

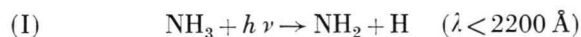
Blitzlicht-Photolyse des NH_3 im Vakuum-Ultraviolett

Von K. D. BAYES*, K. H. BECKER und K. H. WELGE

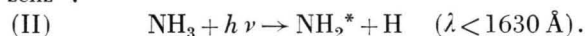
Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforschg. 17 a, 676—680 [1962]; eingegangen am 30. Mai 1962)

Mit einer Blitzlichtanordnung wurde die Photolyse des NH_3 in der Gasphase im Vakuum-UV untersucht. Als Filter dienten bis 2000 Å bzw. 1600 Å Quarz und bis 1250 Å CaF_2 -Fenster. Für Belichtungen unter 1250 Å wurde eine Anordnung ohne Fenster benutzt. Es zeigte sich, daß mit einer fensterlosen Anordnung photochemische Primärprozesse absorptionsspektrographisch qualitativ beobachtet werden können. Voraussetzung ist u. a. eine Blitzlichtquelle mit genügend kurzzeitigem Lichtimpuls, so daß bei großem Abstand zwischen der Entladung und dem Reaktionsraum während der Analysendauer keine Störungen durch die Entladung erfolgen. Bei der vorliegenden Anordnung traten Störungen — wahrscheinlich als Druckwellen — nach mehr als 20 μsec im Reaktionsraum auf, während die Analyse nach 5 bis 10 μsec erfolgte. In Übereinstimmung mit früheren Untersuchungen wurden bei Wellenlängen über 2000 Å das NH_2 -, unter 1600 Å außer dem NH_2 - das NH -Radikal als Primärprodukte gefunden. Etwa 10% der NH -Radikale entstanden mit einem Schwingungsquant ($v=1$) im Grundzustand. Bei Belichtungen ohne Fenster und relativ niedrigen Drucken wurde außerdem die BALMER-Serie des H-Atoms in Absorption beobachtet.

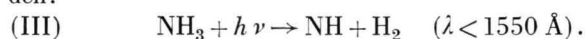
Die photochemische Zersetzung des Ammoniaks wird im langwelligen Absorptionsgebiet zwischen 2200 und 1650 Å¹ durch die Prädissoziation²



eingeleitet³. Bei kürzeren Wellenlängen kann das NH_2 -Radikal elektronisch angeregt (NH_2^*) entstehen. NEUMIN und TEREIN fanden bei der Belichtung unter 1630 Å die NH_2 - α -Banden in Fluoreszenz⁴:

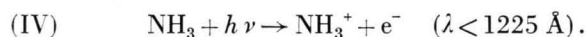


Während photochemische Versuche zwischen 1600 und 1200 Å keinen Aufschluß über weitere Primärprozesse gaben⁵, fanden SCHNEPP und DRESSLER bei der Bestrahlung von NH_3 , welches bei 4,2 °K in einer Argonmatrix eingeschlossen war, daß unter 1550 Å neben dem NH_2 - auch das NH -Radikal primär gebildet wird⁶. Es wird vermutet, daß dabei die beiden H-Atome als Molekül abgespalten werden:



Unterhalb von 1225 Å bis etwa 750 Å wird der Ge-

samtabsorptionskoeffizient zu etwa 50% durch den Ionisationsquerschnitt bedingt⁷:



Nach der Methode der Blitzlicht-Photolyse mit absorptionsspektrographischem Nachweis, wie sie u. a. von PORTER und NORRISH⁸, HERZBERG und RAMSAY (s. Anm.^{9,10}) entwickelt worden ist, wurde die Photolyse des NH_3 in der Gasphase im Vakuum-UV qualitativ untersucht. Da die Methode für Wellenlängen unter 1500 Å in der üblichen Form nicht ohne weiteres anwendbar ist — CaF_2 - oder LiF -Fenster werden durch die Entladungen zerstört oder nach wenigen Belichtungen undurchlässig —, wurde zum Teil eine fensterlose Photolyse-Anordnung benutzt. NELSON und RAMSAY¹⁰ haben mit einer Anordnung, welche der hier verwendeten ähnlich war, Radikale erzeugt, die jedoch nicht photolytisch, sondern durch die Entladung entstanden.

Es werden die Ergebnisse der vorläufigen Versuche, u. a. hinsichtlich der Verwendbarkeit der fensterlosen Anordnung, mitgeteilt.

* Jetzt: University of California, Los Angeles.

¹ K. WATANABE, J. Chem. Phys. **22**, 1564 [1954].

² K. F. BONHOEFFER u. L. FARKAS, Z. phys. Chem. **134**, 337 [1928].

³ E. O. WIG u. G. B. KISTIAKOWSKY, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 1806 [1932]. — L. FARKAS u. P. HARTECK, Z. Phys. Chem. B **25**, 257 [1934]. — G. HERZBERG u. D. A. RAMSAY, Disc. Faraday Soc. **14**, 6 [1953].

⁴ H. NEUMIN u. A. TEREIN, Acta Physicochimica URSS **5**, 465 [1936].

⁵ W. GROTH, Z. Phys. Chem. B **37**, 312 [1937]. — H. JUCKER u. E. K. RIDEAL, J. Chem. Soc. **1957**, 1058.

⁶ O. DRESSLER u. K. SCHNEPP, J. Chem. Phys. **32**, 1682 [1960].

⁷ G. L. WEISSLER, Handb. d. Physik, Bd. **21**, Springer-Verlag, Berlin 1956.

⁸ G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **200**, 284 [1950]; Z. Elektrochem. **64**, 59 [1960].

⁹ G. HERZBERG u. D. A. RAMSAY, Disc. Faraday Soc. **9**, 80 [1950].

¹⁰ L. S. NELSON u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **25**, 372 [1956].



Apparatur

In einer früheren Arbeit war gefunden worden, daß sich z. B. mit einer Entladung von 1400 Wsec bei 5,1 kV und einigen Mikrosekunden Blitzdauer mindestens bis 1250 Å für die Blitzlichtphotolyse ausreichende Quantenergiebigkeiten erzielen lassen¹¹. Mit derselben Entladungsenergie wurde eine „offene“ Entladungsstrecke A (Schema Abb. 1) mit 10 cm Elektrodenabstand betrieben. In den meisten Fällen diente Argon bei Drucken zwischen 0,2 und 10 Torr als Entladungsgas. Die

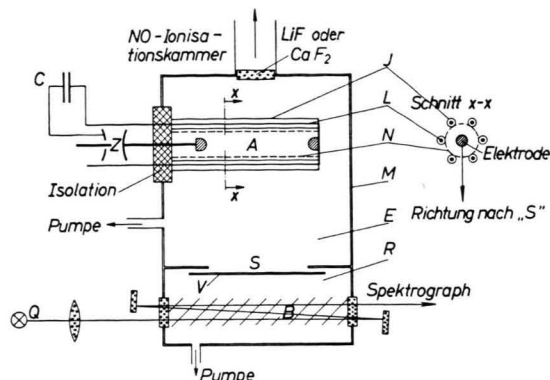


Abb. 1. Photolyseanordnung.

Entladungsstrecke befand sich isoliert in einem Metallgehäuse M. Der Entladungsraum E stand durch eine mit einem Schlitzverschluß V oder einem Fenster verschließbare $1 \times 10 \text{ cm}^2$ große Öffnung S mit dem Reaktionsraum R in Verbindung. In beide Räume wurden die Gase unter gleichem Druck eingelassen. Der Verschluß war genügend dicht, um eine Vermischung der Gase während der Versuchsdauer zu verhindern.

Eine Zündstrecke Z erlaubte, die Entladung unterhalb eines Maximaldruckes (30 Torr bei Argon und 5 kV Spannung) druckunabhängig zu betreiben. Um eine unkontrollierbare radiale Ausbreitung des Entladungsplasmas zu vermeiden, befand sich innerhalb der reusenförmig angeordneten Rückleiter L, die mit Aluminiumoxydrohren umgeben waren, isoliert ein feinmaschiges Drahtnetz N mit 30 mm Durchmesser und 70% Lichtdurchlässigkeit. Die Kondensatorbatterie war über induktionsarme Koaxialkabel mit der Entladungsstrecke verbunden.

Abb. 2 stellt eine Aufnahme der Photolyseentladung bei einem Argondruck von 1 Torr dar und zeigt, daß die Entladung auf den Innenraum des Netzes begrenzt ist.

Der zeitliche Intensitätsverlauf des Photolyseblitzes wurde im blauen Spektralbereich mit einem 1P22-Photomultiplier (Empfindlichkeitsmaximum bei 3650 Å) gemessen. Die Halbwertdauer betrug $5 \mu\text{sec}$.

Die Achse der Entladung war von der Öffnung S 9 cm entfernt. Durch die Absorption des Argons im

Raum zwischen der Entladung und der Öffnung gelangte bei höheren Drucken als etwa 0,5 Torr unterhalb der Argonabsorptionsgrenze⁷ bei 786 Å praktisch kein Licht in den Reaktionsraum. Die Druckabhängigkeit

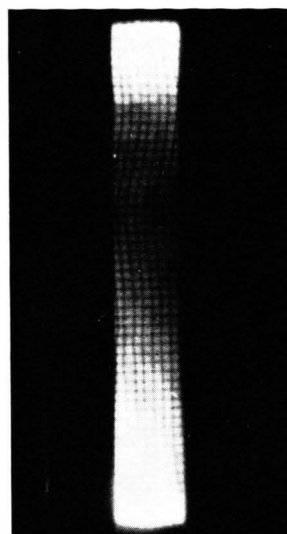


Abb. 2. Aufnahme der Photolyseentladung (1 Torr Argon, 1400 Wsec Entladungsenergie).

der Intensität des Photolyseblitzes wurde mit einer NO-Ionisationskammer mit CaF_2 -Fenster zwischen 1250 und 1340 Å gemessen¹¹. Die Intensität nahm in diesem Bereich bei Argondrucken von 0,5 bis 10 Torr um weniger als 10% zu. Sie schwankte bei gleichem Druck maximal um 5%.

Der Verschluß öffnete sich in 1 msec und löste automatisch den Photolyseblitz aus, der anschließend mittels einer Photozelle über ein Verzögerungsglied zu einstellbar späteren Zeitpunkten den Analyseblitz Q zündete. Die Halbwertdauer des Analysenblitzes betrug etwa $4 \mu\text{sec}$ bei 80 Wsec/4 kV Entladungsenergie. Der Zeitunterschied Δt zwischen dem Intensitätsmaximum des Photolyse- und Analysenblitzes wurde bei jeder Belichtung gemessen. Die Öffnungsdauer des Verschlusses (1 msec) war klein im Vergleich zu den Diffusionszeiten. Nach jeder Belichtung wurden die Kammern evakuiert.

Der Spektrograph (Steinheil GH) mit Quarzoptik ($f/18$) hatte bei 3360 Å eine reziproke Dispersion von 20 Å/mm und mit Glasoptik ($f/10$) bei 5000 Å von 17 Å/mm . Sein Eintrittsspalt war vom Reaktionsgefäß 250 cm entfernt. Mit 0,020 mm Spaltbreite und Perutz Persenso-Platten ließ sich das Kontinuum bei einmaliger Belichtung in genügender Intensität erzeugen. Die Absorptionslänge betrug nach zweifacher Reflexion etwa 60 cm. Der Rand der 3 cm tiefen und 2 cm hohen Beobachtungszone war von der Öffnung S 2,4 cm entfernt.

Entladungsseitig konnte vor der Öffnung ein etwa 3 cm breites Magnetfeld von einigen hundert Gauß eingeschaltet werden, um während der Meßdauer Δt bei

¹¹ K. BAYES, K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. 16a, 1089 [1961].

den Versuchen ohne Fenster Ladungsträger vom Reaktionsraum fernzuhalten.

Versuche und Ergebnisse

Vom NH-Radikal wurde der Q -Zweig der (0,0)- und (1,1)-Bande des $A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-$ -Überganges bei 3360 bzw. 3370 Å beobachtet (Abb. 3). Das NH_2 -Radikal ließ sich durch einige Linien der α -Banden nachweisen. Sie waren zur Reproduktion zu schwach.

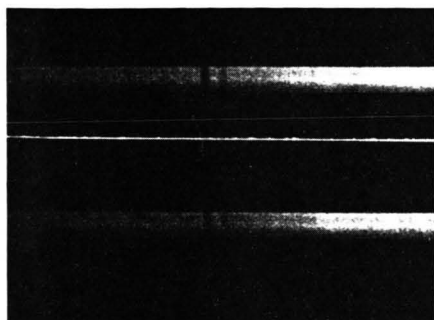


Abb. 3.

(0,0)- und (1,1)-Bande des NH-Überganges $A^3\Pi \leftarrow X^3\Sigma^-$ (NH_3 -Druck: 1 Torr; Verzögerung $\Delta\tau = 8 \mu\text{sec}$).

Außerdem erschien unter gewissen Bedingungen die BALMER-Serie des H-Atoms in Absorption, von der die H_α -, H_β - und H_γ -Linien beobachtet wurden.

Da die α -Banden für Intensitätsbestimmungen zu schwach waren, wurden nur die NH-Banden für relative Intensitätsmessungen verwendet. Quantitative Konzentrationsbestimmungen waren nicht ohne weiteres möglich, da die strenge Gültigkeit des LAMBERT-BEERSchen Gesetzes in der Gasphase infolge des begrenzten Auflösungsvermögens nicht vorausgesetzt werden konnte¹². Es wurden die Aufnahmen einer abgeschlossenen Meßreihe auf einer Platte vereinigt und die relativen Absorptionsintensitäten visuell oder mit einem Mikrophotometer bestimmt. Die Intensitätsverhältnisse wurden als qualitatives Maß der relativen Konzentrationen angesehen¹³. Die

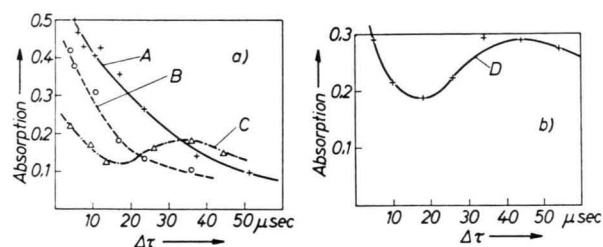


Abb. 4 a. Relative Absorption der NH-(0,0)-Bande in Abhängigkeit von der Verzögerung $\Delta\tau$, ohne Zusatzgas im Reaktionsraum (NH_3 -Drucke: A = 1 Torr; B = 2 Torr; C = 3 Torr).

Abb. 4 b. Relative Absorption der NH-(0,0)-Bande in Abhängigkeit von der Verzögerung $\Delta\tau$, mit Zusatzgas (Argon) im Reaktionsraum (1 Torr NH_3 + 4 Torr Argon im Reaktionsraum; 5 Torr Argon im Entladungsraum).

Fenster	Durchlässigkeitsgrenze [Å]	beobachtete Produkte ($\Delta\tau = 10 \mu\text{sec}$)	optimaler NH_3 -Druck [Torr]	optimale Verzögerung [μsec]
Quarz (Herasil)	2000	NH_2 (α -Banden)	1–1,5	< 5
Quarz (Suprasil)	1600	NH_2 (α -Banden)		
CaF_2	1250	NH_2 (α -Banden)		
		NH ($v=0$) NH^* ($v=1$)		
fensterlos (Argon/ NH_3)	entsprechend Gasart und Druck in E und R	NH_2 (α -Banden)	< 0,5	?
		NH ($v=0$) NH^* ($v=1$)		
		H^* (H_α ; H_β ; H_γ)	< 0,5	?

Tab. 1.

¹² O. OLDENBERG u. F. F. RIEKE, J. Chem. Phys. **6**, 439 [1938]. — G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Disc. Faraday Soc. **14**, 23 [1953].

¹³ R. G. W. NORRISH u. G. PORTER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **210**, 439 [1951]. — R. G. W. NORRISH, G. PORTER u. B. A. THRUSH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **216**, 165 [1953].

¹⁴ G. W. FUNKE, Z. Phys. **96**, 787 [1935].

qualitative Bestimmung der Relativkonzentrationen war bei den NH -Banden in genügender Näherung möglich, da sich die Linien in der Nähe der Bandenköpfe überlagern¹⁴. In den Abb. 4, 5 und 6 sind die relativen Photometermeßwerte als Maß für den Absorptionsverlauf in willkürlichen Einheiten aufgetragen.

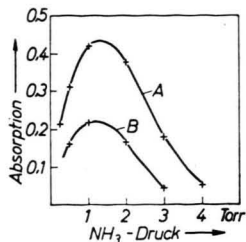


Abb. 5.

Abb. 5. Relative Absorption der NH -(0,0)-Bande in Abhängigkeit vom Druck; 10 μsec nach dem Photolyseblitz (A=ohne Zusatzgas; B=mit Zusatzgas [Argon]; Gesamtdruck konstant = $P_{\text{NH}_3}^{\text{R}} + P_{\text{A}}^{\text{R}} = 5$ Torr).

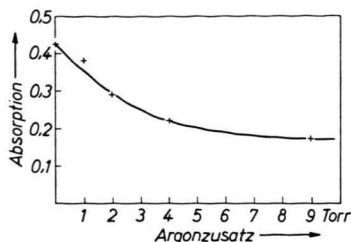


Abb. 6.

Abb. 6. Relative Absorption der NH -(0,0)-Bande in Abhängigkeit vom Argonzusatz bei konstantem NH_3 -Druck (1 Torr) und bei 10 μsec Verzögerung.

1. Tab. 1 enthält die qualitative Wellenlängenabhängigkeit der NH - und NH_2 -Bildung bei $\Delta\tau = 10 \mu\text{sec}$ und $P_{\text{NH}_3}^{\text{R}} = P_{\text{A}}^{\text{E}} = 1,0$ Torr ($P_{\text{NH}_3}^{\text{R}}$, $P_{\text{NH}_3}^{\text{E}}$, P_{A}^{R} , P_{A}^{E} bedeuten die NH_3 - bzw. Argondrucke im Reaktionsraum R bzw. Entladungsraum E). Während das NH_2 -Radikal noch oberhalb 2000 Å erschien, waren zur NH -Bildung Wellenlängen unter 1600 Å erforderlich. Das Suprasil-Fenster besaß bei 1600 Å etwa 50% Durchlässigkeit. Mit einem unbenutzten CaF_2 -Fenster war die Intensität der NH -Banden bei der ersten Belichtung etwa 30% bis 50% geringer als ohne Fenster. Die geringere Intensität bzw. NH -Konzentration ist mindestens z. Tl. auf eine Durchlässigkeitsabnahme des CaF_2 -Fenster während des 1. Photolyseblitzes zurückzuführen, denn nach 2–3 weiteren Belichtungen nahm seine Durchlässigkeit so weit ab, daß NH nicht mehr beobachtbar war. Da die Fenster auch nach der Reinigung unbrauchbar blieben, konnten nur wenige Versuche bis 1250 Å mit CaF_2 -Fenster durchgeführt werden.

2. Die relativ größten NH_2 - und NH -Konzentrationen traten bei allen Drucken* unmittelbar nach dem Photolyseblitz auf (Abb. 4 a, 4 b; Tab 1). Die kürzesten Verzögerungen betrugen $\Delta\tau \approx 5 \mu\text{sec}$. Auf die Abnahme der NH -Konzentration folgte bei höheren Gesamtdrucken (Abb. 4 a, 4 b, C und D) eine vorübergehende Konzentrationszunahme.

Versuche, bei denen sich umgekehrt im Reaktionsraum Argon und im Entladungsraum Argon mit etwas NH_3 befanden, ergaben, daß bei Drucken von $P_{\text{NH}_3}^{\text{E}} = P_{\text{A}}^{\text{R}} = 1$ und 5 Torr das NH nach etwa 70 bzw. 40 μsec in soeben erkennbarer Konzentration in der Beobachtungszone erschien.

Die im Entladungsraum gebildeten Reaktionsprodukte gelangen durch Druckstöße in den Reaktionsraum.

Messungen der Lichtintensität parallel zur Öffnung S in Richtung des Spektrographen ergaben eine geringe Streuintensität des Photolyseblitzes (Abb. 7; P_{E}). Einige Zeit nach dem Photolyseblitz trat außerdem ein weiterer Lichtblitz P_{R} auf. Mit einem Glasfenster vor der Öffnung S verschwand P_{R} , während P_{E} erhalten blieb. Der zweite Lichtimpuls erschien gleicherweise mit Argon und NH_3 im Reaktionsraum und trat um so früher auf, je kleiner der Druck war. Wahrscheinlich ist der zweite Lichtblitz auf eine Stoßwelle zurückzuführen, die entsprechend Abb. 2 z. B. bei einem Druck von 2 Torr nach etwa 80 μsec die Beobachtungszone durchläuft.

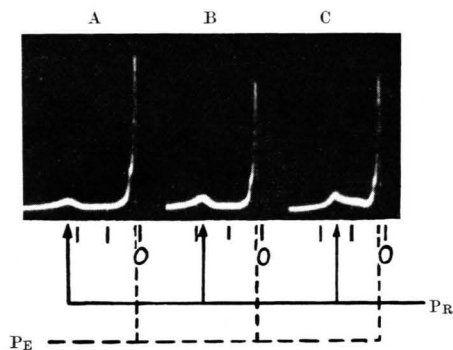


Abb. 7. Lichtintensität parallel zur Öffnung S, in Richtung Spektrograph (Abb. 1). (Drucke in der Entladungs- und Reaktionskammer: A = 4 Torr; B = 2 Torr; C = 1 Torr. 1 Skaleneinheit $\approx 50 \mu\text{sec}$).

3. Der optimale NH_3 -Druck für die NH - und NH_2 -Bildung lag mit und ohne Argonzusatz bei 1,0 bis 1,5 Torr (Abb. 5**). Bei konstantem NH_3 -Partialdruck ($P_{\text{NH}_3}^{\text{R}} = 1,0$ Torr) nahm die NH -Konzentration bei $\Delta\tau = 10 \mu\text{sec}$ mit steigendem Argonzusatz ab und erreichte bei 10 Torr Argonzusatz einen Endwert von etwa 30% der Konzentration ohne Zusatz (Abb. 6). Die Abhängigkeit der NH -Konzentration vom NH_3 -Druck (Abb. 5) erklärt sich aus der mit dem Druck ansteigenden Absorption in der Beobachtungszone und der gleichzeitig zunehmenden Vorabsorption in dem 3 cm tiefen Raum zwischen der Öffnung S und der Beobachtungszone B.

* sowohl mit als auch ohne Fenster.

** s. a. Tab. 1.

4. Bei allen Versuchen, bei denen die (0,0)-Bande auftrat, erschien mit etwa 1/10 der (0,0)-Bandenintensität die (1,1)-Bande (Abb. 3 **), d. h. etwa 10% der NH -Radikale befanden sich im Schwingungszustand $v=1$. Dem würde eine Schwingungstemperatur von etwa 2000 °K entsprechen.

5. Die BALMER-Serie wurde ohne Zusatzgase bei Verzögerungen von $\Delta\tau = 10 \mu\text{sec}$ und relativ niedrigen NH_3 -Drucken beobachtet. Die vorläufigen Versuche wurden bei 0,5, 0,3 und 0,2 Torr durchgeführt und ergaben eine mit abnehmendem Druck zunehmende Absorptionsintensität. Die Linien traten bei Versuchen mit CaF_2 -Fenstern nicht auf.

6. Ein Einfluß des Magnetfeldes auf die Druck- und Zeitabhängigkeit während der ersten 10 μsec wurde nicht gefunden.

Diskussion

Erwartungsgemäß sind reaktionskinetische Versuche mit der fensterlosen Anordnung aus verschiedenen Gründen nicht ohne weiteres durchführbar: Außer den bekannten Schwierigkeiten bei der Blitzlichtphotolyse in der Gasphase (adiabatische Heizung, Absorptionsmessungen in der Gasphase usw.; vgl. Anm. ^{12, 13}) können sich nach einiger Zeit Störungen aus der Entladung in der Reaktionszone in unübersichtlicher Weise bemerkbar machen. Der Maximaldruck der Entladung beschränkt den Zusatz von inerten Gasen zur Kühlung. Möglicherweise ist auch die verhältnismäßig rasche Konzentrationsabnahme unmittelbar nach dem Photolyseblitz während der ersten 10 bis 20 μsec durch einen adiabatischen Temperaturanstieg bedingt, da bei der Photolyse mit kurzen Wellenlängen Produkte mit kinetischer Überschußenergie auftreten können. Da der Ausgleich der Translationsenergie in wenigen Stößen erfolgt, kann das Gas innerhalb weniger μsec in den nicht bestrahlten „kalten“ Bereich der Reaktionskammer oder durch die Öffnung S expandieren.

Die primäre Bildung der NH - und NH_2 -Radikale erfolgt jedoch photolytisch und frei von störenden Entladungseinflüssen, wie u. a. die Übereinstimmung der Ergebnisse mit CaF_2 -Fenster zeigt. Mögliche Störungen werden durch Druckwellen und Ladungsträger sowie metastabile Argonatome verursacht, die eventuell durch Diffusion oder Druck-

stöße aus der Entladung in den Reaktionsraum gelangen können. Derartige Störungen sind jedoch innerhalb der ersten 10 μsec sehr unwahrscheinlich, da sie sich mit mehr als 1 bis $2 \cdot 10^6 \text{ cm/sec}$ (entsprechend MACH-Zahlen von 30 bis 60) von der 12 cm entfernten Entladung ausbreiten müßten. Der Vorgang, der die Emission des zweiten Lichtblitzes verursacht, kann nicht für die primäre Bildung von NH und NH_2 verantwortlich sein, da er z. B. bei 1 Torr erst nach 50 bis 100 μsec auftritt.

Die Bildung des NH -Radikals bei Wellenlängen unterhalb von 1600 Å und über 1250 Å stimmt mit dem Ergebnis von SCHNEPP und DRESSLER überein, und die des NH_2 -Radikals oberhalb 2000 Å entspricht dem Prozeß (I). Da beide Radikale unmittelbar nach dem Photolyseblitz vorliegen, liegt es nahe, anzunehmen, daß sie primär durch Photodissoziation erzeugt werden. Weitere Entstehungsprozesse, z. B. Stöße zweiter Art, oder eine thermische Bildung – nach FRANCK und REICHHARDT ¹⁵ entsteht NH bei der thermischen NH_3 -Zersetzung bei Temperaturen über 2000 °K – sind unwahrscheinlich. Sie lassen sich aber nicht mit Sicherheit ausschließen, da während der Nachweisdauer von $\Delta\tau = 5$ bis 10 μsec bei den verwendeten Drucken noch eine Anzahl von Stößen erfolgt. Die Sekundärprozesse müßten jedoch z. B. bei 1 Torr in weniger als etwa 100 Stößen zur Bildung von NH und NH_2 geführt haben. Da die Schwingungsrelaxation bei zweiatomigen Molekülen normalerweise um Größenordnungen ($10^3 - 10^5 \text{ sec}^{-1}$) langsamer verläuft ¹⁶, entsprechen der (1,1)-Bande wahrscheinlich NH -Radikale, die bei der Dissoziation mit $v=1$ entstehen. Die primäre Bildung von NH ($v=1$) läßt sich da durch den unterschiedlichen N–H-Kernabstand bei Ammoniak (1,014 Å) und beim NH -Radikal (1,038 Å) erklären.

Der Absorption der BALMER-Linien entsprechen H-Atome im Zustand $n=2$. Da die Konzentration von (2P)-H-Atomen infolge der kleinen Lebensdauer ($\sim 10^{-8} \text{ sec}$) gering ist, erfolgt die Absorption wahrscheinlich durch H-Atome im metastabilen 2 S-Zustand. Zur Untersuchung ihrer Bildung sind weitere Versuche erforderlich.

Herrn Professor Dr. W. GROTH danken wir für die Förderung dieser Arbeit. Die Arbeit wurde durch Mittel des „Geophysics Research Directorate, AFCRL, of the Office of Aerospace Research, European Office“, unterstützt.

¹⁵ H. H. FRANCK u. H. REICHHARDT, *Naturwiss.* **20**, 171 [1936].

¹⁶ L. V. LESKOV u. F. A. SAVON, *Soviet Phys. Uspekhi* **3**, 912 [1961].