

Über die Anregungsbedingungen und die Intensitätsverhältnisse der Infraroten OH-Banden

Von FRIEDRICH KRAUS

Aus dem Physikalischen Institut der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. 12 a, 479—489 [1957]; eingegangen am 16. Februar 1957)

Es wurden die verschiedenen Anregungsbedingungen der im infraroten Nachthimmelleuchten hervortretenden OH-Rotationsschwingungsbanden im Laboratorium untersucht. Nur die Anregung durch die Reaktion $O_3 + H = O_2 + OH$ führte zum Erfolg und gab eine Intensitätsverteilung der einzelnen Banden, die der des Nachthimmelleuchtens entspricht. Aus der Intensitätsverteilung der Rotationslinien ergab sich eine Rotationstemperatur von 700°K (Nachthimmel neuberechnet 200°K).

I. Einleitung

Seit langem ist im Nachthimmelslicht die Strahlung des O_2 - und des N_2 -Moleküls im nahen ultravioletten und sichtbaren Spektralbereich bekannt. Dazu kommen einzelne Spektrallinien von Natrium und von metastabilen Zuständen des atomaren Sauerstoffs, zu denen bekanntlich die berühmte intensive grüne Nordlichtlinie gehört. Im Infrarot wurden Ausstrahlungen gefunden, deren Intensität alles andere Luftleuchten übertrifft. Sie wurden deshalb ursprünglich als ($O - O$)-Bande des N_2 -Moleküls gedeutet. MEINEL¹ untersuchte das Luftleuchten im photographischen Infrarot bis etwa 9000 \AA und fand intensive Banden, die nur zum OH-Radikal gehören konnten. Aus der Abhängigkeit der Intensität dieser Banden von der Zenitdistanz konnte eine Höhe der ausstrahlenden Schicht von etwa 70 bis 80 km berechnet werden. Das ist der Bereich über der Ozonschicht, in dem ultraviolettes Sonnenlicht zwischen rund 2200 und 2400 \AA vom Ozon noch nicht absorbiert ist und u. a. Wasserdampf dissoziieren kann. Später wurde die Untersuchung nach längeren Wellen fortgesetzt: KRASSOWSKI² fand mit einem $CsO - Ag$ -Bildwandler intensive Banden, die mehr oder weniger gut mit MEINELS Messungen übereinstimmten. VALLANCE JONES und GUSH³ kamen mit $CsO - Ag$ - und schließlich mit gekühlten PbS-Photozellen bis $2,0\text{ }\mu$. Sie fanden fast ausschließlich Rotationsschwingungsbanden des OH-Radikals, und zwar im Elektronengrundzustand $^2\Pi$ von $v = 9$ und weniger ausgehend die Schwingungsübergänge mit $\Delta v = 3, 4, 5$ und 6 . Es ist dabei auffallend, daß

$v = 9$ relativ stark angeregt ist, während $v = 10$ am Nachthimmel nicht beobachtet wurde. Banden mit größerem Δv und entsprechend kleinerer Übergangswahrscheinlichkeit liegen im sichtbaren Spektralbereich, Banden mit kleinerem Δv liegen im ferneren Infrarot, wo die Nachweismethoden nicht so empfindlich sind.

II.

1. Die Spektren des OH-Radikals

Das OH-Radikal wurde seit der Entdeckung der „ultravioletten Wasserdampfbanden“ in Gasentladungen von GREBE und HOLTZ⁴ und deren richtiger Identifizierung durch HEURLINGER⁵ in sehr zahlreichen Arbeiten untersucht. Sein *ultraviolettes* Elektronenschwingungsspektrum, ein $^2\Sigma - ^2\Pi$ -Übergang, tritt in Lichtbögen, Gasentladungen und Flammen sehr leicht in Erscheinung⁶. Aus der anomalen Rotationsenergieverteilung wurde geschlossen, daß die OH-Radikale sofort im angeregten Zustand entstehen und ausstrahlen⁷. Dabei sind die niedrigen Schwingungsquanten stärker angeregt als die höheren, d. h. der Übergang ($0 - 0$) ist sehr intensiv, wogegen Übergänge von $v = 4$ kaum zu beobachten sind.

Das *infrarote* Rotationsschwingungsspektrum wird außer im Luftleuchten nur noch in Flammen beobachtet; hier überwiegen im Gegensatz zum Luftleuchten die Übergänge von den niedrigeren Schwingungsniveaus $v = 4, 5$ und 6 . Bei Explosionen von Gemischen von Wasserstoff oder verschiedenen Kohlenwasserstoffen mit Sauerstoff spielen die OH-Radikale und ihre Infrarotausstrahlung eine wichtige

¹ A. B. MEINEL, *Astrophys. J.* **111**, 207, 433, 555 [1950]; **112**, 120 [1950].

² W. J. KRASSOWSKI, *Uspechi Fiz. Nauk.* **47**, 493 [1952]. — Übersetzung: *Fortschr. Phys.* **1**, 219 [1953].

³ H. P. GUSH u. A. VALLANCE JONES, *J. Atmos. Terr. Phys.* **7**, 285 [1955].

⁴ L. GREBE u. O. HOLTZ, *Ann. Phys., Lpz.* **39**, 1243 [1912].

⁵ T. HEURLINGER, *Dissertation Lund* 1918.

⁶ E. SAUTER, *Z. Naturforsch.* **3a**, 392 [1948].

⁷ E. R. LYMAN, *Phys. Rev.* **53**, 379 [1938].



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.

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.

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.

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.

Rolle⁸. Durch Absorptionsmessungen an der (0 - 0)-Bande bei 3064 Å in Wasserdampf-Gasentladungen konnte OLDENBERG⁹ eine mittlere Lebensdauer der OH-Radikale von einigen Zehntelsekunden bestimmen, und zwar fast unabhängig von der Konzentration des atomaren Wasserstoffs, welche durch Anwesenheit von Katalysatoren leicht beeinflußbar ist.

2. Der Bau des OH-Bandenspektrums

Das Spektrum des OH-Radikals ist von besonderem theoretischem Interesse und wurde oft zur Prüfung theoretischer Ansätze und Überlegungen herangezogen. Wegen der ungeraden Zahl von Elektronen ist jedes Rotationsniveau in ein Spindoublett aufgespalten, dessen Komponenten durch die hohe magnetische Kopplungsenergie in verkehrter Reihenfolge liegen, d. h. das $^2\Pi_{1/2}$ -Niveau liegt höher als das $^2\Pi_{3/2}$ -Niveau. Bei geringer Rotation wird nahezu HUNDs Kopplungsfall a verwirklicht¹⁰. Bei zunehmender Rotation dagegen wird der Spin mehr und mehr von der Molekülachse entkoppelt, so daß sich das Niveauschema dem Kopplungsfall b nähert. Linien mit gleicher Rotationsquantenzahl K nähern sich einander, während Linien mit gleichem J zunehmende Abstände zeigen. Dazu kommt noch eine zweite Aufspaltung, die sich dadurch bemerkbar macht, daß jede Spindoublettskomponente bei steigender Rotationsquantenzahl in zwei Komponenten aufgespalten wird. Diese sog. A-Aufspaltung (Bezeichnungen nach HERZBERG¹¹) entsteht durch die beginnende Entkopplung des Bahndrehimpulses von der Figurenachse des Moleküls (HUNDs Fall d). Für das Modell des symmetrischen Kreisels bestimmten HÖNL und LONDON¹² Intensitätsformeln für HUNDs Fall a, die die Übergangswahrscheinlichkeiten und die statistischen Gewichte der Rotationsenergiestufen enthalten. HILL und VAN VLECK¹³ entwickelten Formeln für die Wellenzahlen und die Übergangswahrscheinlichkeiten in dem allgemeinen, zwischen a und b liegenden Kopplungsfall. Diese Formeln wurden schon mehrfach auf spezielle Fälle angewandt und haben sich bewährt.

⁸ K. WOHL u. G. v. ELBE, Z. phys. Chemie **B 5**, 241 [1929]; B. LEWIS u. G. v. ELBE, J. Chem. Phys. **3**, 63 [1935].

⁹ A. A. FROST u. O. OLDENBERG, Phys. Rev. **47**, 788 [1935]; O. OLDENBERG, J. Chem. Phys. **3**, 266 [1935].

¹⁰ F. HUND, Z. Phys. **36**, 657 [1926].

¹¹ G. HERZBERG, Molekülspektren und Molekülstruktur, Teil I. Zweiatomige Moleküle. Steinkopff, Dresden und Leipzig 1939.

¹² H. HÖNL u. F. LONDON, Z. Phys. **33**, 803 [1925].

III. Experimentelle Untersuchungen

Das infrarote Rotationsschwingungsspektrum des OH-Radikals wurde bisher am genauesten von HERMAN und HORNBECK¹⁴ und von DÉJARDIN, JANIN und PEYRON¹⁵ in Flammenspektren untersucht und ausgemessen. Sie untersuchten die Schwingungsübergänge (4 - 0), (5 - 1), (6 - 2) und bestimmten die Rotations- und Schwingungskonstanten, mit deren Hilfe auf die übrigen im Nachthimmelslicht beobachtbaren Banden extrapoliert werden kann. Zu denartigen Untersuchungen hat sich eine Acetylen-Sauerstoffflamme stets am besten geeignet. Bei diesen Flammen ist neben dem Infrarotspektrum auch das Elektronenschwingungsspektrum im Ultravioletten (Übergang $^2\Sigma - ^2\Pi$) zu beobachten¹⁶. Es zeigt sich, daß in vielen Flammen, besonders in der Acetylen-Sauerstoffflamme, das OH überwiegend chemisch und nicht nur thermisch angeregt wird. Da, wie schon erwähnt, die Intensitätsverteilung in den Flammen völlig verschieden von der im Nachthimmelsleuchten ist, muß man auf ganz verschiedene Anregungsmechanismen schließen.

Um das Rotationsschwingungsspektrum des OH-Radikals unter Bedingungen zu untersuchen, die denen der Atmosphäre in 70 km Höhe (etwa 0,05 Torr, 210 °K, mittlere freie Weglänge 0,2 cm)¹⁷ möglichst entsprechen, wurden Laborversuche ange stellt, die im folgenden beschrieben werden.

1. Aufnahme der Spektren

a) Der Spektrograph

Es stand ein Steinheil-Spektrograph zur Verfügung mit drei Glasperismen, einem Öffnungsverhältnis der Kollimator- und der Kameralinse von etwa 1 : 10 und einer Dispersion von 60 bis 100 Å/mm im Bereich von 7200 bis 9200 Å. Die Prismen wurden für den infraroten Spektralbereich eingestellt, da der Spektrograph in der Normalstellung für das Sichtbare konstruiert ist. Die Raumtemperatur wurde mit Heizung und Ventilator auf $\pm 0,5$ °C konstant gehalten.

b) Die Photoplatte

Als Aufnahmematerial wurden zunächst verschiedene Plattensorten mit Allocyanin sensibilisiert. Die Ergebnisse waren jedoch nicht viel besser als bei Agfa-850-

¹³ E. HILL u. J. H. VAN VLECK, Phys. Rev. **32**, 250 [1928].

¹⁴ R. C. HERMAN u. G. A. HORNBECK, Astrophys. J. **118**, 214 [1953].

¹⁵ G. DÉJARDIN, J. JANIN u. M. PEYRON, Phys. Rev. **90**, 359 [1953].

¹⁶ K. E. SCHULER u. H. P. BRODIA, J. Chem. Phys. **20**, 1383 [1952].

¹⁷ The Rocket Panel, Phys. Rev. **88**, 1027 [1952].

Rapid-Platten. Schließlich wurden die Aufnahmen mit Kodak-IRER.-Platten gemacht, die zuvor nach einem Rezept von MEINEL¹ übersensibilisiert und mit Infrarotlicht auf eine Schwärzung von etwa $S=0,2$ vorbelichtet waren. Die in dieser Weise vorbereiteten Platten sind etwa drei Tage ausreichend empfindlich. Nach der Belichtung wurden sie nach dem von der Herstellerfirma angegebenen Rezept entwickelt, unter einem Komparator ausgemessen und mit einem Zeiß-Registrierphotometer photometriert.

c) Die Vergleichsspektren

Als Wellenlängenvergleich diente das Spektrum eines Eisenbogens, als Intensitätsmaßstab das Spektrum eines Lichtbogens zwischen Homogenkohlen. Der Kohlebogen hat den großen Vorteil, daß er wie ein Grauer Strahler mit einer Farbtemperatur von etwa 4000°K strahlt¹⁸ und infolgedessen sein Intensitätsmaximum in dem interessierenden Spektralbereich liegt. Auf jede Platte wurde neben das zu untersuchende Spektrum beiderseits mittels Umlenkprisma und Spaltdoppelblende je ein Eisenspektrum und daneben das Kohlebogenspektrum aufgenommen. In Abb. 1 ist ein solches Spektrum wiedergegeben. Das Kohlebogenspektrum wurde durch einen Stufengraukeil mit 6 Stufen aufgenommen. Der Stufengraukeil mußte für den Spektralbereich durch Versuche geeicht werden. Dazu wurde das Glühspektrum einer bei konstanter Spannung brennenden Glühlampe durch jede Graustufe einzeln aufgenommen. Durch Veränderung der Spaltweite bei gleicher Belichtungszeit konnte gleiche Intensität bei allen Stufen, d. h. gleiche Schwärzung auf der Platte erzielt werden. Die so ermittelten Spaltweiten verhalten sich umgekehrt wie die durch die betreffenden Stufen hindurchgelassenen Lichtintensitäten. Die einzelnen Stufen des Glühspektrums wurden photometriert. Über den ganzen Spektralbereich verteilt wurden dann 12 bis 15 Stellen ausgewählt, für welche „Schwärzungskurven“ gezeichnet wurden, die die Abhängigkeit des Photometerausschlags von der auf den Spektrographenspalt eingefallenen Lichtintensität wiedergeben. Durch lineare Interpolation zwischen diesen Kurven konnte die relative Intensität der einzelnen Spektrallinien mit einem Fehler von etwa ± 5 bis 15% entnommen werden. Die Spektren der einzelnen Banden wurden mit ihrer relativen Intensität auf Milli-

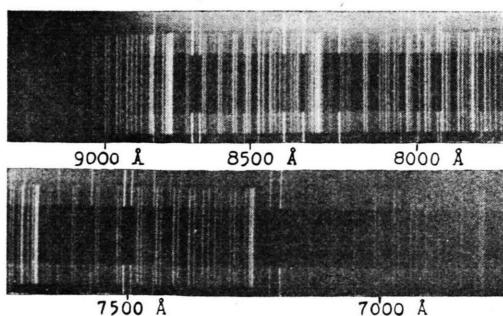


Abb. 1. Rotationsschwingungsspektrum des OH-Radikals (O_3-H -Reaktion).

¹⁸ J. EULER, Z. angew. Phys. 3, 260 [1951].

meterpapier gezeichnet. Als relatives Intensitätsmaß für die weitere rechnerische Auswertung dienten die aus den erwähnten Kurven entnommenen Intensitätskoordinaten in mm (Tab. 2).

Jede Rotationslinie ist, wie erwähnt, ein Dublett, und jede Dublettkomponente spaltet ihrerseits bei zunehmender Rotation in zwei Komponenten auf. Diese zweite Aufspaltung konnte mit dem zur Verfügung stehenden Spektrographen nicht ganz aufgelöst werden. Deshalb wurde der Spalt so weit geöffnet, daß die Intensitäten der bis zu $2,5 \text{ \AA}$ auseinander liegenden Komponenten der zweiten Aufspaltung sich in allen Fällen addierten. Gelegentliche Überlagerungen von Linien verschiedener Banden mußten in Kauf genommen werden.

Das Licht des Kohlebogens mußte zur Erzielung gleicher Belichtungszeiten geschwächt werden. Dies geschah dadurch, daß vor dem Spalt eine einseitig aufgerahnte Glasplatte gestellt wurde, die vom Kohlebogen aus ca. 30 cm Entfernung und unter 45° gegen die optische Achse des Kollimators beleuchtet wurde. Daß hierbei die Farbtemperatur gut innerhalb der Fehlergrenzen erhalten bleibt, wurde mit Vergleichsaufnahmen einer mattierten Glühlampe nachgewiesen, die einmal ohne Mattscheibe gerade vor dem Spalt, das andere Mal unter 45° mit Mattscheibe aufgestellt war. In beiden Stellungen ergab sich bei gleicher Belichtungszeit praktisch die gleiche spektrale Intensitätsverteilung. Der absolute Intensitätsunterschied wurde dabei wieder durch Veränderung der Spaltweite ausgeglichen.

2. Elektrische Anregung

In Gasentladungen kann man bekanntlich die Hälften der hohen Atmosphäre dadurch annähern, daß die zu untersuchenden Gaskomponenten einer Edelgasatmosphäre beigegeben werden. Die großen, im Labor nicht anwendbaren Schichttiefen müssen durch höhere Drucke ersetzt werden. Die dadurch wesentlich vermehrten unelastischen Stöße werden durch das Edelgas wieder vermindert. Die Edelgase, besonders Helium, nehmen infolge ihrer hohen ersten Anregungsstufen bei Stößen allenfalls Translationsenergie auf, so daß die scheinbare mittlere freie Weglänge erheblich erhöht, die Wandstöße vermindert werden, und die Lebensdauer metastabiler Zustände erhöht wird. Auf diese Weise konnte McLENNAN¹⁹ die Ausstrahlung der „grünen Nordlichtlinie“, d. h. des metastabilen ${}^1\text{S}$ -Zustandes des atomaren Sauerstoffs beobachten. Es war zu erwarten, daß die Ausstrahlung des Rotationsschwingungsspektrums des OH-Radikals unter ähnlichen Bedingungen erfolgen kann. Zunächst wurde dieser Weg versucht, um die OH-Radikale zu erzeugen und anzuregen, denn die Anregung der Elektronenschwingungsbanden gelingt, wie erwähnt, in Gasentladungen sehr leicht.

a) Ringentladungen

Ringentladungen haben den Vorteil, daß weder Metallelektroden noch deren Oxyde und Zerstäubungsprodukte die Gefäße verunreinigen und die Reaktionen

¹⁹ J. C. McLENNAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A 108, 501 [1925].

beeinflussen. Es wurde deshalb ein Kugelgefäß von 130 mm Durchmesser aus Jenaer Geräteglas mit beiderseits angeschmolzenen Ausfrierstellen (U-förmig gebogene Rohre von 20 mm Durchmesser) mit sechs Spulenwindungen umgeben (Abb. 2). Ein Hochspannungstransformator lieferte sekundär bis etwa 25 kV bei 50 Hz. Mit dieser Spannung wurden mehrere Kondensatorflaschen (Minos-Flaschen) aufgeladen. Diese in einer Kapazität von etwa 700 pF gespeicherte Ladung konnte sich 100-mal je Sekunde oszillieren über eine Funkenstrecke und die erwähnte Erregerspule entladen. Das Spektrum der Ringentladung wurde radial zwischen den Windungen der Spule hindurch aufgenommen. Der Druck wurde bei allen Versuchen mit einem Vakuskop (Leybold) vor der Pumpe auf $\pm 5\%$ genau gemessen.

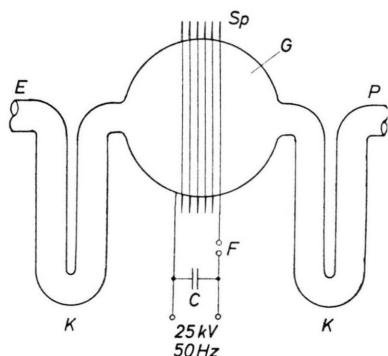


Abb. 2. Ringentladung. E Gaseintritt, K Kühlstellen, G Glas-
kolben, Sp Spule, F Funkenstrecke, C Kondensator, P zur
Pumpe.

Zur Prüfung der Reinheit des mit Chromschwefelsäure und danach mit destilliertem Wasser ausgespülten Entladungsgefäßes und als Intensitätsvergleich wurde die verbotene Sauerstofflinie bei 5577 Å in Helium unter Zugabe einer Spur Sauerstoff aufgenommen. Dies gelang erst, nachdem das Edelgas dauernd mit einer dreistufigen Quecksilberdiffusionspumpe abgesaugt und nach Reinigung durch erhitzte Calciumspäne und erhitztes Kupferoxyd wieder zugeführt wurde. Calciumspäne binden bei 200 °C alle gasförmigen Verunreinigungen außer einem bestimmten Partialdruck an Wasserstoff. Dieser Wasserstoff wurde von dem auf grobkörnigem Bimsstein fein verteilten Kupferoxyd oxydiert. Zwischen Entladungsrohr, Quecksilberdiffusionspumpe und Reinigungsanlage war je eine Kühlzelle vorgesehen, die das Entladungsgefäß vor Quecksilberdampf und Wasserdampf schützte. Die beiden an das Entladungsgefäß angeschmolzenen Kühlzellen dienten zur Zugabe von Wasserdampf, und zwar wurde vor dem Versuch etwas Wasser in die erste Zelle destilliert und während der Entladung durch das Entladungsgefäß in die zweite Zelle umdestilliert. Bei kaltem

Kupferoxydrohr sammelte sich ein bestimmter Wasserstoffpartialdruck an, so daß außer dem Druck der Edelgassatmosphäre auch die Partialdrücke des Wasserstoffs, des Sauerstoffs und des Wasserdamps verändert werden konnten. In den erhaltenen Infrarotspektren zeigte sich neben den Linien des atomaren Sauerstoffs und Wasserstoffs das Bandenspektrum des H₂ (vgl. RICHARDSON²⁰) und meist auch des H₂O. Linien des OH wurden im Infraroten nicht gefunden. Ihre Intensität war jedenfalls im Gegensatz zum Nachthimmelspektrum viel geringer als diejenige der Sauerstofflinie in 5577 Å, welche schon nach einer Belichtungszeit von 5 Minuten eine genügende Schwärzung der Platte ergab.

b) Entladungen mit Elektroden

Um höhere Stromdichten zu erzielen, wurde ein 400 mm langes Entladungsrohr mit 10 mm lichter Weite an der Stelle der erwähnten Entladungskugel eingesetzt. An jedem Ende war wieder ein Ausfriergefäß, dazu dann ein Quarz- bzw. ein Glasfenster zur Längsbeobachtung und je ein Elektrodengefäß mit Nickelelektroden an den Enden angeschmolzen. An die Elektroden wurde entweder direkt die Spannung des Hochspannungstransformators gelegt, oder es wurden mit Kondensator, Gleichrichterröhre und Widerstand Kippentladungen erzeugt. Durch das Quarzfenster wurde gleichzeitig mit einem Quarzspektrographen das Ultraviolettspektrum beobachtet. Nach Untersuchungen von DOUSMANIS, SANDERS jr. und TOWNES²¹ mußte bei der höheren Stromdichte eine ausreichende OH-Konzentration erreicht werden. Die Spektren zeigten aber auch bei den stromstarken Kippentladungen keine Anregung der höheren Schwingungsstufen der OH-Radikale im Grundzustand an. Auch im ultravioletten Spektrum wurden keine wesentlichen Veränderungen der Intensitätsverteilung der OH-Elektronenschwingungsbanden beobachtet außer der bekannten anomalen Rotationsenergieverteilung. Die elektronische Anregung der Rotationsschwingungsbanden gelingt also nicht. Es muß ein ganz anderer Anregungsmechanismus im Luftleuchten ablaufen.

3. Anregung durch Chemilumineszenz

a) Versuche mit O + H

Nachdem sich nun die elektrische Anregung der infraroten Rotationsschwingungsbanden des OH-Radikals als unmöglich erwies, wurde die Anregung in der Reaktionszone einer chemischen Umsetzung herangezogen.

In einem langen Entladungsrohr nach Wood²² bildet sich bei Wasserstofffüllung bis zu etwa 95% atomarer Wasserstoff²³. Saugt man diesen von der Rohrmitte, also möglichst weit von den Metallelektroden entfernt, ab, so erhält man einen Gasstrom mit teilweise dissoziiertem Wasserstoff. Es ist dabei sorgfältig auf Rein-

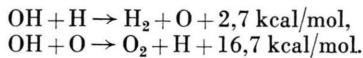
²⁰ O. W. RICHARDSON, Molecular Hydrogen and its Spectrum, New Haven, Yale University Press, London 1934.

²¹ G. C. DOUSMANIS, T. M. SANDERS jr. u. C. H. TOWNES, Phys. Rev. **100**, 1735 [1955].

²² R. W. WOOD, Phil. Mag. **42**, 729 [1921].

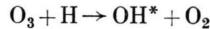
²³ W. H. RODEBUSH, C. R. KEIZER, F. S. MCKEE u. J. V. QUAGLIANO, J. Amer. Chem. Soc. **69**, 538 [1947].

heit der Glaswände und des Gases zu achten. Einige Prozent Wasserdampf oder Sauerstoff vermindern die katalytische Wirkung restlicher Verunreinigungen. Füllt man das Entladungsrohr mit Sauerstoff, so erhält man in gleicher Weise einen Gasstrom mit teilweise dissoziiertem Sauerstoff, den man sogar bequem an dem intensiv grünen Nachleuchten verfolgen kann. Ozon enthält dieser Strom fast nicht, aber es kann sich leicht an einer gekühlten Wand bilden. Es wurde nun versucht, eine Reaktion dieser beiden Gasgemische miteinander spektral zu untersuchen. Dazu wurden zwei Woodsche Entladungsrohre, eines für Wasserstoff, das andere für Sauerstoff, derart durch Zusammenschmelzen miteinander verbunden, daß das Sauerstoffgemisch durch ein enges Glaskrüppchen mitten in den Wasserstoffstrom einströmen konnte. Die gesamte Glasapparatur wurde wieder vor dem Versuch mit Chromschwefelsäure gespült und mit destilliertem Wasser nachgespült. Die Beobachtung erfolgte in dem 20 mm weiten Rohr, in dem die Reaktion stattfand, und zwar in Längsrichtung. Das Spektrum zeigte selbst nach mehrstündiger Belichtung keine OH-Banden, sondern nur Linien des Wasserstoffs und des Sauerstoffs von den Entladungsrohren. Es ist möglich, daß die OH-Radikale in diesem Fall vor der Ausstrahlung mit dem atomaren Wasserstoff oder Sauerstoff reagieren:

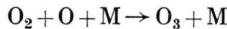


b) Versuche mit $\text{O}_3 + \text{H}$

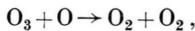
Die Reaktion



kann in Gasentladungen nur in sehr geringem Maß stattfinden, weil sich im stationären Zustand nur wenig Ozon durch



bildet, und das Ozon durch die Entladung selbst, wahrscheinlich durch die Reaktion



wieder vernichtet wird. Man muß also die Reaktionspartner einzeln erzeugen und in geeigneter Weise zusammenbringen. Mit der oben beschriebenen Apparatur konnte zwar durch Kühlung eines Teils des Sauerstoff-Entladungsrohrs Ozon erzeugt werden, aber die Ozonkonzentration reichte nicht aus. Während der Durchführung dieser Versuche erschien eine Arbeit von McKinley jr., Garvin und Boudart²⁴, welche mit demselben Prozeß die hohen Schwingungsenergiestufen bis $v=9$ anregten. Die Arbeit wurde deshalb hauptsächlich in der Richtung weitergeführt, die Intensitätsverhältnisse quantitativ zu klären.

Gemäß einer Anregung von Herrn Dr. Paetzold wurde zur Darstellung des Ozons ein Siemens-Ozonisator gebaut. Der Sauerstoff wurde einer Stahl-

flasche entnommen und mit Calciumchlorid und konzentrierter Schwefelsäure getrocknet. Aus dem Ozonisator kam dann ein Gemisch von etwa 93% O_2 und 7% O_3 . Dieses Gemisch wurde durch eine Kühlzelle geleitet, in der das Ozon kondensierte (Abb. 3). Das Zuleitungsrohr der Kühlzelle ist gewendet und wird von dem entgegenströmenden Sauerstoff gekühlt. Dadurch wird, wie Versuche zeigten, das Kondensieren des Ozons wesentlich erleichtert und beschleunigt. Der abströmende Sauerstoff wurde nicht wieder durch den Ozonisator geleitet, weil keine geeignete Pumpe zur Verfügung stand. Der Sauerstoff mußte vielmehr von schädlichen Ozonresten befreit werden. Das geschah anfangs durch ein mit Natronkalk gefülltes Rohr. Natronkalk ist ein ozonvernichtender Katalysator. Bei ungenügender Kühlung der Zelle und abgestelltem Sauerstoffstrom gelangte einmal Ozon in hoher Konzentration in das Natronkalkgefäß, wo eine heftige Explosion ausgelöst wurde. Der vorhandene Vorrat von etwa 1 bis 2 cm³ flüssigem Ozon reichte zur fast völligen Zerstörung der Apparatur.

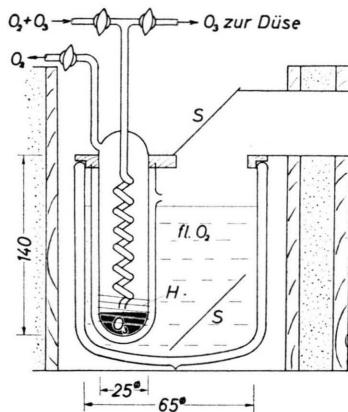


Abb. 3. Kondensationsgefäß für Ozon. H Heizung, S Spiegel.

Später wurde der abströmende Sauerstoff einfach durch eine wässrige Jodkaliumlösung geleitet, die ihn noch besser von Ozon befreit. Zur Verbindung des Ozonisators mit der Kondensationszelle wurde ein Schlauch aus Polyvinylchlorid verwendet, weil Gummischläuche durch Ozon in wenigen Sekunden rissig werden. Glashähne und Glasschliffe, die mit Ozon in Berührung kommen, wurden mit Silikonfett gefettet. Das Silikonfett wird zwar auch langsam von Ozon angegriffen, wird spröde und hart und muß öfter erneuert werden, aber es gibt dabei keine störenden Gase und Dämpfe ab.

Nach jeweils vier Stunden waren einige cm³ flüssiges Ozon kondensiert. Dann wurde die Sauerstoffzu- und -abfuhr abgesperrt, und der Sauerstoff, der im Ozon gelöst war, abgepumpt, bis nach etwa einer Stunde ein Druck von 10^{-3} Torr erreicht war. Um die Kondensationszelle war eine kleine Heizwicklung gelegt mit einer stetig regulierbaren Leistung bis 10 Watt. Anfangs war das Wegheizen des zum Kondensieren des Ozons nötigen flüssigen Sauerstoffs sehr zeitraubend. Die Kondensationszelle wurde deshalb mit einem unten

²⁴ J. D. McKinley jr., D. Garvin u. M. J. Boudart, J. Chem. Phys. **23**, 784 [1955]; D. Garvin u. J. D. McKinley jr., J. Chem. Phys. **24**, 1256 [1956].

zugeschmolzenen Glasrohr umgeben. In den dadurch entstehenden engen Zwischenraum konnte die Kühlflüssigkeit nur bei hohem Spiegel durch ein kleines, seitliches Loch einfließen. Sollte dann mit der Heizung ein geeigneter Dampfdruck des Ozons eingestellt werden, brauchte nur die kleine, im Zwischenraum befindliche Sauerstoffmenge verdampft zu werden. Die Anordnung hatte dazu noch den Vorteil, daß durch den höheren Stand der Kühlflüssigkeit die Temperatur gleichmäßiger blieb, und die Heizung nicht so oft nachgestellt zu werden brauchte.

Die auf diese Weise hergestellte Menge hochkonzentrierten Ozons reichte für eine Belichtung von etwa 1 bis 1,5 Stunden, so daß in drei Tagen eine Platte 5 bis 8 Stunden belichtet werden konnte. Sicherheitsshalber war das Kondensationsgefäß mit seiner Kühlung in einen doppelwandigen, sandgefüllten und oben offenen Splitterschutz eingebaut. Seitlich befand sich nur eine Öffnung zum Einfüllen des zur Kühlung dienenden flüssigen Sauerstoffs. Ein kleines Beleuchtungslämpchen und zwei Spiegel ermöglichten die Beobachtung des Sauerstoff- und des Ozonspiegels durch dieselbe Öffnung.

Das verdampfende Ozon wurde direkt durch ein dünnes Glasrohr und eine Glasdüse von 0,2 mm Weite in einen Strom von teilweise dissoziiertem Wasserstoff geleitet (Abb. 4). Der Wasserstoff strömte aus einer Stahlflasche durch eine mit Wasser gefüllte Waschflasche bei 20 °C und Atmosphärendruck. Dann gelangte er durch ein Nadelventil in ein etwa 2 m langes Woodsches Entladungsrohr. Durch Kapillaren von 2 mm Durchmesser wurde der Wasserstoff bei beiden Aluminiumelektroden zugeführt und in der Mitte des Entladungsrohres abgesaugt. Die Elektroden waren in den nach unten hängenden Enden des Rohres angebracht, um eine Verunreinigung des Rohres durch Aluminiumoxyd und dergl. möglichst zu vermeiden. Die Zuführungskapillare, das Entladungsrohr und das anschließende Rohr, in das die Ozondüse mit einem Schliff eingesetzt war, bestand aus Jenaer Gerätglas G 20 und war ohne Schliff zu einem Stück zusammengeschmolzen.

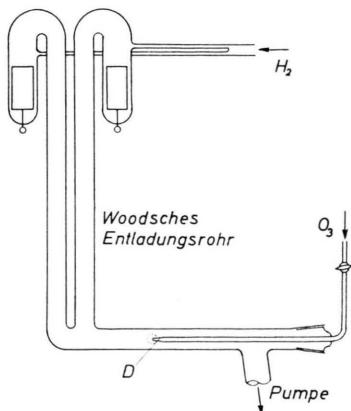


Abb. 4. Anordnung der Düse D im Wasserstoffstrom (Leuchtbereich gestrichelt). Beobachtung bei D senkrecht zur Zeichenebene.

Das Woodsche Entladungsrohr und das anschließende Reaktionsrohr hatten eine lichte Weite von 28 mm. Die Düsen spitze war etwa 12 cm von dem Entladungsrohr entfernt. Eine Veränderung der Richtung der Düsen spitze bezüglich des Wasserstoffstromes hatte keinen Einfluß auf die Gestalt der schwach gelblich leuchtenden, kugelförmigen Reaktionszone. Sie ist allein durch die Diffusion bestimmt.

Die Pumpe, anfangs eine dreistufige Quecksilberdiffusionspumpe mit einer rotierenden Leybold-Pumpe D 2 als Vorpumpe, mußte vor dem Ozon geschützt werden, weil sonst Spuren von Ozon das Quecksilber, Metallteile und besonders Gummischläuche in kurzer Zeit angreifen, so daß die Pumpleistung schnell nachläßt. — Der Schutz wurde anfangs mit einem weiten Rohrstück ausgeführt, in dem auf Glaswolle Natronkalk fein verteilt war. Diese Anordnung und auch die später eingebaute, ozonvernichtende Entladungsstrecke wirkte indes nicht vollkommen. Weitaußer die besten Aufnahmen wurden ohne Diffusionspumpe, nur mit einer rotierenden Leybold-Pumpe D 5 erzielt, weil diese in dem betreffenden Druckbereich von 0,1 bis 3 Torr die größte Saugleistung ergibt. Es zeigte sich dabei, daß die Intensität des OH-Leuchttens sehr stark mit der Saugleistung zunimmt.

Der Durchmesser der Reaktionszone konnte durch das Verhältnis der Ströme des atomaren Wasserstoffes und des Ozons verändert werden. Er wurde stets auf (5 ± 1) mm eingestellt. Beimischung von Luft, Sauerstoff, Stickstoff, Wasserstoff und Helium änderten fast nichts an der Gestalt und Intensität des OH-Leuchttens, solange im Woodschen Entladungsrohr noch ausreichend atomarer Wasserstoff erzeugt wurde. Das Leuchten verschwand jedoch sofort, wenn an zwei Stanniolbeläge, die in einigen cm Abstand an der Ozonzuführungsleitung angebracht waren, eine Wechselspannung von einigen kV angelegt wurde, so daß eine schwache Entladung im zuströmenden Ozon zu erkennen war. Das Ozon wurde durch die Entladung zum großen Teil zerstört.

Ozon reagiert auch sehr leicht mit atomarem Sauerstoff. Das zeigte sich, wenn statt Wasserstoff Sauerstoff in das Woodsche Entladungsrohr eingeleitet wurde. Das intensive, grüne Nachleuchten des angeregten O_2 verschwand bei mäßiger Ozonzufuhr in einem kleinen Bereich um die Reaktionsdüse.

Die Veränderung des Drucks ist beschränkt auf den Bereich, in dem noch atomarer Wasserstoff aus dem Entladungsrohr kommt: 0,2 bis 2,0 Torr, bei Heliumbeimischung auch noch einige Torr höher, weil wegen des Verlaufs der Anregungsfunktionen von Helium und Wasserstoff der letztere die Entladung übernimmt. Bei zwei Aufnahmen wurde laufend zum Wasserstoff Helium zugesetzt, um die Verhältnisse der hohen Atmosphäre etwas anzunähern. Ein Kreislauf mit Calciumreinigung und damit die Anwendung höherer Heliumpartialdrucke war leider nicht möglich, weil keine geeignete Pumpe zur Verfügung stand.

Mit der beschriebenen Anordnung konnten keine Aufnahmen mit einem stöchiometrischen Gemisch von Ozon und atomarem Wasserstoff gemacht werden, weil

dabei zuviel Ozon in die Pumpe gekommen und die Reaktionszone zu groß und zu blaß geworden wäre. Der Überschuß an atomarem Wasserstoff kann mit den OH-Radikalen reagieren und so die Ausstrahlung insbesondere der sekundären Schwingungsübergänge schwächen. Deshalb wurde für eine Aufnahme die Spitze der Reaktionsdüse in ein dünnwandiges, 70 mm langes Röhrchen mit 10 mm Durchmesser 11 mm weit hineingestellt (Abb. 5). Der Spektrograph wurde dann derart an einer Rohrbiegung aufgestellt, daß das in Längsrichtung aus dem Röhrchen austretende Licht durch die Glaswand hindurch aufgenommen wurde.

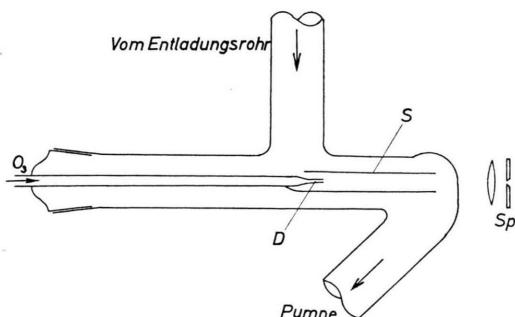


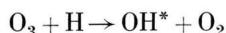
Abb. 5. Ozondüse mit Schutzrohr S, D Düse, Sp Spalt.

Bei abgesperrter Ozonzufuhr leuchteten die Glaswände etwas grünlich von dem sich vereinigenden Wasserstoff. Bei ganz geringer Ozonzufuhr — Luft hatte dieselbe Wirkung — wurde das grünliche Leuchten im Düsenbereich stärker, dahinter, d. h. nach der Pumpe zu, schwächer. Bei etwas stärkerer Ozonzufuhr verschwand die grünliche Glasfluoreszenz im Düsenbereich zuerst. Der Ozonstrom konnte schließlich gerade so eingestellt werden, daß das Reaktionsleuchten das Röhrchen ziemlich gleichmäßig erfüllte. Die OH-Radikale waren auf diese Weise einigermaßen vor dem Überschuß an atomarem Wasserstoff geschützt.

IV. Ergebnisse

1. Auswertung der Spektren

Bei der Reaktion



wurde außer den bereits bekannten und sowohl im Laborversuch als auch im Luftpfeuchten gefundenen Rotationsschwingungsbanden (6—1), (7—2), (8—3), (9—4), (4—0), (5—1), (6—2), (7—3), (8—4) noch die Bande (10—5) identifiziert. Sie wird, wie man aus den Konstanten von HERMAN und HORNBECK¹⁴ berechnen kann, stark von den Linien der (6—2)-Bande verdeckt. Es wurden die in Tab. 1 zusammengestellten Wellenlängen und Wellenzahlen ermittelt.

Linie	λ_{Luft} Å	ν_{vak} cm ⁻¹	Linie	λ_{Luft} Å	ν_{vak} cm ⁻¹
(7—2)-Bande					
R-Kopf	6826	14644	P ₁ (6)	7010	14262
Q (1)	6864	14565	P ₂ (7)	7040	14201
P ₂ (2)	6890	14510	P ₁ (7)	7048	14185
P ₁ (2)	6902	14485	P ₂ (8)	7080	14121
P ₂ (3)	6911	14466	P ₁ (8)	7086	14109
P ₁ (3)	6923	14441	P ₂ (9)	7125	14031
P ₂ (4)	6940	14405	P ₁ (9)	7133	14016
P ₁ (4)	6949	14387	P ₂ (10)	7175	13934
P ₂ (5)	6970	14343	P ₁ (10)	7181	13922
P ₁ (5)	6980	14323	P ₂ (11)	7229	13830
P ₂ (6)	7003	14276	P ₁ (11)	7235	13818
(8—3)-Bande					
R-Kopf	7240	13809	P ₁ (6)	7437	13443
Q (1)	7277	13738	P ₂ (7)	7470	13383
P ₂ (2)	7303	13689	P ₁ (7)	7479	13367
P ₁ (2)	7316	13665	P ₂ (8)	7517	13300
P ₂ (3)	7328	13643	P ₁ (8)	7526	13284
P ₁ (3)	7340	13620	P ₂ (9)	7568	13210
P ₂ (4)	7360	13583	P ₁ (9)	7574	13200
P ₁ (4)	7368	13569	P ₂ (10)	7622	13117
P ₂ (5)	7391	13526	P ₁ (10)	7630	13103
P ₁ (5)	7401	13508	P ₂ (11)	7684	13011
P ₂ (6)	7429	13457	P ₁ (11)	7687	13006
(9—4)-Bande					
R-Kopf	7713	12962	P ₁ (6)	7931	12605
Q (1)	7751	12898	P ₂ (7)	7968	12547
P ₂ (2)	7780	12850	P ₁ (7)	7978	12531
P ₁ (2)	7796	12824	P ₂ (8)	8021	12464
P ₂ (3)	7810	12801	P ₁ (8)	8029	12452
P ₁ (3)	7822	12781	P ₂ (9)	8078	12376
P ₂ (4)	7842	12749	P ₁ (9)	8086	12364
P ₁ (4)	7854	12729	P ₂ (10)	8141	12280
P ₂ (5)	7880	12687	P ₁ (10)	8148	12270
P ₁ (5)	7890	12671	P ₂ (11)	8207	12182
P ₂ (6)	7920	12623	P ₁ (11)	8215	12170
(10—5)-Bande					
R-Kopf	8276	12080	P ₂ (6)	8505	11755
Q (1)	8324	12010	P ₁ (6)	8518	11737
Q (2)	8328	12004	P ₂ (7)	8561	11678
P ₂ (3)	8378	11933	P ₁ (7)	8474	11660
P ₁ (3)	8393	11912	P ₂ (8)	8624	11593
P ₂ (4)	8416	11879	P ₁ (8)	8634	11579
P ₁ (4)	8430	11859	P ₂ (9)	8688	11507
P ₂ (5)	8456	11823	P ₁ (9)	8699	11493
P ₁ (5)	8470	11803	P ₂ (10)	8744	11434
(7—3)-Bande					
R-Kopf	8759	11414	P ₂ (5)	8991	11119
Q (1)	8828	11325	P ₁ (5)	9005	11102
P ₂ (2)	8869	11272	P ₂ (6)	9051	11046
P ₁ (2)	8887	11249	P ₁ (6)	9060	11035
P ₂ (3)	8906	11225	P ₂ (7)	9107	10978
P ₁ (3)	8922	11205	P ₁ (7)	9121	10961
P ₂ (4)	8946	11175	P ₂ (8)	9178	10893
P ₁ (4)	8960	11158	P ₁ (8)	9190	10879

Tab. 1.

Banden	6-1	7-2	8-3	9-4	10-5	4-0	5-1	6-2	7-3
P ₂ (2)	—	6,5	13,0	15,5	—	3,0	7,5	12,5	22,0
P ₁ (2)	—	10,0	23,0	19,5	—	—	—	17,0	28,0
P ₂ (3)	—	11,0	22,0	17,0	8,0	5,0	—	16,0	33,0
P ₁ (3)	—	16,0	31,0	29,0	12,0	9,0	17,0	22,5	43,0
P ₂ (4)	—	14,0	24,0	20,5	9,0	5,0	13,5	19,0	35,0
P ₁ (4)	—	18,0	33,0	—	14,0	—	—	26,0	47,0
P ₂ (5)	—	14,0	25,0	25,0	—	6,0	13,0	18,0	38,0
P ₁ (5)	7,5	16,0	32,0	30,0	—	9,0	18,0	25,0	47,0
P ₂ (6)	6,0	10,0	23,0	—	—	6,5	12,0	18,0	—
P ₁ (6)	7,0	16,0	31,0	28,0	10,0	7,0	15,0	23,0	—
P ₂ (7)	9,0	9,5	—	20,0	—	—	—	16,0	—
P ₁ (7)	9,0	15,0	28,0	26,0	8,5	6,0	—	20,0	—
P ₂ (8)	8,0	9,0	16,0	14,0	6,5	—	8,0	14,0	—
P ₁ (8)	8,0	11,5	—	—	8,0	4,0	10,0	16,0	—
P ₂ (9)	3,0	8,0	—	10,5	6,0	—	5,5	11,0	—
P ₁ (9)	3,0	9,5	19,0	14,0	7,0	3,0	7,0	13,0	—
P ₂ (10)	2,5	7,0	11,0	—	5,0	—	—	—	—
P ₁ (10)	2,5	7,0	—	—	—	—	—	—	—
P ₂ (11)	—	6,0	8,0	5,5	—	—	—	—	—
P ₁ (11)	—	—	10,5	6,0	—	—	—	—	—

Tab. 2. Intensität der Rotationsschwingungslinien bei $p=2$ Torr mit 60% H₂.

Die Wellenlängen sind auf $\pm 2 \text{ \AA}$ genau bestimmt worden. Wegen der Wellenlängen der anderen Linien vgl. die Angaben von HERMAN und HORNBECK¹⁴, die an Genauigkeit die eigenen Messungen übertreffen, da höhere Dispersion benutzt wurde.

Mit den von HERMAN und HORNBECK¹⁴ bestimmten Konstanten ergibt sich der Schwingungsterm

$$G(10) = 12\,030 \pm 5 \text{ cm}^{-1}.$$

Die Intensitäten der einzelnen Spektrallinien wurden in der beschriebenen Weise durch Vergleich mit dem Kohlebogenspektrum ermittelt. Als Beispiel ist in Tab. 2 das mit $p=2$ Torr (wovon 60% H₂-Zusatz) aufgenommene Spektrum wiedergegeben. Die Gesamtintensitäten der einzelnen Banden sind in Tab. 3 in relativem Maß angegeben, bezogen auf das Intensitätsmittel aus allen Banden.

Auffallend ist die Abhängigkeit der Intensität der (10-5)-Bande vom Druck, und zwar unabhängig von den Beimengungen oder der Anwesenheit des Schutzrohrs, wenn nur der Durchmesser der Reaktionszone gleich bleibt.

Es ergibt sich eine Intensitätsverteilung, die [abgesehen von der (10-5)-Bande] derjenigen des Luftleuchtens nach MEINEL nahekommt und sich wesentlich von derjenigen des Flammenspektrums im Infraroten oder gar im Ultravioletten und des Entladungsspektrums unterscheidet. Das Schwingungsniveau $v=9$ wird sehr intensiv, $v=10$ viel schwächer und die höheren praktisch überhaupt nicht angeregt. Die Intensität der von niedrigen Schwingungsniveaus ausgehenden Banden ist relativ etwas höher als im Nachthimmelleuchten. Die (8-3)-Bande hat im Gegensatz zu MEINELS Spektrum fast gleiche Intensität wie die (9-4)-Bande.

O ₃ + H + ...	p Torr	(6-1)	(7-2)	(8-3)	(9-4)	(10-5)	(4-0)	(5-1)	(6-2)	(7-3)
1. —	0,3...0,5	—	—	9?	26?	8?	7?	8?	27?	15?
2. —	1,2	—	11	23	24	3	2	7	13	17
3. Luft (50%)	1,2	—	7	15	17	2	3	8	14	34
4. He (50%)	1,4	—	8	17	16	4	4	8	13	30
5. He (80%)	2,2	—	10	19	16	5	4	10	10	27
6. H ₂ (60%)	1,8...2,0	4	8	17	15	6	4	9	12	25
7. Schutzrohr*	0,8...1,0	—	9	14	21	2	6	20	20	8?
MEINEL (Nachthimmel)	10 ⁻²	—	1	5	12	0	3	16	27	35

* Vgl. Abb. 5.

Tab. 3. Gesamtintensität der einzelnen Schwingungsbanden bei verschiedenen Zusätzen.

K	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
q_{11}^2	0,54	1,84	3,00	4,10	5,18	6,23	7,26	8,30	9,31	10,32	11,32
q_{22}^2	2,10	3,42	4,30	5,33	6,36	7,38	8,39	9,40	10,40	11,40	

Tab. 4. Berechnete relative Übergangswahrscheinlichkeiten.

2. Rotations- und Dublettemperaturen

In bekannter Weise kann aus der Energieverteilung auf die einzelnen Rotationslinien eine Temperatur bestimmt werden. MEINEL¹ bestimmte für die im Luftleuchten gefundenen Banden ebenfalls die aus dem Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten sich ergebenden Temperaturen. Er verwendete für die Bestimmung der Rotationstemperaturen die Übergangswahrscheinlichkeiten des symmetrischen Kreisels gemäß einer Formel von HÖNL und LONDON¹², also entsprechend HUNDS Kopplungsfall a, und für die Energiedifferenz der Dublettkomponenten ${}^2\Pi_{3/2}$ und ${}^2\Pi_{1/2}$ den konstanten Wert 138 cm^{-1} . Auf diese Weise erhielt er eine Rotationstemperatur von $260 \pm 5 \text{ }^\circ\text{K}$ und eine Dublette-temperatur von $172 \pm 10 \text{ }^\circ\text{K}$.

Nach der Theorie von HILL und VAN VLECK¹³ können die Übergangswahrscheinlichkeiten bis auf einen

Faktor, der nur von den Elektronen- und Schwingungsquantenzahlen abhängt, für jede Kopplung zwischen Fall a und Fall b bestimmt werden. Nach dieser Theorie wurden in längerer Rechnung²⁵ relative Übergangswahrscheinlichkeiten gefunden, wobei der oben erwähnte Faktor weggelassen wurde (Tab. 4). Dabei ist für die beiden Dublettkomponenten

$K = K_1' + 1 = J' + 1/2$ bzw. $K = K_2' + 1 = J' + 3/2$. Diese Intensitätsfaktoren gehen ein in die Intensitätsformeln

$$I_1 = \text{const} \cdot q_{22}^2 (K', K'') \cdot \exp \left\{ -\frac{F_1(K')}{k T} \right\}, \quad (1)$$

$$I_2 = \text{const} \cdot q_{11}^2 (K', K'') \cdot \exp \left\{ -\frac{F_2(K')}{k T} \right\}, \quad (2)$$

wobei $F(K')$ die Energie des jeweilig oberen Rotationsterms ist. Dabei ist (nach¹³)

$$F_1(K') = B_v [(K' + 1)^2 - 1 - \frac{1}{2} \sqrt{4(K' + 1)^2 + Y_v(Y_v - 4)}] - D_v K'^2 (K' + 1)^2, \quad (3)$$

$$F_2(K') = B_v [K'^2 - 1 + \frac{1}{2} \sqrt{4K'^2 + Y_v(Y_v - 4)}] - D_v K'^2 (K' + 1)^2 \quad (4)$$

mit $Y_v = A/B_v$; (5)

A ist die Kopplungskonstante, B_v die Rotationskonstante, die nur wenig von v abhängt.

Diese Größen wurden mit den Konstanten von HERMAN und HORNBECK¹⁴ für $v = 4$ bis 10 und $K'' = 2$ bis 11 berechnet. Aus der Intensitätsformel ergibt sich:

$$\ln I = \text{const} + \ln q^2 - \frac{F}{k} \cdot \frac{1}{T_{\text{rot}}}. \quad (6)$$

Verwendet man dekadische Logarithmen und trägt man $\log I(K) - \log q^2(K)$ als Funktion von dem zugehörigen $(F \log e)/k = 0,624 \cdot F(K)$ auf, so ergibt sich aus der Steigung der Kurve die Rotationstemperatur T_{rot} . Dieses wurde sowohl für die Intensi-

$\text{O}_3 + \text{H} + \dots$	p Torr	T_{rot} ${}^\circ\text{K}$	T_{dubl} ${}^\circ\text{K}$	$\frac{T_{\text{rot}}}{T_{\text{dubl}}}$	$\frac{I_{10}}{I_9}$
1. —	0,3...0,5	(700 ± 100)	400 ± 20	1,7	0,38
2. —	1,2	800 ± 100	420 ± 20	1,9	0,13
3. Luft (50%)	1,2	690 ± 15	490 ± 10	1,4	0,12
4. He (50%)	1,4	710 ± 15	520 ± 10	1,4	0,25
5. He (80%)	2,2	700 ± 15	500 ± 10	1,4	0,31
6. H_2 (60%)	1,8...2,0	670 ± 15	460 ± 10	1,5	0,40
7. Schutzrohr	0,8...1,0	700 ± 15	490 ± 10	1,4	0,10
MEINEL (Nachthimmel)	10^{-2}	200	120	1,7	0,00

Tab. 5. Rotations- und Dublett-Temperaturen.

²⁵ Die Formeln dafür sind in der ungekürzten Dissertation des Verf. (T. H. München 1957) enthalten.

tätsangaben von MEINEL¹ als auch für die aus den eigenen Spektren gewonnenen Intensitätswerte durchgeführt. In Abb. 6 sind diese Kurven für einige Bandenzweige dargestellt. Bei der Bestimmung der Rotationstemperaturen war im Gegensatz zum Luftleuchten fast regelmäßig die Intensität der untersten ein bis zwei Rotationslinien größer, als es der aus den übrigen Linien bestimmten Rotations temperatur entspricht.

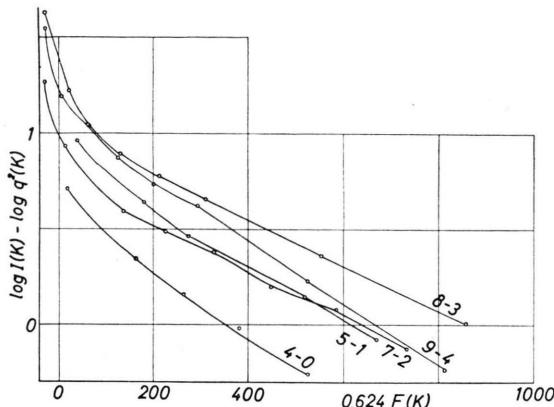


Abb. 6. Bestimmung der Rotationstemperatur.

Für die hohe Atmosphäre ergibt sich aus den Intensitätsangaben von MEINEL unter Berücksichtigung der genaueren theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten eine Temperatur von 200 °K (statt 260 °K).

Bildet man das Verhältnis der Intensitäten zweier Dublettkomponenten mit gleichem K' und K'' und logarithmiert man, so erhält man

$$\begin{aligned} (\log I_1 - \log I_2 + \log q_{11}^2 - \log q_{22}^2) T_{\text{dubl}} & \quad (7) \\ & = (F_2 - F_1) 0,624. \end{aligned}$$

Daraus wurde die sog. Dubletttemperatur berechnet, und zwar wieder für das Luftleuchten und die Ozon-Wasserstoff-Reaktion. Die gefundenen Temperaturen sind in der Tab. 5 aufgeführt. Die letzte Spalte gibt ein Maß der Anregung von $v = 10$.

Innerhalb der Fehlergrenzen hängen die Temperaturen nicht systematisch vom Druck ab. Auch die nicht sehr große Zugabe von Helium hatte keinen wesentlichen Einfluß auf die bestimmten Temperaturen. Bei höherem Druck ist $v = 10$ stärker angeregt. Insbesondere bewirkte die Zugabe von Luft höchstens eine geringe Schwächung der (10-5)-Bande.

Die Rotations- und Dublettemperaturen in den einzelnen Banden schwankten unsystematisch um einen Mittelwert.

Das Schutzrohr bewirkte eine 1,5- bis 2-fache auf die Ozonmenge bezogene Quantenausbeute. Wegen des starken Einflusses der Saugleistung der Pumpe konnten keine genaueren Ausbeutebestimmungen durchgeführt werden.

V. Diskussion der Ergebnisse

1. Hypothesen zur Entstehung des OH-Luftleuchtens

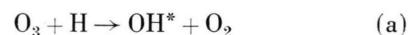
Zunächst einige Daten, die auf spektroskopischen oder thermochemischen Beobachtungen beruhen: Im $^2\Pi$ -Grundzustand hat das OH-Radikal im Schwingungszustand v folgende Energiebeträge (berechnet nach¹⁴):

v	eV	v	eV	v	eV
1	0,44	6	2,35	11	3,74
2	0,87	7	2,67	12	3,92
3	1,27	8	2,97	13	4,10
4	1,65	9	3,25	14	4,25
5	2,01	10	3,51		

Tab. 6.

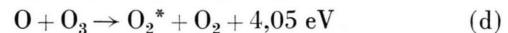
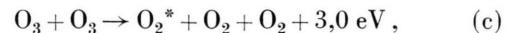
Das erste angeregte $^2\Sigma$ -Elektronenniveau liegt 4,04 eV über dem Grundniveau.

BATES und NICOLET²⁶ sowie BATES und MOISEIWITSCH²⁷ schlossen aus theoretischen Überlegungen und Abschätzungen, daß die Energie der infraroten OH-Rotationsschwingungsbanden im Luftleuchten aus der Reaktion



stammt, bei der 3,4 eV frei werden, so daß gerade noch das Niveau $^2\Pi$, $v = 9$ angeregt werden kann.

KRASSOWSKI² wies darauf hin, daß bei verschiedenen Reaktionen, z. B.

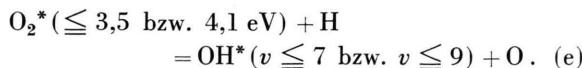


die tagsüber absorbierte und in Form von dissoziertem Sauerstoff gespeicherte Sonnenenergie in angeregte Sauerstoffmoleküle übergehen kann. Diese sind, soweit sie mehr als 3,5 bzw. 4,1 eV mitbringen, gegen N_2 bzw. O_2 instabil, da sie mit diesen leicht zu N_2O bzw. O_3 reagieren. Erst wenn diese

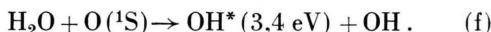
²⁶ D. R. BATES u. M. NICOLET, C. R. Acad. Sci., Paris **230**, 1943 [1950].

²⁷ D. R. BATES u. B. L. MOISEIWITSCH, J. Atmos. Terr. Phys. **8**, 305 [1956].

raschen Reaktionen abgelaufen sind, kommen Reaktionen des sich anreichernden O_2^* mit Komponenten der Atmosphäre zur Geltung, die in geringerer Konzentration vorhanden sind, wie z. B. mit atomarem Wasserstoff:



Eine weitere mögliche Reaktion, die zu OH-Radikalen mit $^2\Pi$, $v=9$ führt, ist diejenige von Wasserdampf mit atomarem Sauerstoff, der im metastabilen 1S -Zustand vorhanden ist. Von den 4,17 eV Anregungsenergie des Sauerstoffs, die in einem anderen Prozeß als die bekannte verbotene grüne Linie bei 5577 Å ausgestrahlt werden, bleiben gerade 3,4 eV Anregungsenergie übrig:



Die Reaktion



liefert eine Energie, die ausreicht, um den $^2\Sigma$ -Zustand anzuregen, so daß im Ultravioletten die Elektronenschwingungsbanden gut zu beobachten sein müßten, es sei denn, daß der dritte Stoßpartner gerade bevorzugt 0,53 bis 0,79 eV aufnimmt. Dafür liegen aber keine Anzeichen vor. Die Ozonschicht absorbiert im Bereich der $(0-0)$ -Bande nur etwa 70%; die Nachweismethoden sind aber in dem Spektralbereich wesentlich empfindlicher als im Infraroten, so daß ggf. ausgestrahlte Elektronenschwingungsbanden leicht auffindbar wären.

2. Vergleich mit den Beobachtungen

Für die Reaktion (a) spricht die auch von McKinley, Garvin und Boudart²⁴ gefundene, dem Nachthimmelleuchten entsprechende Intensitätsverteilung. Der Schwingungszustand $v=10$ kann vielleicht auch thermisch angeregt werden, wie Krassowski²⁸ darlegt. Im Laborversuch ist jedenfalls das relativ schwächere Auftreten der $(9-4)$ -Bande ein Hinweis darauf, daß $OH^*(v=9)$ -Moleküle durch Stöße 2. Art ein Schwingungsquant übernehmen. Die Schwingungsenergie wird demnach sehr leicht zwischen den OH-Radikalen ausgetauscht.

O_2 war bei allen Versuchen als Reaktionsprodukt und von der Wasserstoffentladung her (H_2O -Zusatz) anwesend. Beim Zusatz von Luft (50%) ist die $(10-5)$ -Bande wohl schwächer, aber doch noch deutlich zu beobachten. Dies kann auf den gering-

eren Druck bei dem betreffenden Versuch (weniger Stöße) und auch auf die Vermehrung der O_2 -Moleküle in Verbindung mit der Reaktion



zurückgeführt werden. Daß McKinley, Garvin und Boudart die $(10-5)$ -Bande nicht beobachtet haben, könnte daran liegen, daß sie das Ozon vor dem Versuch im gasförmigen Zustand bei Zimmertemperatur aufbewahrten, so daß langsam Ozon zerfallen und Sauerstoff sich anreichern konnte.

Gegen die Reaktionen (e), (f), (g) spricht die Abwesenheit des OH-Spektrums bei den beschriebenen Versuchen mit Gasentladungen und bei den Versuchen, bei denen die Reaktionsprodukte einer Wasserstoff- und einer Sauerstoffentladung vor einer Düse zusammengebracht wurden. In beiden Fällen war sowohl atomarer Wasserstoff als auch atomarer Sauerstoff (und somit durch Rekombination O_2^*) anwesend, wie die erhaltenen Spektren deutlich beweisen.

Die für das Luftleuchten aus Meinel's Intensitätsangaben bestimmte Rotationstemperatur von $200^\circ K$ stimmt mit der von Meinel¹ aus den in etwa der gleichen Höhe (70 bis 80 km) emittierten O_2 -Banden bestimmten Temperatur überein. Bei Raketenaufstiegen¹⁷ wurden ebenfalls für dieselbe Höhe Temperaturen um $200^\circ K$ gefunden. Die Rotationstemperatur von etwa $700^\circ K$ bei der Reaktion im Laborversuch röhrt von der hohen Temperatur der Entladungsprodukte aus dem Woodschen Entladungsrohr her.

Es fällt auf, daß die Doubletttemperatur sich in allen Fällen, auch im Luftleuchten, zur Rotationstemperatur etwa wie $2:3$ verhält, obwohl die absoluten Werte der Temperaturen doch ziemlich verschieden sind. Das könnte seinen Grund in einem Fehler der theoretischen Übergangswahrscheinlichkeiten haben. Meinel's Vermutung, daß die tiefere Doubletttemperatur dadurch vorgetäuscht wird, daß die primäre Anregungsenergie bei genau 3,242 eV liegt, so daß das höhere $^2\Pi_{1/2}$ -Niveau wegen der Boltzmann-Verteilung weniger angeregt wird als das $^2\Pi_{3/2}$ -Niveau von $v=9$, trifft anscheinend nicht zu.

Herrn Prof. Dr. Georg Joos möchte ich für die Anregung und die besondere Anteilnahme und Unterstützung bei der Durchführung der Arbeit danken. Besonderer Dank gebührt auch Herrn Dr. Paetzold für anregende Diskussionen und die Mitteilung von Forschungsergebnissen, welche die hohe Atmosphäre betreffen.

²⁸ W. J. KRASSOWSKI, J. Atmos. Terr. Phys. **10**, 49 [1957].