

Gibt es ein Spektrum des OH⁻-Ions?

Von H. SCHÜLER, L. REINEBECK und A. MICHEL

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

(Z. Naturforschg. 9a, 279—285 [1954]; eingegangen am 27. Januar 1954)

Dem Präsidenten der Max-Planck-Gesellschaft z. F. d. W., Herrn Professor Dr. O. Hahn
zum 75. Geburtstag gewidmet

In einer Glimmentladung mit Wasserdampf ist früher¹ im Sichtbaren ein Bandenspektrum von sehr einfacher Struktur gefunden worden. Spätere Versuche² zeigten, daß als Träger dieses Spektrums nur OH⁺, OH oder OH⁻ in Frage kommt. In der vorliegenden Arbeit wird gezeigt, daß weder OH⁺ noch OH der Träger sein kann. Es muß sich also um ein OH⁻-Spektrum handeln. Es ist dieses der erste Fall eines diskreten Bandenspektrums von einem negativen Molekülion.

Im zweiten Teil der Arbeit wird eine Teilanalyse dieses OH⁻-Spektrums und des entsprechenden OD⁻-Spektrums gegeben. Man kommt zu einem Verständnis ihrer Resultate auf Grund der Hypothese, daß das OH beim Einfangen eines Elektrons übergeht in ein OH^{-*} mit höher angeregten Schwingungszuständen. Beim Übergang in den Grundzustand ebenfalls auf höhere Schwingungsniveaus wird das beobachtete OH⁻-Spektrum emittiert.

In einer H₂O-Glimmentladung beobachteten einer der Verfasser und Woeldike¹ im Sichtbaren (4200—6000 Å) ein sehr einfaches Bandenspektrum. Die Banden weisen nur R- und P-Zweige auf. Später haben zwei der Verfasser² in einer D₂O-Entladung das entsprechende deuterierte Spektrum gefunden. Da bei einer Mischung von H₂O und D₂O im Verhältnis 1:1 nur die beiden bereits erwähnten Spektren auftreten, ist damit bewiesen, daß nicht ein H₂- resp. D₂-Molekül der Träger sein kann, und außerdem fällt H₂O bzw. D₂O als möglicher Träger fort, weil bei diesen Molekülen in der Mischung ein drittes Spektrum — entsprechend der HD-Konfiguration — auftreten muß. Der Annahme einer 3-atomigen Konfiguration widerspricht auch die Einfachheit des Kantenschemas, weil zur Darstellung bereits je eine Schwingungsfolge ausreicht, eine Tatsache, die auf ein 2-atomiges Molekül schließen läßt. Aus diesem Grunde kommt auch eine 3-atomige Konfiguration wie HO₂ resp. DO₂ als Träger nicht in Frage. Damit stehen als überhaupt noch denkbare Möglichkeiten nur OH⁺, OH und OH⁻ resp. OD⁺, OD und OD⁻ zur Diskussion.

Auf Grund dieser Befunde hat Herzberg dieses Spektrum als Übergang zwischen höheren, bisher nicht bekannten Termzuständen des neutralen OH angesprochen³; denn es ließ sich einwandfrei zeigen,

daß der einzige, bisher bekannte angeregte Zustand des OH, der ²Σ-Term, nicht der Grundzustand des neuen Spektrums sein kann.

Die vorliegende Untersuchung beschäftigt sich zunächst mit der Frage: Gibt es eine *eindeutige* Zuordnung des neuen Spektrums zu einer der drei erwähnten Möglichkeiten? Auf Grund der z. Zt. erreichten Auflösung dieses Spektrums und auf Grund der bisherigen Erfahrungen an 2-atomigen Spektren läßt sich keine Zuordnung mit 100% Sicherheit geben. Es wird deshalb hier der Weg beschritten, in verschiedenen Lichtquellen das Verhalten des neuen Spektrums gegenüber den anderen Spektren, die in einer Wasserdampf-Entladung auftreten, zu beobachten.

Das Resultat dieser Untersuchungen, die anschließend näher beschrieben werden, sei gleich vorweggenommen: Das im H₂O-Dampf gefundene neue Spektrum ist weder ein Spektrum des neutralen OH-Radikals, noch kann es seinem positiven Ion (OH⁺) zugeschrieben werden. Es bleibt nach dem oben Gesagten nur noch die Möglichkeit übrig, dieses Spektrum als das Leuchten des OH⁻-Ions anzusprechen und das entsprechende Spektrum im D₂O-Dampf dem OD⁻-Ion zuzuordnen, d. h. also, die in der Überschrift gestellte Frage in positivem Sinne zu beantworten.

¹ H. Schüler u. A. Woeldike, Physik. Z. 44, 335 [1943].

² H. Schüler u. L. Reinebeck, Z. Naturforschg. 4a, 560 [1949].

³ G. Herzberg, Spectra of diatomic Molecules, 2. Ausgabe, S. 560, Van Nostrand Comp., New York 1950.



Man wird eine solche Deutung nicht ohne Bedenken hinnehmen. Zwar steht die Existenz solcher negativer Ionen außer Zweifel, aber bisher ist in Gasentladungen kein diskretes Bandenspektrum bekannt, das man einem negativen Molekülion zugeordnet hat. Die Einfachheit der Ausgangssubstanz (H_2O) und die starke Einengung der überhaupt denkbaren Träger des neuen Spektrums rechtfertigen jedoch wohl in diesem Fall die vorgeschlagene Deutung.

Da nun dieses Spektrum bei keineswegs anomalen Entladungsbedingungen beobachtet wird, sondern in der positiven Säule einer normalen Glimmentladung durch reinen H_2O -Dampf, so ist es verwunderlich, daß dieses Spektrum bei den zahlreichen Arbeiten anderer Autoren über H_2O und OH bisher nicht gefunden worden ist. Der Grund hierfür ist wohl in der Tatsache zu suchen, daß die entscheidende Voraussetzung für das Erscheinen des neuen Spektrums ein schnelles Strömen des Wasserdampfes durch die Entladungsröhre ist, und man außerdem für ein hinreichendes Abpumpen des entstehenden H_2 Sorge tragen muß.

Dabei hat sich auch hier die Entladungsröhre⁴ bewährt, die zur Beobachtung von Emissionsspektren organischer Substanzen konstruiert wurde. Die vor den Elektroden befindlichen, in flüssigen Stickstoff getauchten Kühlfallen saugen den Wasserdampf so schnell ab, daß selbst bei einer Temperatur des Wasserbades von etwa $+50^\circ\text{C}$ der Dampfdruck in der Entladung unterhalb 1 mm Hg bleibt. Wenn man in solch schnell strömendem Wasserdampf eine Entladung betreibt, und den sich bildenden Wasserstoff, der nicht durch die Kühlfallen entfernt wird, laufend abpumpt, kann man das neue Spektrum fast ungestört beobachten. Wird der Wasserstoff nicht genügend entfernt, dann stören die zahlreichen H_2 -Linien.

Es bestehen für die neuen Banden in dem Beobachtungsgebiet von 4000–7000 Å außer für den atomaren und molekularen Wasserstoff auch noch gute Vergleichsmöglichkeiten mit O, O^+ , OH, OH^+ . Die schwachen Ausläufer des OH- und OH^+ -Spektrums bei 4000–4500 Å sind für einen Vergleich mit dem neuen Spektrum sehr geeignet, weil die Intensität des neuen Spektrums von der gleichen Größenordnung ist wie diese Ausläufer.

Die Versuche mit der erwähnten Entladungsröhre zeigen nun das neue Spektrum neben OH und H und zwar unabhängig davon, ob man die Anregung durch Gleichstrom, Wechselstrom oder durch Hochfrequenz mit Außen- oder Innenelektroden betreibt. Auch im negativen Glimmlicht der Hohlkathode erscheinen die Banden mit beachtlicher Intensität, allerdings von

den Spektren anderer Bruchstücke stärker überlagert. Bei all diesen Versuchen wurde die Stromdichte von 10 mA/cm^2 nicht überschritten.

Es ergaben sich immer wieder Hinweise dafür, daß die Intensität des neuen Spektrums weder mit der des bekannten OH- noch der des bekannten OH^+ -Spektrums parallel läuft. Eine spezielle Versuchsreihe bringt das eindeutig zum Ausdruck: mit Wechselstrom von maximal 10000 Volt wird über Gleichrichterröhren eine Kondensatorbatterie von $3 \mu\text{F}$ aufgeladen, die parallel zur Entladungsröhre liegt (s. Abb. 1).

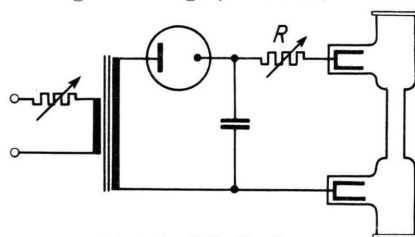


Abb. 1. Schaltschema.

Beim Erreichen der Zündspannung entladen sich die Kondensatoren und erzeugen ein helles Aufleuchten der Entladungsröhre. Der zeitliche Ablauf eines solchen Entladungsstoßes kann nun durch Widerstände variiert werden, die man zwischen Kondensator und Entladungsrohr einschaltet. Auf diese Weise wird der Charakter der Entladung schrittweise von einer funkenähnlichen Entladung über die bogenähnliche bis zur reinen Glimmentladung umgewandelt.

Tab. 1 zeigt nun für den Beobachtungsbereich von 4000–7000 Å die Resultate, die sich bei gleichem Druck des Wasserdampfes durch Variation der Vorwiderstände ergeben.

Widerstand $R (\Omega)$	OH^+	OH	OH^-	Atomare Spektren
0	schwach			O^+ stark O H Starkeffekt
4,5	stark	?		O^+ schwach O H
10	stark	?		O^+ verschwindet O H
20		schwach		O H
40		mittel		O H
135		stark	?	O H
960		sehr stark	sehr schwach	O H
40000		mittel	stark	O nimmt ab H nimmt ab

Tab. 1. Abhängigkeit der relativen Intensitäten der verschiedenen OH-Spektren im Gebiet 4000–7000 Å vom Vorwiderstand R der Entladung (s. Abb. 1).

⁴ S. z. B. H. Schüler, Spectrochim. Acta IV, 85 [1949].

Ohne Vorschaltwiderstand treten OH und OH⁺ nur schwach auf (nur im UV feststellbar), die Atome O, O⁺ und H beherrschen das Leuchten. Die Balmer-Serie zeigt Stark-Effekt. Bei diesen kurzzeitigen starken Entladungsströmen ist das H₂O-Molekül praktisch in seine atomaren Bestandteile zerfallen.

Bei 4,5 Ω und 10 Ω Vorschaltwiderstand erreicht OH⁺ seine maximale Intensität, so daß seine Banden bei 4000–4500 Å einen Nachweis des OH-Auslaufes unmöglich machen. Das O⁺-Spektrum wird bei 4,5 Ω schon schwächer (als ohne Vorschaltwiderstand) und ist bei 10 Ω bereits verschwunden.

Von 20 Ω ab ist OH⁺ im Gebiet 4000–4500 Å nicht mehr nachzuweisen, dagegen erscheint hier jetzt das Leuchten des neutralen OH. Bei 20 Ω noch relativ schwach, nimmt es mit steigendem Vorschaltwiderstand zu und erreicht bei 960 Ω seine größte Intensität.

In dieser Versuchsreihe ändert sich zwischen 4,5 Ω 960 Ω die Intensität des atomaren O und H nicht auffallend.

Das neue Spektrum, dessen erste Anzeichen bei 135 Ω vielleicht zu finden sind, ist bei 960 Ω auch noch recht schwach und tritt erst bei 40000 Ω Vorschaltwiderstand mit seiner vollen Intensität hervor. Unter diesen Bedingungen geht die Entladung in ein kontinuierliches Leuchten über (Glimmentladung), und die anderen Bruchstückspektren OH, O und H werden schwächer. Die Bandenkanten des neuen Spektrums sind nun intensiver als der OH-Auslauf, während das Intensitätsverhältnis bei 960 Ω umgekehrt ist.

Das Resultat dieser Versuchsreihe ist eindeutig: bei kleinen Vorschaltwiderständen dominiert das OH⁺ Spektrum (Entladung mit Funkencharakter), bei mittlerem R das OH-Spektrum (Entladung mit Bogencharakter) und erst beim größten Widerstand erscheint stark das neue Spektrum (Glimmentladung).

Die Angaben der Tab. 1 „stark“, „mittel“, „schwach“ usw. konnten so allgemein gehalten werden, weil es sich um grobe Effekte der Intensitätsverhältnisse der verschiedenen OH-Spektren zueinander handelt. Auf Grund der Bedingungen, unter denen das neue Spektrum auftritt, ist es unmöglich anzunehmen, daß es ein Spektrum des hoch angeregten neutralen OH sei. Seine Intensität müßte dann entweder mit der des OH parallel gehen oder in seinem Verhalten sogar zwischen OH und OH⁺ liegen. Noch weniger kann es sich demnach um ein neues Spektrum von OH⁺ handeln.

Der experimentelle Befund läßt also nur die dritte und letzte Möglichkeit zu: es als OH⁻-Spektrum zu deuten.

Ein ganz anders gearteter Versuch führt unabhängig von dem eben angeführten Beweis zu dem gleichen Resultat. Es handelt sich um folgende Versuchsanordnung: Die Glimmentladung wird mit 50 Hz-Wechsel-

strom betrieben, wobei durch Vorschaltung einer Gleichrichterröhre eine Phase gelöscht wird. Auf eine Leuchtperiode von etwa 10^{-2} sec folgt eine Dunkel-pause der gleichen Zeitdauer. Vor den Spektrographenspalt wird ein rotierender Sektor gebracht, der synchron mit der Entladung läuft. Der Öffnungsspalt des Sektors ist so groß gewählt, daß er für $1,52 \cdot 10^{-3}$ sec das Licht auf den Spektrographenspalt fallen läßt, während für den Rest der Leuchtperiode der Röhre das Licht abgedeckt wird. Man kann nun die Lage des Sektorspaltes innerhalb der anregenden Phase von 10^{-2} sec verstellen und hat so die Möglichkeit nach-zuprüfen, ob das Intensitätsverhältnis der verschiedenen Spektren zueinander während des zeitlichen Ablaufes der Leuchtperiode konstant bleibt oder sich ändert. Die Aufnahmen mit rotierendem Sektor werden verglichen mit Aufnahmen ohne Sektor, bei denen also die Gesamtemission der vollen Leuchtperiode benutzt wird. Dieser Vergleich wurde gewählt, um wenigstens bei den letzteren Aufnahmen auf kürzere Belichtungszeiten zu kommen. Mit rotierendem Sektor wurden nun verschiedene Zeitausschnitte der Leuchtperiode aufgenommen. Die maximale Helligkeit bei den Aufnahmen mit Sektor (etwa in der zeitlichen Mitte der Leuchtperiode) sei mit 100% bezeichnet; so kann man die einzelnen Stadien des Anklingens (oder des Abklingens) einer Leuchtperiode durch Prozentzahlen zu der maximalen Helligkeit festlegen.

Bei dem Abtasten des Anklingens des Leucht-vorganges wird folgendes festgestellt:

1. Eine merkliche Änderung des Intensitätsverhältnisses von atomarem H zum neutralen OH-Spektrum kann nicht beobachtet werden.

2. Das Intensitätsverhältnis des neuen Spektrums (OH⁻) zum H und OH ändert sich: Im Anklingen des Leuchtvorganges erscheinen die Spektren von H und OH schwächer als das neue Spektrum. Dieser Effekt wird merkbar, wenn das Leuchten des OH⁻ 50% seiner maximalen Helligkeit ausmacht. Je mehr man sich dem Zündungszeitpunkt der Entladung nähert, um so stärker wird der Effekt. Wenn die Intensität des OH⁻-Spektrums 20% seiner Maximalintensität beträgt, dann sind die Spektren von H und OH um den Faktor 2–4 geschwächt.

In Abb. 2 sind die Photometerkurven dieses Versuches wiedergegeben. Abb. 2a und 2a' zeigen die Aufnahme ohne Sektor. (8 min belichtet), Abb. 2b und 2b' die Aufnahme mit rotierendem Sektor, Anklingen (5 Std. belichtet). Die Abb. 2a und a' läßt das Intensitätsverhältnis der OH⁻-Bande ($m, n+2$) zu H _{δ} und dem OH-Auslauf erkennen.

Abb. 2b und b' zeigt nun, wie stark im Anklingen bei gleicher Intensität der OH⁻-Bande H _{δ} und OH-Auslauf abnehmen, wobei die Banden des OH hier gerade noch auf dem Untergrund erkennbar sind.

Dieser Effekt wird wahrscheinlich noch größer, wenn man sich noch mehr dem Zündungszeitpunkt nähert. Jedoch wird dann das gesamte Leuchten so schwach, daß zu lange Belichtungszeiten erforderlich wären.

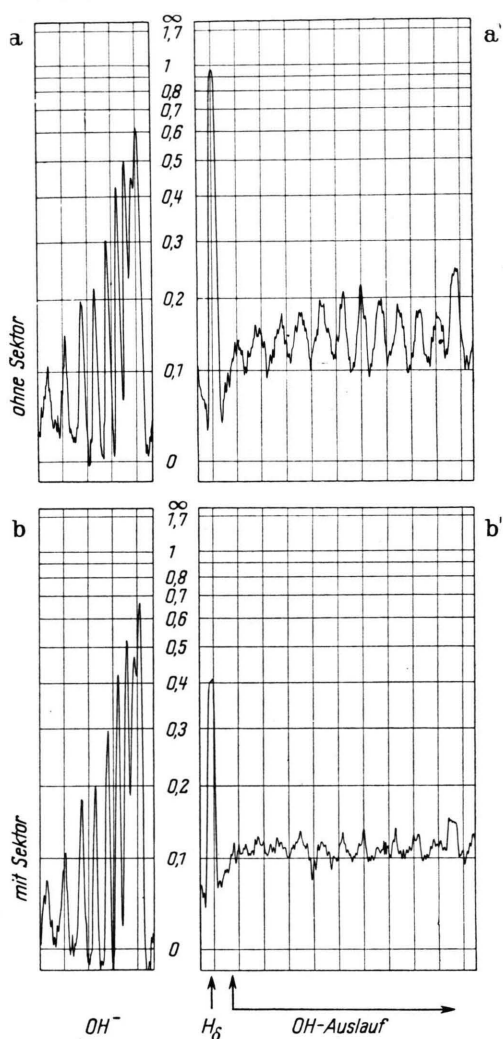


Abb. 2.

Im Gegensatz zu diesem Effekt beim Anklingen konnte beim Abklingen des Leuchtvorganges keine Änderung des Intensitätsverhältnisses des OH^- zu OH oder H festgestellt werden, obwohl die Versuche in Zeitpunkten vorgenommen wurden, die so nahe am Verlöschen der Entladung lagen, daß das OH^- -Spektrum bereits auf etwa 17% seiner Intensität bei maximaler Helligkeit abgesunken war.

Die Änderung im Intensitätsverhältnis vom neuen Spektrum zu H und OH beim Anklingen ist ein zweiter Hinweis, daß sich dieses Spektrum ab-

weichend von dem normalen OH-Spektrum verhält. Wenn es sich bei seinem Träger um ein neutrales OH handeln würde, so sollte sich das Intensitätsverhältnis nicht ändern.

Beide Versuche, sowohl die schrittweise variierte kondensierte Entladung als auch die Sektorversuche im Anklingen, führen zu gleichen Resultat, daß sich das neue Spektrum anders benimmt als neutrales OH oder OH^+ .

Deutet man das neue Spektrum nun als OH^- -Spektrum, so lassen sich auch die Befunde im negativen Glimmlight verstehen. Im negativen Glimmlight tritt das neue Spektrum recht intensiv auf, obwohl bei den benutzten Belichtungszeiten kein OH-Auslauf zu sehen ist, und statt dessen stark O- und O^+ -Linien (neben dem H-Spektrum) erscheinen. Dieser zunächst recht undurchsichtige Befund ist nun so zu verstehen, daß im negativen Glimmlight wohl hohe Anregungsenergien vorhanden sind (die zu intensivem O und O^+ führen), aber außerdem existieren in der hier benutzten Hohlkathode auch sehr viele langsame Elektronen, die offensichtlich für die Bildung von OH^- verantwortlich sind.

Es steht somit die Annahme, das neue Spektrum als OH^- -Spektrum zu deuten, bisher mit keinem experimentellen Befund im Widerspruch.

Es wurde nun der Versuch unternommen, eine genauere Analyse des OH^- - bzw. OD^- -Spektrums durchzuführen. Hierzu wurden Aufnahmen mit dem 3-Prismen-Spektrographen von Zeiß-Försterling, Kamera $f=85$ cm benutzt. Die Dispersion beträgt 15–16 Å/mm im Gebiet von 5000 Å. In Tab. 2 sind die Term- und Kantenschemata der beiden Spektren wiedergegeben (s. a.², dort auch Reproduktionen der Spektren). In Tab. 2 sind die Lagen der Kanten der Banden angegeben, weil nur bei einigen günstigen Banden die Null-Linien mit Hilfe der Rotationsstruktur bestimmt werden konnten. Das Ergebnis der bisherigen Rotationsanalyse ist aus Tab. 3 und 4 ersichtlich. Da die Null-Lücken relativ nahe den Bandenkanten liegen, ändern sich die im Kantenschema angegebenen Schwingungen nur unbedeutend, wenn man die Null-Lücken selbst benutzt.

Aus dem Auftreten nur eines P- und R-Zweiges in den Banden muß auf einen $\Sigma-\Sigma$ -Übergang geschlossen werden; s. Abb. 3, Photometerkurve der $(k, l+3)$ -Bande von OD^- , auf der der P- und R-Zweig bezeichnet ist.

Während die Banden des OD^- einen Rotationsverlauf mit einem Maximum ungefähr bei P_5 auf-

weisen, fällt bei OH⁻ die Intensität zwischen P₂ und P₃ schon merklich ab. Aus diesem Grunde konnten auch beim OH⁻ die höheren Rotationslinien wegen zu geringer Intensität nicht verfolgt werden. Die anomale Intensitätsverteilung im Rotationsverlauf deutet vielleicht auf eine aus Prädissoziation hin.

Die Einordnung aller beobachteten Banden und die mehrfach auftretenden gleichen Schwingungs-

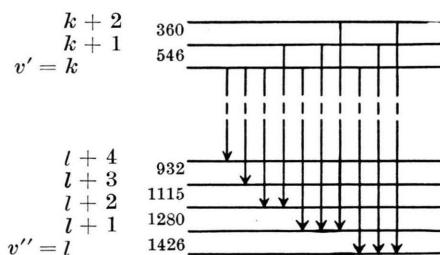
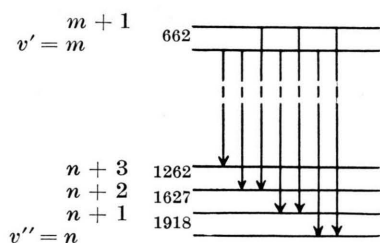
differenzen sprechen für die Richtigkeit der angegebenen Termschemata. Damit sind jedoch die absoluten Schwingungsquantenzahlen noch nicht festgelegt. In der früheren Arbeit² wurde der Übergang (m, n) bei OH⁻ und der Übergang (k, l) bei OD⁻ als (0,0)-Übergang angesprochen, weil die entsprechenden Kanten nur eine Differenz von 30 cm⁻¹ aufweisen (s. Tab. 3 und Tab. 4). Die aus der Rotationsanalyse erhaltenen Null-Lücken dieser beiden Ban-

OH⁻

$v'' \backslash v'$	m	$m + 1$	$\Delta G_{v''} + \frac{1}{2}$
n	23 053 1919	663 1917	23 710 1918
$n + 1$	21 134 1629	659 1625	21 793 1627
$n + 2$	19 505 1262	663 1262	20 168 1262
$n + 3$	18 243		
$\Delta G_{v'} + \frac{1}{2}$	662		

OD⁻

$v'' \backslash v'$	k	$k + 1$	$k + 2$	$\Delta G_{v''} + \frac{1}{2}$
l	23 014 1426	548 1430	23 562 1421	23 917 1426
$l + 1$	21 588 1281	544 1278	22 132 1278	22 496 1280
$l + 2$	20 307 1115	547 1115	20 854	1115
$l + 3$	19 192 932			932
$l + 4$	18 260			
$\Delta G_{v'} + \frac{1}{2}$	546		360	



Tab. 2.

J''	Bande (m, n)		Bande ($m, n + 1$)		Bande ($m, n + 2$)	
	$P(m, n)$	$R(m, n)$	$P(m, n + 1)$	$R(m, n + 1)$	$P(m, n + 2)$	$R(m, n + 2)$
0		23 051		21 136		19 512
1	23 020	23 051	21 104	21 136	19 482*	19 512
2	22 982	23 032**	21 065	21 118	19 451*	19 502
3	22 924	22 996	21 019	21 092	19 410*	19 482*
4	22 854	22 946	20 959	21 051	19 362	19 451*
5	22 770	gestört	20 886	20 996	19 303	19 410*
6	22 678	22 806	20 799	20 931	19 235	19 368
7	22 560	22 714	20 706	20 857	19 159	19 307
8					19 075	19 246
	$B''_n = 12,54 \text{ cm}^{-1}$		$B''_{n+1} = 11,27 \text{ cm}^{-1}$		$B''_{n+2} = 10,01 \text{ cm}^{-1}$	

B'' -Werte erhalten aus: $R(J-1) - P(J+1) = 4B''_v(v'' + 1/2)$. $\bar{\alpha}_v' = 1,264 \text{ cm}^{-1}$.

$B'_m = 5,03 \text{ cm}^{-1}$ erhalten aus: $R(J) - P(J) = 4B'_v(v' + 1/2)$

Null-Linie von Bande (m, n) = $23045 \text{ cm}^{-1} = 4338,1 \text{ \AA}$, von Bande ($m, n + 1$) = $21126 \text{ cm}^{-1} = 4732,2 \text{ \AA}$, von Bande ($m, n + 2$) = $19502 \text{ cm}^{-1} = 5126,3 \text{ \AA}$.

Die Null-Linien wurden erhalten aus: $R(J-1) + P(J) = 2\nu_0 + 2(B'v - B''v) \cdot J^2$.

* Linien vor P-Zweig und R-Zweig überlagern sich ** von H überlagert.

Tab. 3. Schema der Rotationslinien von OH⁻.

J''	Bande (k, l)		Bande $(k, l + 2)$		Bande $(k, l + 3)$	
	$P(k, l)$	$R(k, l)$	$P(k, l + 2)$	$R(k, l + 2)$	$P(k, l + 3)$	$R(k, l + 3)$
0		?		?		?
1	22 980	$\sim 23\ 021^{**}$	$\sim 20\ 274$	$\sim 20\ 310^{**}$	$\sim 19\ 156$	$19\ 196^{**}$
2	949	$\sim 019^{**}$	248	$\sim 310^{**}$	141	196^{**}
3	913	008	219	$\sim 307^{**}$	115	196^{**}
4	867	22 991	187	299	083	196^{**}
5	816	965	148	287	050	188
6	757	929	097	270	013	181
7	692	886	043	241	$\sim 18\ 966$	159
8	613	838	19 986	213	920	148
9	532	782	921	180	866	~ 122
10		719	852	137	813	091
11		654	779	089	756	060
12			~ 699	034	690	023
13			614	$\sim 19\ 976$	624	$\sim 18\ 981$
14			530	913	553	933
15			439	843	481	884
16			~ 341	769	408	834
17			~ 244	691		778
18				606		720
19				522		657
20				431		589
21						524
	$B'_l = 10,65\text{ cm}^{-1}$		$B'_{l+2} = 9,14\text{ cm}^{-1}$		$B'_{l+3} = 8,43\text{ cm}^{-1}$	

B'' -Werte erhalten aus: $R(J-1) - P(J+1) = 4B''_v \cdot (v'' + 1/2)$. $\bar{\alpha}_e'' = 0,71\text{ cm}^{-1}$.

$B'_k = 6,65\text{ cm}^{-1}$ erhalten aus: $R(J) - P(J) = 4B'_v \cdot (v' + 1/2)$.

Null-Linie von Bande $(k, l) = 23001\text{ cm}^{-1} = 4346,5\text{ \AA}$, Bande $(k, l + 2) = \sim 20291\text{ cm}^{-1} = \sim 4927\text{ \AA}$, Bande $(k, l + 3) = 19175\text{ cm}^{-1} = 5213,7\text{ \AA}$.

Die Null-Linien wurden erhalten aus: $R(J-1) + P(J) = 2v_0 + 2(B'_v - B''_v) \cdot J^2$.

** Linien nicht aufgelöst.

Tab. 4. Schema der Rotationslinien von OD⁻.

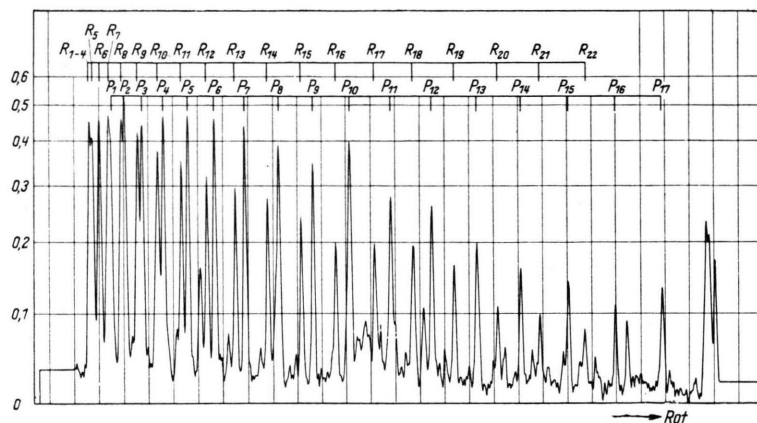


Abb. 3.

den ergeben nun eine Differenz von 44 cm^{-1} . Mit der Annahme, daß diese beiden Banden wirklich die (0,0)-Banden seien, wurde nun unter Benutzung der empirischen Schwingungen der reine Elektronensprung ν_e (der keine Nullpunktsenergien mehr enthält) berechnet*. Es ergibt sich hierbei eine Differenz von 332 cm^{-1} , während bei einer richtigen Zuordnung der Elektronenisotopieeffekt beim ν_e in der

Größenordnung von höchstens einigen cm^{-1} liegen sollte.

Eine weitere Schwierigkeit, die sich bei dieser Zuordnung ergibt, besteht darin, daß die Isotopiekonstante ρ , die sich aus dem Verhältnis der Abstände entsprechender Banden bei OH⁻ und OD⁻ von dem reinen Elektronensprung ergibt, statt des konstanten theoretischen Wertes 0,7276 nicht nur größere Werte (wie z. B. 0,7649) ergibt, sondern außerdem größer wird, je weiter die Bande von den angenommenen (0,0)-Banden entfernt liegt.

Weiter erhält man auf Grund der starken Anharmonizität bei Extrapolation der beobachteten Schwingungen eine Dissoziationsenergie des Grund-

* Die beobachteten Schwingungen im Grundzustand und angeregten Zustand reichen nicht aus, die Werte für ω_e und $\omega_e x_e$ genau genug zu bestimmen, vor allem nicht wegen der starken Anharmonizität der Schwingungen (s. weiter unten).

zustandes von etwa 0,9 eV für OH⁻, sowie für OD⁻, gegenüber der theoretischen Erwartung von ~ 4 eV (genäherte Bestimmung aus der Elektronenaffinität von OH sowie $O + H \rightarrow O^- + H$).

Außerdem sind die 3. Differenzen der Schwingungsterme bei beiden Spektren anomal groß: bei OD⁻ 18,5 cm⁻¹, bei OH⁻ sogar 74 cm⁻¹, wodurch der Korrekturfaktor $\omega_e y_e$ nicht mehr vernachlässigbar klein bleibt, wie es im allgemeinen bei zweiatomigen Molekülen der Fall ist.

Auf Grund all dieser Schwierigkeiten wurden in dem jetzigen Termschema die absoluten Werte von v'' und v' offen gelassen, um durch die Angaben (m, n) bzw. (k, l) eine andere Absolutzählung anzudeuten. Bei allen Versuchen, mit Hilfe des zur Verfügung stehenden Beobachtungsmaterials die Banden von OH⁻ in anderer Weise den Banden von OD⁻ zuzuordnen, wurden die angeführten Schwierigkeiten nicht behoben.

Die Schwierigkeiten lassen sich vielleicht beheben, wenn man annimmt, daß ein OH-Molekül im Grundzustand beim Einfangen eines Elektrons zu einem OH^{-*} führt, bei dem gleichzeitig einige Schwingungsquanten angeregt sind. Von diesem höheren Schwingungszustand des angeregten OH⁻ erfolgt der Übergang (unter Emission des Spektrums) in ebenfalls höhere Schwingungszustände des Grundzustandes. Es würde sich demnach beim beobachteten OH⁻-Spektrum nicht um eine normale Anregung von OH⁻ im Grundzustand durch Elektronenstoß handeln, sondern um eine direkte Besetzung des angeregten Zustandes durch das Einfangen eines Elektrons durch OH.

Es sei nochmals betont, daß sich die auftretenden Schwierigkeiten rein aus der Analyse der Spektren ergeben und mit der Deutung des Trägers als OH⁻ nichts zu tun haben. Auf jeden Fall muß bei einem Deutungsversuch der Spektren die Annahme, daß

bei dem Übergang nur höhere Schwingungsniveaus beteiligt sind, bestehen bleiben.

1. Diese Annahme würde die Größe der auftretenden Schwingungen erklären, die wesentlich kleiner sind als alle bekannten OH-Schwingungen.

2. Der reine Elektronensprung ν_e kann demnach aus den vorliegenden Banden überhaupt nicht berechnet werden.

3. Aus dem gleichen Grund kann die Isotopiekonstante ρ nicht ermittelt werden, da die den OH⁻-Banden entsprechenden Übergänge von OD⁻ gar nicht mehr im Beobachtungsbereich zu liegen brauchen.

4. Die aus der Extrapolation sich ergebende kleine Dissoziationsenergie hat nichts mehr mit der tatsächlichen Dissoziation zu tun.

5. Die Größe der 3. Differenzen der Schwingungsterme wäre nur durch die Nähe der Dissoziationsgrenze bedingt, eine Erscheinung, die auch bei anderen Molekülen, wie z. B. K₂, bekannt⁵ ist.

Der hier gegebene Vorschlag für einen Anregungsmechanismus der OH⁻- und OD⁻-Spektren steht mit den oben beschriebenen Befunden über das Auftreten der Spektren nicht in Widerspruch. Die direkte Besetzung des angeregten Zustandes führt also zu einer Beobachtung des Spektrums selbst dann, wenn das OH⁻ im Grundzustand nur eine kleine Lebensdauer besitzt. Die Schwierigkeit, die durch diese Arbeitshypothese entsteht, ist die Elektronenaffinität des atomaren O, die sich aus den relativen Lagen der Potentialkurven von OH⁻ und OH in der Größe von 0,65–0,95 eV ergibt, während nach dem bisherigen Stand der Wert 2,33 eV aus anderen Berechnungen angegeben wird.

Zum Schluß sei Herrn W. Bingel gedankt, der sich als Theoretiker an den Diskussionen beteiligt hat.

⁵ G. Herzberg, l. c.³, S. 440.