Heliumleuchten mehr  
feststellbar, also haben sich dann die Elektronen-  
geschwindigkeiten der positiven Säule bereits auf  
Benzol eingestellt. Will man nun Benzol als „Leit-  
gas“ benutzen, dann wird man es auf dieser Tem-  
peratur halten müssen. Verwendet man Cyclohexan  
als „Leitgas“, so muß man auf eine Temperatur von  
—35°C bis —40°C einstellen, da sich seine Sätti-  
gungsdrucke sehr ähnlich wie die des Benzols ver-  
halten (Werte nur oberhalb 0°C bekannt). Bei  
n-Hexan als „Leitgas“ ist die Temperatur —60°C  
bis —50°C (0,5 mm bis 1 mm Sättigungsdruck)<sup>11</sup>,  
um das Heliumspektrum vollständig zum Verschwin-  
den zu bringen. Der Dampfdruck in der positiven  
Säule unter diesen Bedingungen wird also im Mittel  
einige Zehntel mm betragen und damit etwa dem  
Heliumdruck entsprechen, der unter normalen Ent-  
ladungsbedingungen in unserer Röhre herrscht. Es ist  
danach anzunehmen, daß das Verschwinden des  
Heliumspektrums nicht auf vollständige Heliumver-  
drängung aus der positiven Säule zurückzuführen ist,  
sondern auf die kleineren Elektronengeschwindig-  
keiten des „Leitgases“, bei denen das Helium („Träger-  
gas“) nicht mehr angeregt wird.

Wenn man den Druck des „Leitgases“ konstant hält  
und die Temperatur der Untersuchungssubstanz durch  
ein Bad festlegt, dann erhält man ein konstantes und  
reproduzierbares Leuchten der positiven Säule. Da-  
mit konnten wir auch die Bedingungen festlegen,  
unter denen die vier neuen Spektren beim Benzol  
auftreten.

<sup>11</sup> Sättigungsdrucke nach Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen II.

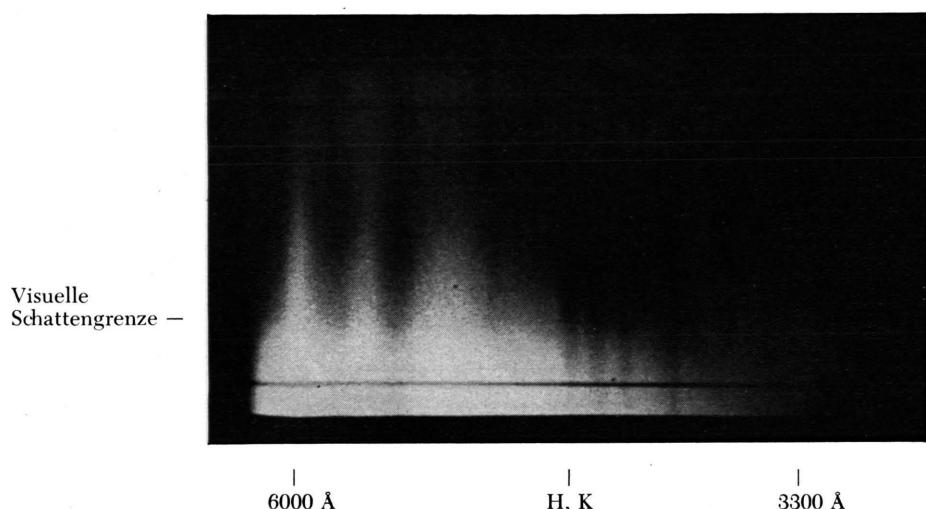


Abb. 1. Spektralaufnahme der Umgebung der visuellen Schattengrenze vom 6.—7. Oktober 1949.

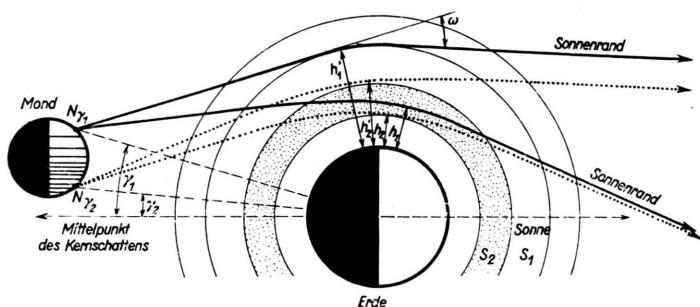


Abb. 2. Strahlengang bei einer Mondfinsternis, schematisch, Bezeichnungen s. Text.

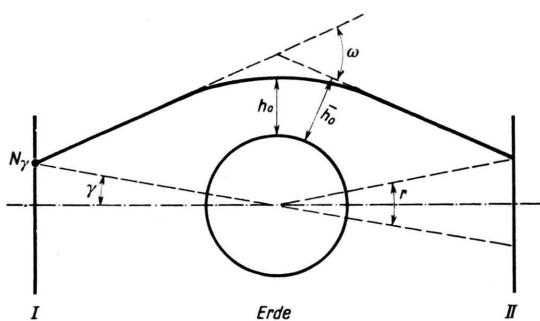


Abb. 3. Weg eines Strahles, schematisch, Bezeichnungen s. Text. I Ebene durch den Mondmittelpunkt, II Ebene durch den Sonnenmittelpunkt.

