

Im Sinne der Gl. (33 c) hat man die Konstanz des Masseneffektes im Bereich  $0,2 \leq \alpha_1 \leq 1$  als normal zu bezeichnen, denn wenn  $b_{13}/b_{23}$  wegen der oben gemachten Annahme über die Abhängigkeit der Beweglichkeiten von der Viskosität der Mischung konstant ist, dann muß aus dem gleichen Grunde auch  $b_{ab}/b_{13}$  konstant sein.

Der starke Anstieg von  $\mu$  im Bereich  $0 \leq \alpha_1 \leq 0,2$  ist jedoch nicht mit denselben Argumenten zu erklären wie der starke Anstieg von  $b_{13}$  im gleichen Konzentrationsbereich, denn dann müßte  $b_{ab}$  proportional mit  $b_{13}$  wachsen, während es in Wirklich-

keit schneller ansteigt. Es ist anzunehmen, daß zugleich mit der vorzugsweisen Besetzung von ungeordneten Plätzen durch Li eine Entkopplung der Li-Bewegungen stattfindet, die den Isotopie-Effekt vergrößert.

Wir danken dem Bundesminister für Atomfragen und der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Beihilfen, mit denen sie diese Arbeit unterstützt haben. Für wertvolle Ratschläge und Hilfe bei den Messungen danken wir Herrn Dr. G. HERRMANN und Herrn D. NEHRING.

## Über die Weiterentwicklung der Versuchsanordnung für die Emissionsspektroskopie organischer Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung. Beobachtungen am Chlorbenzol ( $C_6H_5Cl$ )

Von H. SCHÜLER und E. LUTZ

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen  
(Z. Naturforsch. 12 a, 334—337 [1957]; eingegangen am 9. Februar 1957)

Die bereits früher<sup>1, 2</sup> beschriebene Methode, das Leuchten organischer Substanzen in der positiven Säule einer Glimmentladung zu beobachten, wird in der vorliegenden Arbeit weiter ausgebaut. Es wird gezeigt, daß Stromstärke, Trägergasdruck, Druck der Untersuchungssubstanz am Ort der Verdampfung und Temperatur des Entladungsrohres die Größen sind, deren Konstanzhaltung während eines Versuches die Reproduzierbarkeit der Spektren sicherstellt.

Weiter hat sich ergeben, daß das Erscheinen und Verschwinden neuer Spektren oft in sehr engen experimentellen Grenzen liegt, und daß es möglich ist, bei geeigneten Versuchsbedingungen Spektren isoliert zu erhalten, weil jedes andere Leuchten stark unterdrückt wird.

Beim Chlorbenzol wird im „Endstadium“ ein schwaches Bandenspektrum gefunden, das der ersten Anregung des aromatischen Ringes entspricht. Ferner wird zwischen 3400 bis 4400 Å ein neues kontinuierlich aussehendes Spektrum beobachtet.

Wie in anderen Arbeiten<sup>1, 2</sup> bereits gezeigt wurde, ist es möglich, die Anregung organischer Moleküle durch Stoß langsamer Elektronen in der positiven Säule der Glimmentladung spektroskopisch zu untersuchen. Voraussetzung ist, daß man die kathodischen Phänomene mit ihren höheren Elektronengeschwindigkeiten ausschaltet. Diese führen nämlich zu einer völligen Zerstörung der organischen Moleküle.

Nun bietet die positive Säule zunächst nur beschränkte Variationsmöglichkeiten. Man kann den Druck der Untersuchungssubstanz im Entladungsraum bis etwa 5 mm Hg steigern. Die geeigneten Stromstärken liegen im Bereich von 0,5–20 mA.

Früher<sup>1</sup> wurde schon eine Anordnung beschrieben, welche die Anregungsmöglichkeiten erheblich erweitert.

Diese Anordnung ist in Abb. 1 wiedergegeben. Der Entladungsweg in der aus Quarz geblasenen Röhre geht, wie eingezeichnet, von der wassergekühlten Elektrode, die im Schliff A eingesetzt wird, über B, C, D, D', C', B' nach A', wo sich die zweite Elektrode befindet. Die Räume B, C bzw. B', C' sind als Kühlfallen ausgebildet und werden in flüssige Luft (Stickstoff) getaucht.

Mit dieser Anordnung wird erreicht, daß die in E einströmende Untersuchungssubstanz nach Passieren des Beobachtungsraumes D, D' in C, C' kondensiert wird. Die Entladung von B nach A, resp. B' nach A',

<sup>1</sup> H. SCHÜLER, *Spectrochimica Acta* 4, 85 [1950].

<sup>2</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, *Spectrochimica Acta* 6, 288 [1954].



wird nun durch Beimischung eines Trägergases aufrechterhalten. Dieses muß so gewählt werden, daß es sich in der Kühlfalle nicht niederschlägt (meistens Edelgas, z. B. He).

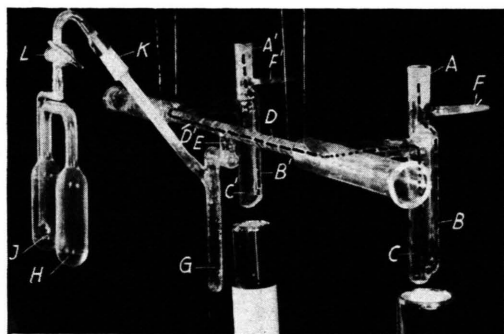


Abb. 1.

Wird die Röhre hinter F und F' abgeschlossen, dann ist während eines Versuches immer die gleiche Menge Trägergas (nicht reaktionsfähiges) im System vorhanden, während die Untersuchungssubstanz infolge der Kondensation in C und C' dauernd erneuert wird. Durch Änderung der Drucke des Trägergases bzw. der Untersuchungssubstanz kann man im Beobachtungsraum D, D' das Verhältnis von Trägergas zu Untersuchungssubstanz weitgehend variieren und so die Anregung der zu untersuchenden Moleküle beeinflussen.

Zahlreiche Versuche mit den verschiedensten organischen Substanzen haben gezeigt, daß das Mischungsverhältnis zwischen Trägergas und Untersuchungssubstanz von entscheidender Bedeutung für das Auftreten bestimmter Spektren ist. Wie in Abb. 2

[Trägergas (He)] [Substanz]	Resultat
30	Zerstörungsstadium nur Bruchstücke
	Zwischenstadien
1	Endstadium, reines Leuchten der Substanz. Kein He-Leuchten mehr.

Abb. 2. Änderung der Anregungsenergie durch Variation des Mischungsverhältnisses von Trägergas zu Substanz.

dargestellt ist, beobachtet man bei einem Mischungsverhältnis Trägergas/Untersuchungssubstanz  $\approx 30/1$  einen Abbau der vielatomigen Untersuchungssubstanz bis auf zwei- oder dreiatomige Bruchstücke (z. B.  $C_2$ ,  $H_2$ ,  $CH$ ,  $CO$ ,  $CO_2$  usw.) bei starkem Trägergasspektrum (Zerstörungsstadium). Ist das Mischungsverhältnis Trägergas/Untersuchungssubstanz  $\leq 1$ ,

so tritt kein Trägergasleuchten mehr auf, es erscheint lediglich das Leuchten der Untersuchungssubstanz, evtl. großer Bruchstücke (Endstadium). Der weite Bereich der „Zwischenstadien“ ist von Interesse, weil bei ihm, oft in sehr engen Grenzen, neue Spektren beobachtet werden.

Damit sind die Variationsmöglichkeiten der beschriebenen Versuchsanordnungen noch nicht erschöpft. Wenn man den Beobachtungsraum D, D', siehe Abb. 1, noch zusätzlich heizt ( $25 - 300^\circ C$ ), ohne natürlich dabei mit der Temperatur so hoch zu gehen, daß die Untersuchungssubstanz bereits thermisch zerstört wird, ändert sich oft das gesamte spektroskopische Bild. Die vor dem Heizen vorhandenen Spektren verschwinden teilweise oder werden stark geschwächt, und neue Spektren erscheinen.

Ist die Untersuchungssubstanz fest, wird sie durch den Schliff K in den Stutzen G eingefüllt, der durch ein Bad auf gewünschte Temperatur gebracht werden kann. Flüssige Substanzen, deren Dampfdruck bei Zimmertemperatur bereits zu groß ist, werden in einen anderen Vorratsbehälter eingefüllt, der auf den Schliff K aufgesetzt wird. Dieser besteht aus den zwei miteinander verbundenen Gefäßen H und I. Die Substanz wird in H eingefüllt und eingefroren und die Luft darüber ausgepumpt. Dann taucht man das Gefäß I in flüssige Luft und läßt unter dauerndem Pumpen die Substanz bei vorsichtigem Erwärmen nach I hinüberdestillieren. Dadurch wird erreicht, daß die in der Substanz absorbierte Luft weitestgehend entfernt und damit das unerwünschte Auftreten von Stickstoffbanden vermieden wird. Die Vakuumdestillation der Substanz in dieser Anordnung hat noch den Vorteil, daß während der Destillation keine Substanz an den Hahn L kommt, was vor allem bei fettlösenden Untersuchungssubstanzen wichtig ist. Der für den Versuch erforderliche Dampfdruck wird durch ein geeignetes Temperaturbad hergestellt.

Das hinzugefügte Trägergas hat noch eine weitere Bedeutung für die Entladung. Ohne Trägergas ist die kondensierende Wirkung der Kühlfallen auf die Untersuchungssubstanz so groß, daß es schwerfällt, eine für eine Entladung ausreichende Anzahl von Molekülen im Beobachtungsraum zu halten. Durch das Hineinbringen eines Trägergases wird die Pumpwirkung der Kühlfallen herabgesetzt. Es besteht also eine Möglichkeit, die Aufenthaltsdauer der strömenden Untersuchungssubstanz in den gewünschten Bereichen im Entladungsraum zu regeln (Trägergasdrucke:  $0,1 - 3,0$  mm Hg). Bei zu langer Aufenthaltsdauer der Untersuchungsmoleküle im Entladungsraum gehen die Vorteile des strömenden Dampfes verloren, zweiatomige Bruchstücke, die sich

bei schnellerem Strömen nicht ansammeln, treten auf und erschweren die Deutung der Vorgänge.

Um einen weiteren Einblick in die Vorgänge der Entladung zu erhalten, ist hinter F (noch vor dem Abschluß des Systems) ein Vakuummeter eingeschaltet. Damit wird zunächst der Druck des Trägergases allein bestimmt, dann läßt man die Substanz bei dem gewünschten Dampfdruck strömen und mißt, ohne vorher die Entladung zu zünden, erneut den Druck. Wenn der Druck sich erhöht, ist dies ein Zeichen dafür, daß die Substanz das Trägergas teilweise aus dem Beobachtungsraum verdrängt hat. Schaltet man jetzt die Entladung ein, so weist eine dauernde Erhöhung des Druckes darauf hin, daß ein in den Kühlfallen nicht kondensierbares Gas entstanden ist (z. B.  $H_2$ , CO). Eine spektroskopische Beobachtung des Leuchtens in dem Teil von B, der aus der Kühlfalle herausragt, zeigt dann, um welches Gas es sich handelt. Eine Druckverminderung deutet auf Polymerisation oder Aufbau der Moleküle im Entladungsraum oder an den Wänden hin.

Die Untersuchung der Rückstände in den Kühlfallen nach dem Versuch wird entweder chemisch oder infrarotspektrometrisch vorgenommen.

Bei der Durchführung von Versuchen mit den erwähnten Hilfsmitteln und unter den beschriebenen Gesichtspunkten hat sich herausgestellt, daß es wichtig ist, die Temperaturen der Bäder für die Substanzen möglichst konstant zu halten. Abb. 3\* zeigt am Beispiel des Diphenyls wie stark sich das spektrale Bild ändert, wenn man unter sonst gleichen Bedingungen das Temperaturbad des Diphenyls um nur  $4^\circ C$ , nämlich von  $+76^\circ C$  auf  $+80^\circ C$ , variiert. Bei diesen Temperaturen erscheinen bereits zwei verschiedene Kontinua isoliert. Bei  $+78^\circ C$  treten beide noch etwa gleich stark auf.

Wenn man außer dem Dampfdruck der Substanz auch Trägergasdruck, Stromstärke und Röhrentemperatur konstant hält, ist die Reproduzierbarkeit der Spektren gewährleistet.

### Chlorbenzol

Bei der Fortführung der Versuche mit Chlorbenzol<sup>3</sup> wurde nach den oben beschriebenen Gesichtspunkten das spektrale Verhalten dieser Substanz im „Endstadium“ untersucht.

Beim Chlorbenzol war es bisher, sowohl bei der Elektronenstoßanregung (Glimmentladung) als auch bei der Lichtanregung (Fluoreszenz) nicht möglich, den Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand zu beobachten, obwohl in der Absorption dieser Übergang nachgewiesen wurde. Der analoge Übergang beim Benzol, der etwa die gleiche Übergangswahrscheinlichkeit wie beim Chlorbenzol hat, tritt in der Glimmentladung stark auf und ist auch in der Fluoreszenz gefunden worden.

In Abb. 4 wird nun gezeigt, daß man unter besonderen Entladungsbedingungen (Stromstärke: 2 mA, He-Druck: 0,3 mm Hg, Chlorbenzoldruck am Ort der Verdampfung: 1,8 mm Hg, Röhrentemperatur:  $25^\circ C$ ), allerdings sehr schwach, den Übergang vom ersten angeregten Singulettzustand zum Grundzustand des Chlorbenzols beobachtet. Der Beweis, daß es sich hier wirklich um den genannten Übergang handelt, ergibt sich aus der Tatsache, daß die neuen beobachteten Banden identisch sind mit Banden des Chlorbenzols, die bei höherem Dampfdruck in Absorption auftreten. Der Vergleich der Belichtungszeiten von 2 min beim Benzol (4b) zu 300 min beim Chlorbenzol (4a) zeigt, wie schwach das Chlorbenzolspektrum (in der Abb. 4a markiert) im Verhältnis zum Benzol (4b) erscheint, obwohl die Übergangswahrscheinlichkeiten dieser beiden Substanzen in der Absorption fast gleich sind.

Das Chlorbenzolspektrum hat seine 0,0-Bande bei  $\lambda = 2698 \text{ \AA}$ , die auf der Aufnahme in Selbstabsorption erscheint. Die durch Striche markierten Emissionsbanden erstrecken sich bis etwa  $2860 \text{ \AA}$ . Das darunterliegende Kontinuum hat ein Maximum bei etwa  $2900 \text{ \AA}$  und erstreckt sich abfallend noch weiter nach Rot. Das Maximum bei  $2900 \text{ \AA}$  ist mit Hilfe eines Multipliers bestimmt worden.

Es wurde festgestellt, daß die Intensität des Kontinuums linear mit der Stromstärke der Entladung anwächst<sup>4</sup>. Damit ist ein Hinweis dafür gegeben, daß die Anregung des Spektrums auf einen Primärprozeß zurückzuführen ist, wie es von vornherein zu erwarten war und wie man es beim analogen Spektrum des Benzols findet<sup>4</sup>. Da das Benzolspektrum wesentlich stärker ist, wurde hier die Abhängigkeit der Intensität von der Stromstärke an den Stellen

\* Abb. 3 bis 5 auf Tafel S. 336 a.

<sup>3</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Naturwiss. **39**, 445 [1952].

<sup>4</sup> H. SCHÜLER u. M. STOCKBURGER, Z. Naturforschg., im Erscheinen.



Abb. 3. Diphenyl ( $C_6H_5$ )<sub>2</sub>. Konstant: Stromstärke 5 mA, He-Druck 0,8 mm Hg, Temperatur des Entladungsrohres 300° C. Variabel: Temperaturbad des Diphenyls, a) 80° C; b) 76° C.

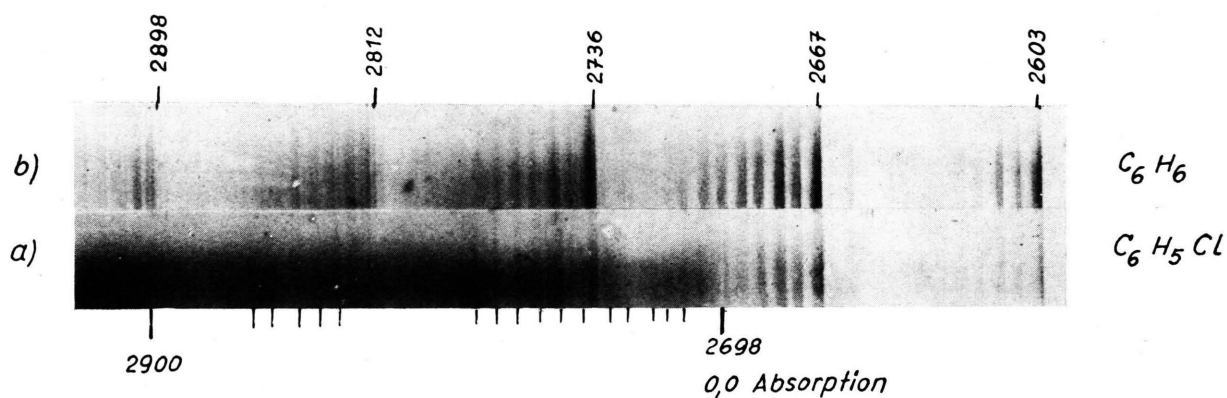


Abb. 4. a) Chlorbenzol 2 mA, Röhrentemp. 25°. Belichtungszeit 300 min; b) Benzol 2 mA, Röhrentemp. 25°, Belichtungszeit 2 min. Aufgenommen mit mittlerem HILGER-Quarz-Spektrographen und Agfa-Raman-ortho-Platten.

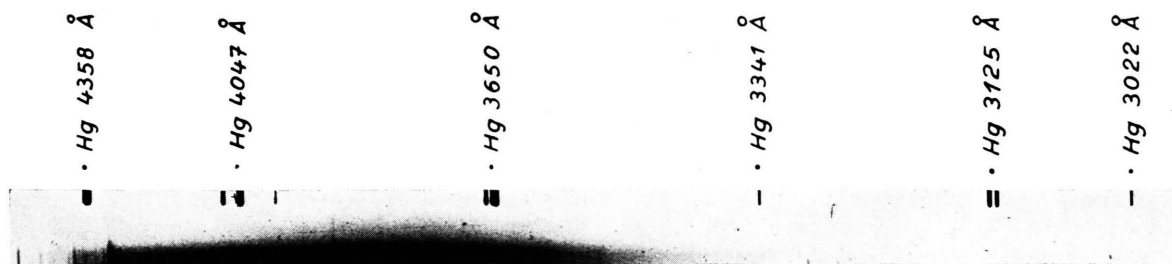


Abb. 5. Chlorbenzol ( $C_6H_5Cl$ ). Stromstärke 2 mA; He-Druck 0,8 mm Hg; Substanzbad -5° C; Röhrentemperatur 200° C.





der Bandenköpfe gemessen, was beim Chlorbenzol aus Intensitätsgründen nicht möglich war.

Nun tritt bei der Chlorbenzolentladung auch immer zugleich das Benzolspektrum auf, wie ein Vergleich der Abb. 4 a und 4 b zeigt. Die Intensität dieses Benzolspektrums wächst aber quadratisch mit der Stromstärke der Entladung<sup>4</sup>, was ein Hinweis dafür ist, daß das Benzol in der Chlorbenzolentladung erst sekundär entsteht.

Der Vergleich der Intensitäten und der Belichtungszeiten der beiden Benzolspektren in Abb. 4 a und 4 b gibt einen Anhaltspunkt dafür, wieviel Benzol in der Chlorbenzolentladung entsteht; es dürfte sich um einige Promille handeln.

Mit der Beobachtung des Chlorbenzolspektrums, auch wenn es sehr schwach ist, ist gezeigt, daß prinzipiell der Elektronenstoß in der Glimmentladung den gleichen angeregten Singulettzustand besetzt, wie es beim Benzol und anderen Benzolderivaten auch der Fall ist, daß aber ein zweiter sehr wirksamer Vorgang existiert, der die Anregungsenergie strahlungslos verbraucht.

Bei der Untersuchung des Chlorbenzols im „Endstadium“ ist noch eine weitere Emission gefunden

<sup>5</sup> H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforsch. 6 a, 160 [1951].

worden. Es handelt sich um ein Spektrum, das, mit dem mittleren HILGER-Quarz-Spektrographen aufgenommen, kontinuierlich erscheint. Es erstreckt sich etwa von 3400 Å bis 4400 Å und hat ein sehr flaches Maximum bei 3800 – 3850 Å.

Dieses Spektrum erhält man nahezu isoliert, siehe Abb. 5, wenn man gegenüber den Bedingungen der Abb. 4 den He-Druck von 0,3 mm Hg auf 0,8 mm Hg erhöht und die Röhrentemperatur von +25° C auf +200° C steigert.

Bei Zimmertemperatur erscheint dieses Spektrum immer gemeinsam mit dem zuerst diskutierten Bandenspektrum, und zwar nimmt die Intensität des Bandenspektrums mit steigender Röhrentemperatur, außerdem auch bei etwas vergrößerten Stromstärken stark ab, während das erwähnte Kontinuum zunimmt.

Es sei noch darauf hingewiesen, daß bereits beim Benzol<sup>5</sup> an der gleichen Stelle ein damals als „W“-Spektrum bezeichnetes Kontinuum gefunden wurde. Über weitere Beobachtungen dieses Kontinuums bei anderen Substanzen und seine Deutungsmöglichkeit wird in einer späteren Arbeit berichtet.

Diese Arbeit wurde mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

## Die Berechnung der Mitte—Rand-Variationen und der eindimensionalen Intensitätsprofile bei $\lambda = 20$ cm und $\lambda = 60$ cm für ein rotationssymmetrisches Koronamodell konstanter Temperatur

Von G. WALLIS

Aus dem Heinrich-Hertz-Institut, Berlin-Adlershof  
(Z. Naturforsch. 12 a, 337—345 [1957]; eingegangen am 7. Januar 1957)

Für ein spezielles rotationssymmetrisches Koronamodell (WALDMEIER<sup>1</sup>) werden unter der Voraussetzung einer isothermen Korona die Mitte—Rand-Variationen (MRV) für  $\lambda = 20$  cm und  $\lambda = 60$  cm berechnet, und zwar einmal in Pol- und Äquatorrichtung, zum anderen längs einer Schar von Geraden parallel zu den beiden Hauptachsen der elliptischen Verteilung. Als Koronatemperatur wählten wir 0,5 bzw.  $1,5 \cdot 10^6$  °K. Durch graphische Integration der Funktionen für die MRV werden die Linienintegrale der Strahlungsintensität für die gleiche Geradenschar gewonnen. Diese Linienintegrale entsprechen den bezüglich der Antennencharakteristik korrigierten Streifenintegralen der Interferometermessungen (den „eindimensionalen Intensitätsprofilen“). Die Rechenergebnisse werden mit den Messungen von CHRISTIANSEN und WARBURTON<sup>2</sup> und SWARUP und PARTHASARATHY<sup>3</sup> verglichen.

Die ruhige Radiostrahlung der Sonne ist im wesentlichen bestimmt durch die ungestörte Temperatur- und Dichteverteilung der Korona und der Chromo-

sphäre. Da die Ausdehnung der Chromosphäre und der Zwischenschicht Chromosphäre—Korona klein ist gegen die der Korona, können wir, zumindest für

<sup>1</sup> M. WALDMEIER, Z. Astrophys. 38, 143 [1955].

<sup>2</sup> W. N. CHRISTIANSEN u. J. A. WARBURTON, Aust. J. Phys. 8, 474 [1955].

<sup>3</sup> G. SWARUP u. R. PARTHASARATHY, Aust. J. Phys. 8, 487 [1955].