

Beobachtung der Emission eines Triplet-Triplet-Überganges beim Naphthalin in der Glimmentladung

Von H. SCHÜLER und G. ARNOLD

Forschungsstelle für Spektroskopie
in der Max-Planck-Gesellschaft, Göttingen

(Z. Naturforsch. **16 a**, 1091–1092 [1961]; eingeg. am 29. Juli 1961)

In einer früheren Arbeit¹ haben einer der Verfasser und REINEBECK bei der Untersuchung von Naphthalindampf in der Glimmentladung unter anderem ein Emissionsbandenspektrum beobachtet, das sie als „Z-Spektrum“ bezeichneten. Die Wellenlängen der Maxima dieser Banden wurden zu etwa 3980 Å, 4240 Å und 4480 Å bestimmt.

Im gleichen Jahr veröffentlichte McCCLURE² Absorptionsbanden des Triplet-Triplet-Überganges bei Naphthalin in fester Phase (E.P.A.-Lösung). Seine Werte für den $T \rightarrow T'$ -Übergang (4165 Å und 3927 Å) ließen vermuten, daß seine Absorption und die gefundene Emission dem gleichen Übergang angehören. Die Schwierigkeit eines Vergleiches zwischen der Emission in der Gasphase und Absorption in der festen Phase wurden später durch eine Arbeit von PORTER und WRIGHT³ behoben. In dieser Arbeit sind die Maxima der Absorptionsbanden in der Gasphase für den $T \rightarrow T'$ -Übergang angegeben (Tab. 1).

λ	3 971	3 766	3 581 Å
ν	25 180	26 550	27 930 cm ⁻¹
$\Delta\nu$	1 370	1 380	

Tab. 1.

Die langwelligste Bande bei $\lambda = 3971$ Å stimmt innerhalb der Fehlergrenzen (die Banden sind sehr breit) mit der kurzwelligsten Emissionsbande überein, die wir neu zu $\lambda = 3979$ Å bestimmt haben. Die Übereinstimmung der 0–0-Bande in Emission und Absorption in der Gasphase ist ein hinreichender Beweis dafür, daß das früher beobachtete „Z-Spektrum“ einen $T \rightarrow T'$ -Übergang im Naphthalin darstellt.

In Abb. 1 sind die Emissionsbanden wiedergegeben. Als Mittel ergaben sich für die drei Banden die in Tab. 2 wiedergegebenen Werte.

λ	3 979	4 230	4 469 Å
ν	25 125	23 634	22 370 cm ⁻¹
$\Delta\nu$	1 491	1 264	

Tab. 2.

Die früheren Werte¹ wurden aus einer photographischen Platte ausgemessen, während die neuen Werte Multiplier-Registrierkurven entnommen sind.

¹ H. SCHÜLER u. L. REINEBECK, Z. Naturforsch. **6 a**, 270 [1951].

² D. S. McCCLURE, J. Chem. Phys. **19**, 670 [1951].

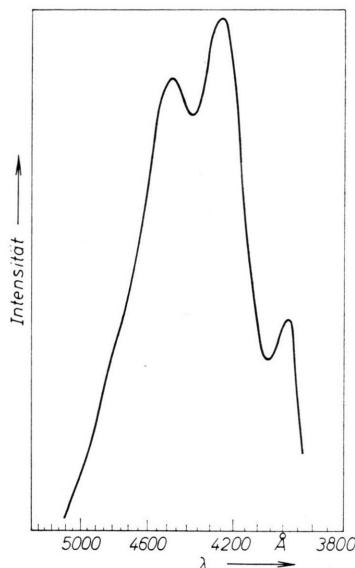


Abb. 1. Emission des $T' \rightarrow T$ -Überganges beim Naphthalin (Naphthalinbadtemperatur +50 °C, Temperatur des Entladungsrohres +300 °C, Gesamtdruck ~ 0,6 mm Hg, Stromstärke 4 mA).

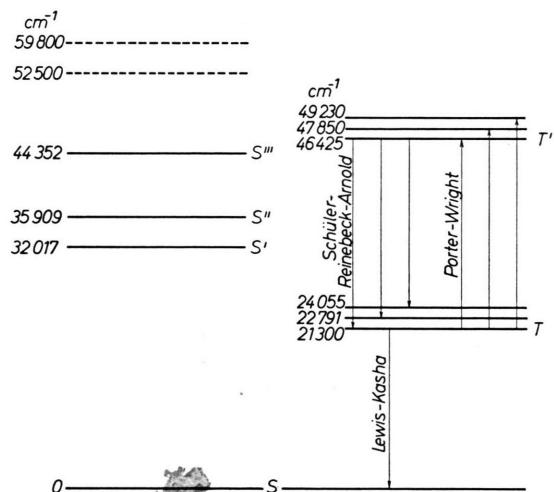


Abb. 2. Termschema des Naphthalins.

In Abb. 2 ist das Termschema für Naphthalin wiedergegeben, soweit es sich aus den bisher vorliegenden Resultaten ermitteln läßt. Für das Singulett-System sind die Werte angegeben, die wir Absorptionsmessungen in der Gasphase entnommen haben. Die beiden gestrichelten Terme folgen aus Berechnungen von KLEVENS und PLATT⁴. Sie sollen hier lediglich andeuten, daß über dem T' -Term noch höher angeregte Terme des Singu-

³ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1205 [1955].

⁴ H. B. KLEVENS u. J. R. PLATT, J. Chem. Phys. **17**, 470 [1949].



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.

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.

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.

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.

lett-Systems liegen. Der Termwert ($T = 21\,300 \text{ cm}^{-1}$) stammt aus Phosphoreszenzmessungen von LEWIS und KASHA⁵. Er kann also nur angenähert mit den Termlagen verglichen werden, die aus der Gasphase entnommen sind. Dagegen ist der Abstand der Terme $T' - T$ wieder auf Grund von Messungen in der Gasphase wiedergegeben.

Es erhebt sich nun die Frage, auf welchem Wege der T' -Term in der positiven Säule der Glimmentladung, die von den Verfassern als Lichtquelle benutzt wurde¹, besetzt wird. Bekanntlich wird der T -Term vom S' -Term aus besetzt. Es wäre danach auch prinzipiell möglich, daß der T' -Term von einem höheren S -Term besetzt werden kann. Andererseits könnte der T' -Term auch durch Elektronenstoß von Molekülen aus angeregt werden, die sich im T -Zustand befinden.

Zwischen diesen beiden Möglichkeiten läßt sich nun entscheiden, wenn man die Intensität der Emissionsbanden in Abhängigkeit von der Stromstärke mißt. Im Falle der Besetzung des T' -Termes über einen höher angeregten S -Term sollte ein einmaliger Elektronenstoß zur Emission des $T' \rightarrow T$ -Überganges führen. Es müßte dann eine lineare Abhängigkeit zwischen Intensität und Stromstärke bestehen. Dagegen wären bei der Besetzung des T' -Termes von T aus zwei Elektronenstöße notwendig. Der erste führt nach T und der zweite erst nach T' . In diesem Falle müßte die Intensität quadratisch mit der Stromstärke ansteigen.

Wie nun Messungen an der Emissionsbande $\lambda = 4230 \text{ Å}$ ergeben haben, besteht zwischen Stromstärke und Intensität eine quadratische Abhängigkeit (Abb. 3).

Damit ist also erwiesen, daß die Anregungen von T' über T und nicht über einen höher angeregten S -Term

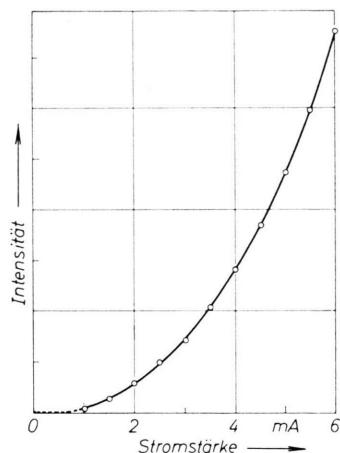


Abb. 3. Intensität der Emissionsbande ($T' \rightarrow T$ -Übergang) $\lambda = 4230 \text{ Å}$ als Funktion der Entladungsstromstärke. (Naphthalinbadtemperatur $+50^\circ\text{C}$, Temperatur des Entladungsrohres $+300^\circ\text{C}$, Gesamtdruck $\sim 0,3 \text{ mm Hg}$.)

erfolgt. Man muß sich also die Emission des $T' \rightarrow T$ -Überganges so vorstellen, daß im Plasma der positiven Säule wegen der langen Lebensdauer des Triplett-Zustandes von $2,6 \text{ sec}$ ⁶ genügend Moleküle im T -Zustand vorhanden sind, so daß diese durch Elektronenstöße wieder angeregt werden können.

Die Untersuchungen wurden mit dankenswerter Unterstützung der Deutschen Forschungsgemeinschaft durchgeführt.

⁵ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. **66**, 2100 [1944].

⁶ D. S. McClure, J. Chem. Phys. **17**, 905 [1949].

Die Druckabhängigkeit der C₂-Schwingungstemperatur

Von H. KROEPELIN und R. KUTHE

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforschg. **16 a**, 1092—1094 [1961]; eingeg. am 9. August 1961)

In unserem Institut wird seit einer Reihe von Jahren an der Gewinnung von Acetylen durch Spaltung von flüssigen Kohlenwasserstoffen durch kurzzeitig brennende Lichtbögen gearbeitet¹. Von besonderem Interesse sind die Temperaturen in den Lichtbögen.

An Modell-Lichtbögen wurde bereits eine Reihe von Temperaturbestimmungen durchgeführt. Als Modell-

Lichtbögen dienten periodisch zündende und wieder verlöschende Abreißbögen, die durch einen Vorschaltwiderstand stabilisiert wurden. Die Bögen brannten entweder unter Kogasin II, einem Produkt der FISCHER-TROPSCH-Synthese (Siedegrenzen $255 - 300^\circ\text{C}$), oder in einer Kogasindampf-Atmosphäre, die durch einen Rieselfilm erzeugt wurde.

Falls thermisches Gleichgewicht vorausgesetzt werden kann, stellen die spektroskopisch gemessenen Temperaturen die wahren Temperaturen der Bögen dar.

Temperaturen von unter Kogasin brennenden Lichtbögen wurden aus dem Intensitätsverhältnis einer C^I- und einer C^{II}-Linie², aus dem Profil der H_β-Wasserstofflinie³, aus der Rotationsstruktur der 0—0-Bande des C₂-Moleküls⁴ und aus dem Intensitätsverhältnis einiger Schwingungsbanden des C₂-Moleküls⁵ bestimmt. Kürz-

¹ H. KROEPELIN u. P. KLENCZ, Angew. Chem. **9**, 258 [1954].

² H. KROEPELIN u. K. K. NEUMANN, Optik **14**, 311 [1957].

³ E. WINTER, Dissertation, Techn. Hochschule, Braunschweig 1958.

⁴ H. KROEPELIN, H. KADELBACH u. H. KOPSCHE, Dechema-Monographie **29**, 204 [1957].

⁵ K. K. NEUMANN, Dissertation, Techn. Hochschule, Braunschweig 1959.