

Über neue Emissionsbanden bei elektrischer Anregung des Ammoniaks

Von H. SCHÜLER und A. MICHEL

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

A. E. GRÜN

Hochspannungslaboratorium Hechingen,
Abteilung des Max-Planck-Instituts für Physik der Stratosphäre

(Z. Naturforsch. 10a, 1—2 [1955]; eingegangen am 26. Oktober 1954)

Herrn Dr. E. Telschow zum 65. Geburtstag gewidmet

Bei elektrischer Anregung von Ammoniak unter Drucken bis zu 1 atm wurden im Bereich von 5200 bis 8500 Å zwei neue, als „C“- und „D-Spektrum“ bezeichnete Bandensysteme beobachtet. Beide Spektren wurden sowohl im NH_3 als auch im ND_3 untersucht. Die Isotopieverschiebung ist groß. Für das C-Spektrum deuten die beobachteten Schwingungen auf einen Träger hin, der neben einem oder mehreren H-Atomen mindestens 2 N-Atome enthält.

In Entladungen durch strömenden Ammoniak ist bisher außer den Spektren von N, N_2 , H, H_2 und den Radikalen NH und NH_2 nur noch eine Bandengruppe in der Gegend 5635—5670 Å bekannt, die zuerst Schuster¹ angegeben hat. Diese Bandengruppe wird dem NH_3 zugeschrieben².

Bei Untersuchungen mit Hochfrequenzanregung und Außenelektroden wurde nun im Gebiet von 5200—8500 Å ein neues Bandensystem gefunden, dem die Schuster-Bande offensichtlich angehört. Im folgenden wird dieses Spektrum als „C-Spektrum“ bezeichnet. Es erscheint um so intensiver, je höher der Druck in der Entladung ist. Mit Hochfrequenzanregung gelang es, Beobachtungen bis zu 38 cm Hg Druck durchzuführen. Bei Untersuchungen mit noch höheren Drucken (bis 1 atm) wurde zur Anregung ein Elektronenbündel in Verbindung mit einer Druckstufenstrecke verwandt, eine Anordnung, über deren spektroskopische Anwendungsmöglichkeiten bereits berichtet wurde^{3,4}. Sie gestattet es, auch bei hohen Gasdrucken große Anregungsdichten zu erreichen.

Die im Sichtbaren und photographischen Infrarot liegenden bekannten NH_2 -Banden⁵ werden mit wachsendem Druck schwächer, so daß das neue Bandensystem immer klarer hervortritt. Abb. 1a* zeigt eine Aufnahme des C-Spektrums mit NH_3 . Die Banden zeigen keine ausgeprägte Struk-

tur. Vermessen wurden die auf der roten Seite liegenden z. Tl. verwaschenen Kanten. In Abb. 2a sind die so gewonnenen Meßergebnisse dargestellt. Die Unschärfe der Kanten und die Tatsache, daß die Null-Lücken nicht genau bestimmt werden können, bedingen Fehler, die bei der Diskussion der Schwingungsdifferenzen beachtet werden müssen.

Die in Abb. 1a mit A_H bezeichnete Bande ist identisch mit der eingangs erwähnten Schuster-Bande. Bei Aufnahme mit großer Dispersion beginnt die Bande sich weiter in neun Maxima aufzulösen.

Bei der Beurteilung der Intensitätsverhältnisse in den gezeigten Spektren ist zu beachten, daß die spektrale Empfindlichkeit der benutzten KODAK IR. ER-Platten zwischen 6800 und 8900 Å ein ausgeprägtes Maximum hat, so daß die Banden unterhalb 6800 Å zu schwach erscheinen.

Um erste Anhaltspunkte für den Träger des C-Spektrums zu gewinnen, wurde unter den gleichen Bedingungen das Spektrum in ND_3 aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 1b und 2b wiedergegeben. Im folgenden wird das im NH_3 bzw. ND_3 beobachtete C-Spektrum als C_H - bzw. C_D -Spektrum bezeichnet.

Bemerkenswert ist die Tatsache, daß das C_D -Spektrum mit viel größerer Intensität auftritt als das C_H -Spektrum. Abb. 1a wurde in 120, 1b in

¹ A. Schuster, Rep. Brit. Assoc. (38) 1872.

² R. W. B. Pearse u. A. G. Gaydon, Identification of Molecular Spectra, London 1950.

³ A. E. Grün, Z. Naturforsch. 9a, 55 [1954].

⁴ A. E. Grün, E. Schopper u. B. Schumacher, Z. angew. Physik 6, 198 [1954].

⁵ G. Herzberg u. D. A. Ramsay, Disc. Faraday Soc. 14, 11 [1953].

* Abb. 1—5 auf Tafel Seite 8 a.



6 min erhalten. Auf Grund dieser großen Intensität ließen sich im C_D -Spektrum mehr Banden als im C_H -Spektrum feststellen.

Die beobachtete Isotopieverschiebung ist auffallend groß; sie beträgt z. B. bei der A-Bande ($A_H - A_D$) $\approx 416 \text{ cm}^{-1}$. Trotzdem ist die Zuordnung der stärksten Einzelbanden zueinander eindeutig.

Wie aus Abb. 2 zu entnehmen ist, ergeben sich im C_H -Spektrum Differenzen von ungefähr 2198 und 2346 cm^{-1} , die sich auch im C_D -Spektrum annähernd wiederfinden (2063 und 2456 cm^{-1}). Auf Grund der oben erwähnten Schwierigkeiten bei der Bestimmung der Wellenlängen der Kanten neigen wir zu der Annahme, daß hier eine einheitliche Schwingung von ungefähr 2300 cm^{-1} vorliegt. Da diese Schwingung bei der Deuterierung im wesentlichen erhalten bleibt, kann es sich bei ihr nicht um eine NH- oder ND-Schwingung handeln. Vielmehr legt die Größe des beobachteten $\Delta\nu$ es nahe, an eine $N \equiv N$ -Schwingung zu denken. Bei einer $N = N$ -Schwingung wäre eine Differenz von $\approx 1700 \text{ cm}^{-1}$, bei einer $N - N$ -Schwingung eine solche von $\approx 930 \text{ cm}^{-1}$ zu erwarten gewesen⁶. Für die Annahme von mindestens 2 N-Atomen im Träger spricht auch die Tatsache, daß die Rotationsstruktur bei unseren Spektren noch nicht aufgelöst ist.

Die große Isotopieverschiebung zeigt eindeutig die Anwesenheit von H resp. D im Träger. Neben der erwähnten Schwingung von $\approx 2300 \text{ cm}^{-1}$, die sich bei Deuterierung nicht ändert, tritt zwischen A und D' eine weitere Schwingung von etwa 1342 cm^{-1} auf, die im ND_3 auf etwa 1141 cm^{-1} heruntergeht. Es liegt nahe, diese Differenz einer NH-Schwingung im angeregten Zustand zuzuordnen.

In Abb. 1 ist eine schwache Bande a_H resp. a_D zu erkennen, die wir nicht dem C-Spektrum zurechnen und bisher nicht erwähnt haben. Sie gehört einer weiteren, im folgenden mit „D-Spektrum“ bezeichneten Bandengruppe an. Die Intensität dieses Spektrums steigt mit dem Druck sehr stark an. Zu seiner Anregung wurde daher die

schon eingangs erwähnte Druckstufenstrecke verwandt. Abb. 3a zeigt eine Aufnahme des D-Spektrums, die mit einer solchen Anordnung in NH_3 von 75 cm Hg Druck erhalten wurde. Dabei betrugen die Beschleunigungsspannung der Elektronen 40 kV, die Stromstärke 0,5 mA, die Stromdichte an der Eintrittsstelle des Bündels $0,7 \text{ A/cm}^2$.

Die Banden zeigen eine im Vergleich zum C-Spektrum besser ausgeprägte Struktur. Als Beispiel ist in Abb. 4 die a-Bande mit größerer Dispersion wiedergegeben. Wie beim C-Spektrum wurden auch beim D-Spektrum die auf der langwelligen Seite liegenden Kanten vermessen. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt. Auch in diesem Falle wurde unter den gleichen Bedingungen das entsprechende Spektrum in ND_3 aufgenommen. Die Ergebnisse sind in Abb. 3b und 5b wiedergegeben. Ähnlich wie beim C-Spektrum war auch hier die Intensität des D_D -Spektrums sehr viel größer als die des D_H -Spektrums, so daß im ND_3 mehr Banden beobachtet werden konnten. Die beobachtete Isotopieverschiebung ist auch hier groß. Die im D-Spektrum auftretenden Differenzen sind in Abb. 5 eingezeichnet.

Die Schwingungsfrequenzen von ≈ 1581 und $\approx 971 \text{ cm}^{-1}$ treten auch im Rotationsschwingungsspektrum des NH_3 auf. Die Banden c_H und a_H stimmen der Lage nach mit den von Badger und Mecke⁷ gefundenen Absorptionsbanden $4\nu_1$ und $5\nu_1$ des NH_3 ungefähr überein. Trotzdem muß die Deutung des D-Spektrums als Rotationsschwingungsspektrum des NH_3 vorläufig noch offen bleiben, weil sich die beobachteten Intensitäten der Banden nicht ohne weiteres mit dieser Deutung in Einklang bringen lassen.

Aufnahmen mit stufenweise deuteriertem Ammoniak können weitere Hinweise zur Deutung der neuen Spektren geben. Entsprechende Versuche sind in Vorbereitung.

Anm. b. d. Korr.: Versuche mit verschiedenen Gemischen von NH_3 , NH_2D , NHD_2 und ND_3 haben ergeben, daß wahrscheinlich 4 H-Atome in den Trägern beider Spektren vorhanden sind.

⁶ K. Singh, Proc. Roy. Soc. A **252**, 519 [1954].

⁷ R. M. Badger u. R. Mecke, Z. phys. Chem. B **5**, 333 [1929].