

Zur Dissoziationsenergie des Fluor-Moleküls

W. STRICKER

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abteilung Spektroskopie,
Stuttgart-Vaihingen

(Z. Naturforschg. 22 a, 1137–1138 [1967]; eingegangen am 24. Mai 1967)

Im Gegensatz zu den anderen Halogenen Chlor, Brom und Jod beobachtet man bei Fluor im sichtbaren oder nahen ultravioletten Spektralbereich kein diskretes Bandenspektrum in Absorption, sondern nur ein Absorptionskontinuum mit dem Absorptionsmaximum bei 2845 Å¹. Die Extrapolation einer Konvergenzgrenze für das Fluormolekül aus dem beobachteten Abstand Konvergenzgrenze – Absorptionsmaximum der übrigen Halogene, wie sie von WARTENBERG und Mitarbeitern² mit Vorbehalt durchgeführt wurde, ist nicht sinnvoll, da der Abstand Konvergenzgrenze – Absorptionsmaximum für Cl₂ und Br₂ (diskretes Spektrum: $^3\Pi_{0+u} \leftarrow ^1\Sigma_g^+$; Kontinuum: $^1\Pi_u \leftarrow ^1\Sigma_g^+$) eine grundsätzlich andere Größe ist als für J₂ (diskretes Spektrum und Kontinuum: $^3\Pi_{0+u} \leftarrow ^1\Sigma_g^+$).

Zahlreiche Autoren versuchten mit Stoßwellenexperimenten³, der Effusionsmethode^{4,5} und Druckmessungen⁶ in teilweise dissoziiertem Fluor die Dissoziationswärme des Fluormoleküls zu bestimmen. Aus diesen Arbeiten resultieren jedoch sehr unterschiedliche Werte von 1,34 bis 1,82 eV.

Abb. 1.

Versuchsaufbau (schematisch) :

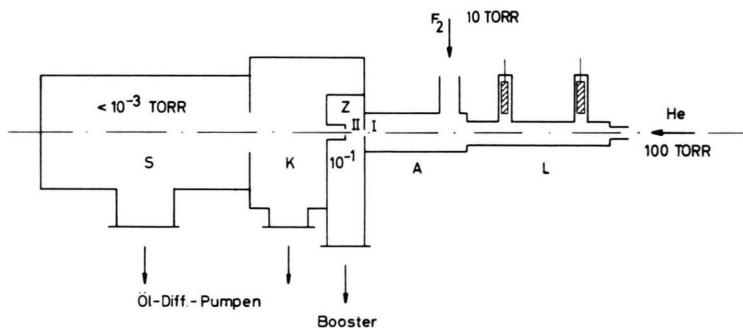
L = Helium-Molekül-Lampe,
A = Absorptionszelle,
Z = Zwischenkammer,
K = Kamera,
S = Spektrographenkessel,
I = optischer Spalt,
II = Zwischenspalt.

Ein zuverlässigeres Ergebnis ist zu erwarten, wenn es gelingt, ein diskretes Bandenspektrum des Fluormoleküls zu beobachten und die Konvergenzgrenze eines Systems zu messen oder zu extrapoliieren. In Analogie zu den Termen des angeregten Fluoratoms ist ein diskretes Bandenspektrum des Fluormoleküls im Wellenlängenbereich unterhalb 1000 Å zu erwarten. Eine erste Arbeit hierzu stammt von ICZKOWSKI und MARGRAVE⁷. Es erschien jedoch wünschenswert, ihre Ergebnisse durch eine spezielle Technik und damit höhere Meßgenauigkeit zu verbessern.

Für den Spektralbereich $\lambda < 1000 \text{ \AA}$ existieren bekanntlich keine Materialien, die optisch durchlässig, mechanisch stabil und, was hier entscheidend ist, fluorresistent sind. Folglich muß zur Aufnahme eines Fluor-Absorptionsspektrums der gesamte optische Weg von der Lichtquelle über die Absorptionszelle bis zum Spektrographen (3 m-Hilger; Dispersion 5,7 Å/mm; Auflösung 10 000 bei 1000 Å) ins Vakuum verlegt werden. Als Kontinuumstrahler wird eine Helium-Molekül-Lampe verwendet, die auf Grund ihrer Konstruktion eine vollständige Ausleuchtung des Gitters erlaubt. Um den hohen Druck von 100 Torr in der Lichtquelle auf $< 10^{-3}$ Torr im Spektrographen zu reduzieren, wird ein kontinuierlich arbeitendes Druckstufensystem entwickelt. Der niedrige Druck im Spektrographen muß aus zwei Gründen gefordert werden:

- Der N₂-Partialdruck sollte in diesem Wellenlängenbereich bei einem 6 m langen Lichtweg unter 10^{-4} Torr gehalten werden, um störende Fremdabsorbtionen zu vermeiden.
- Das optische Gitter darf keiner schädlichen Fluoratmosphäre ausgesetzt werden.

Der schematische Versuchsaufbau ist aus Abb. 1 ersichtlich. Der optische Spalt des Spektrographen – hier aus Korrosionsgründen durch einen Rasierklingenspalt ersetzt – wirkt mit seinem hohen Strömungswiderstand als Drosselstelle zwischen Hochdruck- (Lichtquelle und Absorptionszelle) und Niederdruckteil (Spektrogra-



phenkessel und Kamera). Nach dem optischen Spalt folgt eine Zwischenkammer, die durch einen zweiten Spalt vom eigentlichen Spektrographenhäuse getrennt ist und durch eine Boosterpumpe (Treibmittel: Chlophen) auf 10^{-1} Torr evakuert wird. Wesentlich ist dabei, daß dieser zweite Spalt auf einem justierbaren Finger bis 15 mm an den optischen Spalt herangeführt werden kann. Dadurch können seine geometrischen Abmessungen klein gehalten werden, was bei völliger Gitterausleuchtung einen niedrigen vakuumtechnischen Leitwert bedeutet. Die geringen Fluor- und

¹ R. K. STEUNENBERG u. R. C. VOGEL, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 901 [1956].

² H. v. WARTENBERG, G. SPRENGER u. J. TAYLOR, Z. Phys. Chemie, BODENSTEIN-Festband, S. 61 [1931].

³ K. L. WRAY u. D. F. HORNING, J. Chem. Phys. **24**, 1271 [1956].

⁴ H. WISE, J. Phys. Chem. **58**, 389 [1954].

⁵ R. E. YATES, J. A. BLAUER, M. A. GREENBAUM u. M. FARBER, J. Chem. Phys. **44**, 498 [1966].

⁶ J. G. STAMPER u. R. F. BARROW, Trans. Faraday Soc. **54**, 1592 [1958].

⁷ R. P. ICZKOWSKI u. J. L. MARGRAVE, J. Chem. Phys. **30**, 403 [1959].



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-Kleine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) geplant, 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.

Heliummengen, die noch in den Spektrographen gelangen, werden von den Oldiffusionspumpen abgesaugt. In Abb. 2 ist der Druckverlauf im Spektrographen in Abhängigkeit vom Druck vor dem optischen Spalt bei kontinuierlichem Betrieb dargestellt.

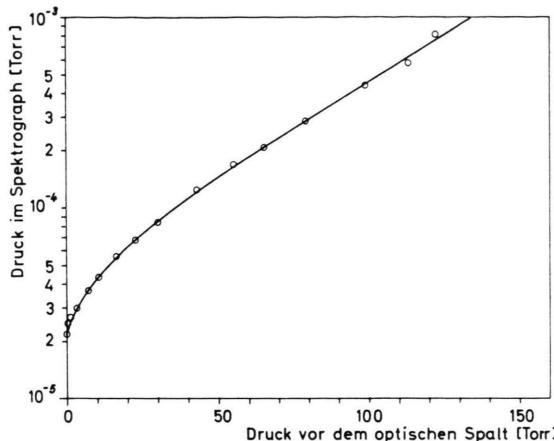


Abb. 2. Druckverlauf im Spektrographen in Abhängigkeit vom Druck vor dem optischen Spalt.

Im Wellenlängenbereich $880 - 850 \text{ \AA}$ wurde eine rasch konvergierende v' -Progression beobachtet, bestehend aus fünf rotabschattierten Banden, die mit einer Genauigkeit von $\pm 0,2 \text{ \AA}$ gemessen werden konnten

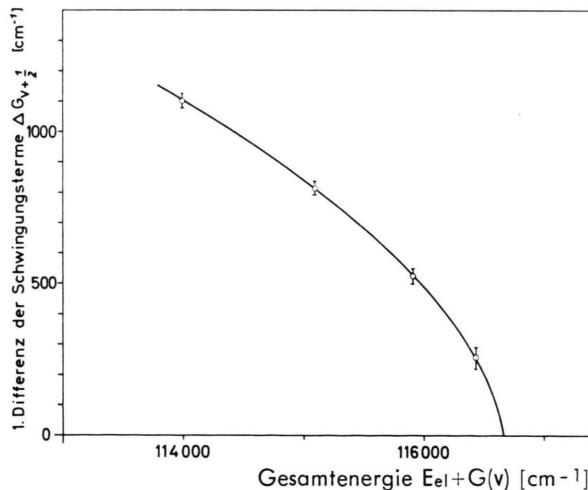


Abb. 3. BIRGE-SPONER-Extrapolation zur Bestimmung der Konvergenzgrenze.

(Tab. 1). Die Übergänge wurden als Banden des Fluormoleküls identifiziert, die das Schwingungsniveau $v'' = 0$ des Grundzustandes gemeinsam haben.

Int.	λ_{vak} Å	ν_{vak} cm $^{-1}$	$\Delta_1 G$ cm $^{-1}$	$\Delta_2 G$ cm $^{-1}$
3	877,3	113 986	1102	288
3	868,9	115 088	814	288
3	862,8	115 902	526	288
2	858,9	116 428	(258)	(268)
1	(857,0)	(116 686)		

Tab. 1.

Die Konvergenzgrenze dieses Systems ergibt sich aus einer BIRGE-SPONER-Extrapolation (Abb. 3) zu $(116 755 \pm 165) \text{ cm}^{-1}$.

Aus der energetischen Lage des Spektrums folgt, daß, abgesehen von der Dublettaufspaltung, ein Fluoratom an der Dissoziationsgrenze im angeregten Zustand entsteht. Da man Singulett-Triplett-Übergänge im vorliegenden Fall (leichtes Molekül; geringe absorbierende Schichtdicke) sicher ausschließen darf, bleibt als einzige Atomkombination die Möglichkeit ${}^2P_u + {}^2P_g$, woraus sich ein Molekülterm ${}^1\Sigma$ oder ${}^1\Pi$ ableiten läßt. Da beide Dissoziationsprodukte Dublettcharakter haben, gibt es vier Kombinationsmöglichkeiten für die Dissoziationsgrenze, die sich durch die Dublettaufspaltung der Einzelatome unterscheiden. Mit dieser zweiten Unsicherheit von $\pm 365 \text{ cm}^{-1}$ ergibt sich somit die Dissoziationsenergie des Fluormoleküls im Grundzustand zu $(11 660 \pm 530) \text{ cm}^{-1} \triangleq (1,44 \pm 0,07) \text{ eV}$.

Dieser Wert ist in guter Übereinstimmung mit dem Ergebnis $(1,49 \pm 0,15) \text{ eV}$, das sich aus dem Spektrum des Chlormonofluorids ClF und einem thermochemischen Kreisprozeß ableiten läßt⁸.

Die Identität des angeregten Terms der Vakuum-UV-Banden des F_2 mit einem der oberen Zustände der sichtbaren Fluor-Emissionsbanden, wie sie von Iczkowski und Mitarbeitern⁷ vorgeschlagen wurde, kann nicht bestätigt werden. Man muß vielmehr annehmen, daß der angeregte Term der Vakuum-UV-Banden nicht an den Übergängen im Sichtbaren beteiligt ist. Nach unseren Analysen der Emissionssysteme des Fluors liegt der obere Term der hier mitgeteilten Vakuum-UV-Banden ungefähr $10 000 \text{ cm}^{-1}$ tiefer als die oberen Zustände der Emissionsbanden. Für den Term des Vakuum-UV-Übergangs wird als Termcharakterisierung ${}^1\Sigma_u^+$ oder ${}^1\Pi_u$ angenommen.

⁸ W. STRICKER, Deutsche Luft- und Raumfahrt. Forschungsbericht 66-04 [1966].