

lett-Systeme liegen. Der Termwert ($T = 21\,300\text{ cm}^{-1}$) stammt aus Phosphoreszenzmessungen von LEWIS und KASHA⁵. Er kann also nur angenähert mit den Termen 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

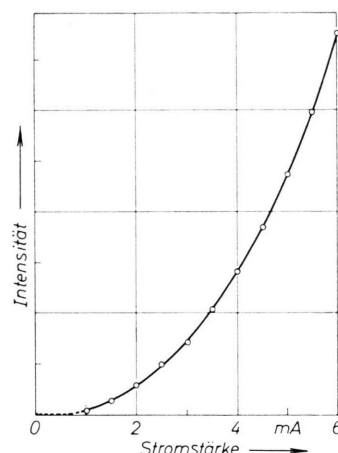


Abb. 3. Intensität der Emissionsbande ($T' \rightarrow T$ -Übergang) $\lambda = 4230\text{ Å}$ als Funktion der Entladungsstromstärke. (Naphthalinbadtemperatur $+50\text{ °C}$, Temperatur des Entladungsrohres $+300\text{ °C}$, Gesamtdruck $\sim 0,3\text{ mm Hg}$.)

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 C_2 -Schwingungstemperatur

VON H. KROEPHELIN UND R. KUTHE

Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule Braunschweig

(Z. Naturforsch. **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 $255 - 300\text{ °C}$), 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^1 - und einer C^{II} -Linie², aus dem Profil der H_β -Wasserstofflinie³, aus der Rotationsstruktur der $0-0$ -Bande des C_2 -Moleküls⁴ und aus dem Intensitätsverhältnis einiger Schwingungsbanden des C_2 -Moleküls⁵ bestimmt. Kurz-

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

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

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

⁴ H. KROEPHELIN, H. KADELBACH u. H. KOPSCH, Dechema-Monographie **29**, 204 [1957].

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



lich wurde die radiale Temperaturverteilung eines in Kogasindampf-Atmosphäre brennenden Lichtbogens ermittelt⁶. Alle diese Messungen wurden jedoch *bei Normaldruck* vorgenommen. Es interessierte nun die Frage, ob sich bei Druckänderungen wesentlich andere Temperaturen ergeben würden.

Zur Untersuchung dieser Frage wurde eine Modellapparatur konstruiert, die es gestattete, Spektralaufnahmen von unter Kogasin brennenden Abreißbögen (angelegte Gleichspannung 220 V, Brennspannung je nach Bogenlänge 40–80 V, Kurzschlußstromstärke 20 A, Brennstromstärke mit wachsender Bogenlänge um einige Ampère abfallend) zu machen, wobei der Druck im Reaktionsraum systematisch verändert werden konnte. Für die Spektralaufnahmen wurde der Quarzspektrograph FUESS 110 M verwendet.

Als Temperaturmeßmethode wurde die Bestimmung der C_2 -Schwingungstemperatur herangezogen, die sich an Messungen von KING⁷ anschließt, der die Intensitäten der Bandenanten für das C_2 -SWAN-System im Wellenlängenbereich von 4365 Å bis 6191 Å ($A^3\Pi_g - X^3\Pi_u$) in Emission photographisch vermessen und die relativen Schwingungsübergangswahrscheinlichkeiten bestimmt hat. Es wird dabei vorausgesetzt, daß die Kantenintensitäten proportional sind den Gesamtintensitäten der einzelnen Banden; diese sind experimentell nur sehr schwer zu bestimmen, da sie sich überlappen.

Der Zusammenhang zwischen Bandenintensität und Temperatur ergibt sich aus folgenden Gleichungen⁵:

$$I_{vv'} = \text{const} \cdot N_v E_{vv'}^4 p_{vv'} \quad (1)$$

In dieser Gleichung bedeutet

$I_{vv'}$ die Intensität der Banden,
 $p_{vv'}$ die relativen Schwingungsübergangswahrscheinlichkeiten,
 $E_{vv'}$ die Energie der einzelnen angeregten Banden,
 N_v die Besetzungszahl des Anfangsquantenzustandes v .

Bei thermischer Anregung ist N_v durch die BOLZMANN-Statistik bestimmt

$$N_v = N_0 \cdot \exp(-E_v/kT) \quad (2)$$

In dieser Gleichung bedeutet

N_0 die Besetzungszahl des Bezugzustandes,
 E_v die Energiedifferenz zwischen den einzelnen angeregten Zuständen und dem Grundzustand,
 k die BOLZMANN-Konstante $= 0,6942909 \text{ cm}^{-1}/\text{grd}$,
 T die Temperatur in °K.

Es werden nun jeweils zwei Banden miteinander verglichen, die mit 1 und 2 indiziert seien. Nach Logarithmierung erhält man durch Kombination von Gl. (1) und (2)

$$T = \frac{(E_{v_2} - E_{v_1}) \lg e}{k(\lg I_{v_1 v_1'} / I_{v_2 v_2'} + 4 \cdot \lg E_{v_2 v_2'} / E_{v_1 v_1'} + \lg p_{v_2 v_2'} / p_{v_1 v_1'})} \quad (3)$$

Es wurden die Kantenintensitäten der 1,0-Bande (4737 Å), der 2,1-Bande (4715 Å) und der 3,2-Bande

(4697 Å) des SWAN-Systems bestimmt. Die Intensitäten wurden auf die übliche Weise über die Schwärzungskurven ermittelt.

Es ergaben sich folgende Temperaturen des unter Kogasin brennenden Abreißbogens in Abhängigkeit vom Druck:

5 Torr	$12\,825 \pm 500$ grd
10 Torr	$11\,577 \pm 500$ grd
50 Torr	$9\,408 \pm 500$ grd
100 Torr	$8\,423 \pm 500$ grd
200 Torr	$7\,848 \pm 500$ grd
300 Torr	$7\,619 \pm 500$ grd
500 Torr	$7\,076 \pm 500$ grd
700 Torr	$6\,630 \pm 500$ grd

Tab. 1. Durchschnittstemperaturen eines unter Kogasin brennenden 20-A-Abreißbogens in Abhängigkeit vom Druck.

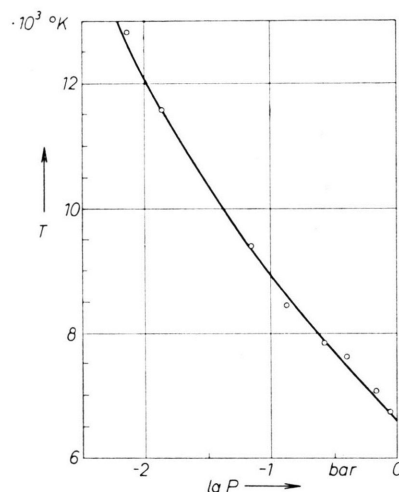


Abb. 1. Temperatur eines unter Kogasin brennenden 20-A-Gleichstrombogens (angelegte Spannung 220 V) in Abhängigkeit vom Druck.

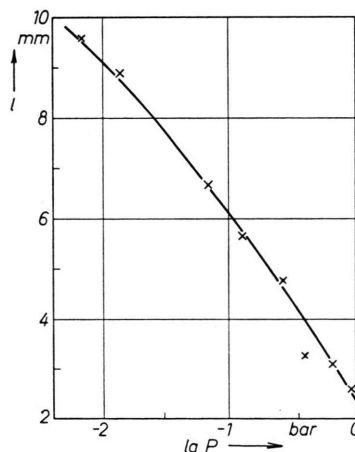


Abb. 2. Länge eines unter Kogasin brennenden 20-A-Gleichstrombogens (angelegte Spannung 220 V) in Abhängigkeit vom Druck.

⁶ D. E. KIPPING, Dissertation, Technische Hochschule, Braunschweig 1961.

⁷ A. B. KING, Astrophys. J. **108**, 429 [1948].

In Abb. 1 ist der Temperaturverlauf in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben. Es ist zu beachten, daß die angegebenen Temperaturen nur Durchschnittswerte derjenigen Zonen des Lichtbogens sind, in denen sich die emittierenden C_2 -Moleküle befinden; denn wegen der starken Blasenbildung am Lichtbogen mußte mit einer Zwischenabbildung gearbeitet werden, die das Licht der verschiedenen Volumenelemente des Bogens mischte. Der Fehler des Meßverfahrens beträgt etwa ± 500 grad. (Der formal errechnete mittlere quadratische Fehler beträgt dagegen nur etwa ± 100 grad.)

Es wurde weiter gefunden, daß auch die Länge des Lichtbogens (und damit auch die Brenndauer) mit abnehmendem Druck zunimmt, wobei sich die Farbe des Lichtbogens von rein gelb bei Normaldruck nach blau bei 5 Torr ändert. In Abb. 2 ist die gemessene Bogenlänge in Abhängigkeit vom Druck wiedergegeben.

Wir danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Herrn Bundesminister für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft, deren Unterstützung die Durchführung dieser Arbeit ermöglichte.

Massenspektrometrische Untersuchung der Photoionisation von Argon

Von E. SCHÖNHEIT

I. Physikalisches Institut der Freien Universität Berlin
(Z. Naturforsch. 16 a, 1094—1096 [1961]; eingeg. am 2. August 1961)

Die massenspektrometrischen Untersuchungen der Photoionisation von Gasen wurden fortgesetzt mit der Messung des Wirkungsquerschnittes von Argon als

Funktion der Wellenlänge im Bereich von 410 Å bis 802 Å. Die experimentelle Anordnung und die Methode waren in einer früheren Arbeit kurz beschrieben worden¹. Das spektrale Auflösungsvermögen konnte auf 2 Å gesteigert werden; dem entspricht (bezogen auf 800 Å) eine Energieauflösung von 0,04 eV. Als Lichtquelle diente weiterhin die kondensierte Kapillarentladung in Argon. Es standen für die Messungen in dem genannten Wellenlängenbereich 76 Spektrallinien zur Verfügung. Durch Verwendung einer rotierenden Fun-

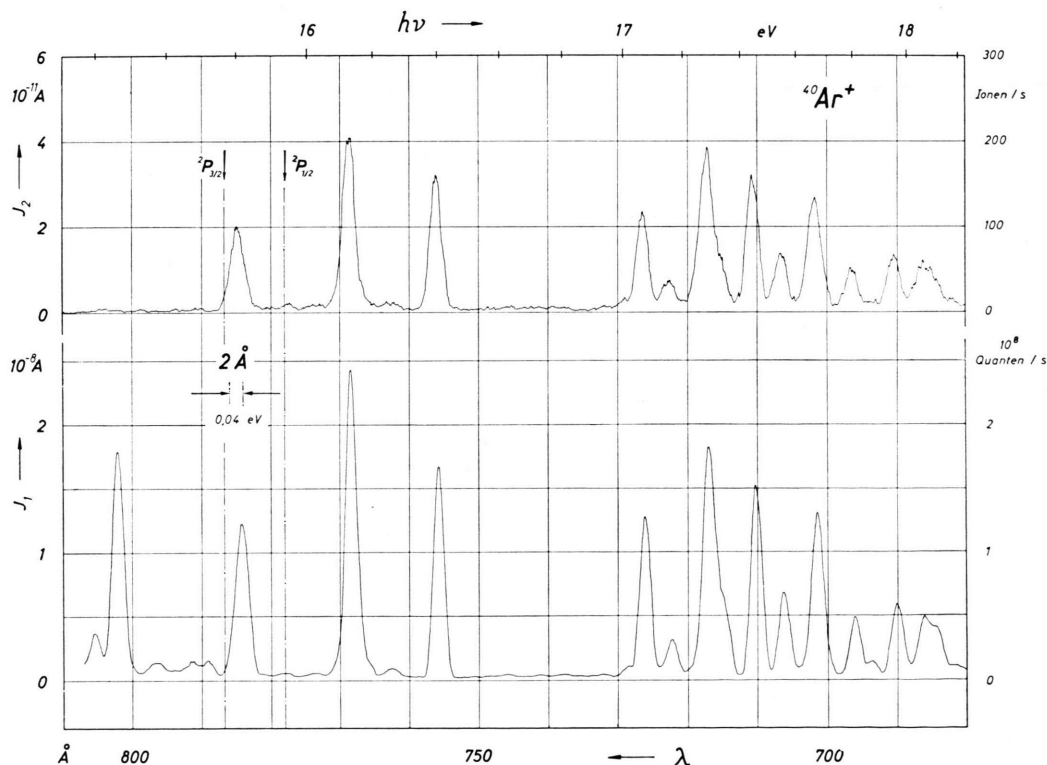


Abb. 1. Ausschnitt einer simultanen Registrierung des Lichtquantenstromes J_1 und des Ionenstromes J_2 als Funktion der Wellenlänge bei fest auf die Masse des Isotops $^{40}\text{Ar}^+$ eingestelltem Massenspektrometer. Linke Ordinatenkala: Multiplierströme, rechte Skala: absolute Werte von J_1 und J_2 . Spektrales Auflösungsvermögen 2 Å, Zeitkonstanten 1 sec (J_1) und 3 sec (J_2), Vorschub 0,1 Å/sec, Druck in der Ionisationskammer $1 \cdot 10^{-3}$ Torr. Mit $^2P_{3/2}$ und $^2P_{1/2}$ sind die beiden bei 786,72 Å (15,76 eV) bzw. 777,96 Å (15,94 eV) liegenden Ionisationspotentiale angedeutet.

¹ E. SCHÖNHEIT, Z. Naturforsch. 15 a, 841 [1960].