

Spektroskopische Bestimmung der Dissoziationsenergie des C_2 -Moleküls aus den $^3\Pi_g$ -Termen

G. MESSERLE * und L. KRAUSS

DVL-Institut für Raketentreibstoffe, Abtlg. Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforschg. **22 a**, 1744—1748 [1967]; eingegangen am 29. Juni 1967)

By means of a new vibration formula of BRODERSEN, taking account of observed vibrational perturbations, the dissociation limit of the $^3\Pi_g$ states of C_2 has been determined. In order to do this, some further SWAN bands ($A^3\Pi_g-X'^3\Pi_u$) and five high pressure bands ($v'=6$) have been analyzed. The extrapolations of vibrational levels of the $A^3\Pi_g$ and $B^3\Pi_g$ states lead to dissociation energies $D_0(C_2)=6,07$ eV and $6,09$ eV, respectively, in good agreement with values obtained by other methods.

Trotz der großen Anzahl bereits identifizierter Elektronenzustände des C_2 -Moleküls gelang es bisher nicht, einen gesicherten spektroskopischen Wert für die Dissoziationsenergie dieses Moleküls anzugeben.

Diejenigen Terme, deren beobachteten Schwingungsniveaus ungestört sind, eignen sich nicht zu einer BIRGE-SPONER-Extrapolation, weil die höchsten beobachteten Niveaus noch zu weit von der Dissoziationsgrenze entfernt sind, um eine Extrapolation mit genügender Genauigkeit zuzulassen.

Demgegenüber waren die Terme, deren Extrapolationsweg nicht so lang ist — das sind die Π_g -Terme —, bisher nicht zur Bestimmung der Dissoziationsenergie geeignet, weil die Folge ihrer Schwingungsniveaus gestört und durch keine der bekannten Schwingungsformeln darstellbar ist. Zwar können die Schwingungsniveaus durch ein Polynom mit so vielen Gliedern wiedergegeben werden wie Schwingungsniveaus bekannt sind, aber eine solche Darstellung eignet sich nicht zur Extrapolation, weil in ihr der physikalische Sachverhalt, der in der Störung liegt, nicht erfaßt wird.

Nun hat neuerdings BRODERSEN¹ die mathematische Darstellbarkeit von gestörten Termen untersucht und eine Beziehung angegeben, die jedenfalls die bis zur Konvergenz beobachtbaren sichtbaren FCI-Banden richtig wiedergibt. Sie soll im folgenden zur Bestimmung der Dissoziationsenergie von C_2 angewandt werden.

1. Der $A^3\Pi_g$ -Zustand

Beim C_2 -Molekül eignet sich besonders der $A^3\Pi_g$ -Term zur Anwendung der Formel von BRODERSEN. Es müssen aber so viele Schwingungsniveaus des $A^3\Pi_g$ -Zustands bekannt sein, daß alle Konstanten der Formel bestimmt werden können.

PHILLIPS² hat SWAN-Banden ($A^3\Pi_g-X'^3\Pi_u$) mit den Schwingungsniveaus $v'=0, 1, 2, 3, 8, 9$ und 10 analysiert. Hieraus lassen sich drei zweite Differenzen Δ_2G bilden. Sie steigen mit wachsendem v an (Abb. 1, Kreise), müßten dagegen konstant sein, wenn dieser Zustand ungestört, also durch eine quadratische Gleichung darstellbar wäre.

Um die Schwingungsniveaus des $A^3\Pi_g$ -Terms genauer festzulegen und nach Möglichkeit weitere Banden mit noch unbekannten Niveaus zu analysieren, haben wir das SWAN-System erneut experimentell untersucht.

Rotationsanalysen der Sequenz $\Delta v = -1$ gelangen bis $v'=3$ und der Sequenz $\Delta v = 1$ bis $v'=4$. Mit der Rotationsanalyse der Bande (4–3) konnte das Schwingungsniveau „4“ des $A^3\Pi_g$ -Terms erstmals bestimmt werden. Weiter gelang es, die schwachen Schwanzbanden (11–10) und (12–11) zu analysieren. Damit liegen nun die Schwingungsniveaus „11“ und „12“ des $A^3\Pi_g$ -Terms ebenfalls fest.

Auf der Suche nach der Bande (13–12), die von der intensiven Sequenz $\Delta v = 0$ überlagert ist, wurde eine schwache Bande gefunden, die sich jedoch bei der Rotationsanalyse als die Bande (3–3) erwies.

* Teilauszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Eine Untersuchung der Π_g -Terme zur spektroskopischen Bestimmung der Dissoziationsenergie des C_2 -Moleküls“ des Assessors des Lehramts GERD MESSERLE. Tag der Promotion: 21. 6. 1967.

¹ P. H. BRODERSEN, mündliche Mitteilung 1965.

² J. G. PHILLIPS, Astrophys. J. **108**, 434 [1948].



Die Bande (13–12) wurde wegen ihrer geringen Intensität nicht entdeckt.

Die experimentelle Technik sowie die Methode der Rotationsanalyse sind in einem DLR-Forschungsbericht³ beschrieben. Die Tabellen mit den Wellenzahlen der Linien aller analysierten Banden sind ebenfalls dort zusammengestellt.

Die Rotationskonstanten und Nullstellen der Banden wurden nach dem von BUDÓ⁴ vorgeschlagenen und von FOX und HERZBERG⁵, PHILLIPS^{2,6} und BALLIK und RAMSAY⁷ verwendeten Verfahren bestimmt. Deshalb sind alle von diesen Verfassern angegebenen Werte mit den eigenen Ergebnissen vergleichbar.

Rotationskonstanten

Während sich für die Rotationskonstanten des X'³II_u-Zustands die Formeln von PHILLIPS²:

$$B''(v) = 1,6326 - 0,01683(v + \frac{1}{2}) \text{ cm}^{-1} \quad (1)$$

$$\text{und } D''(v) = (7,02 - 0,15(v + \frac{1}{2})) \cdot 10^{-6} \text{ cm}^{-1} \quad (2)$$

bestätigen, lassen sich die Rotationskonstanten des A³II_g-Terms nicht so einfach darstellen. Für die Rotationskonstanten $B(v)$ hat BRODERSEN¹ analog zur Schwingungsformel den Ausdruck

$$B(v) = B_0 - \left(\alpha + \frac{\beta}{\sqrt{c_1^2 + v^2}} \right) v - \gamma \left(\frac{c_1^2 + 2v^2}{\sqrt{c_1^2 + v^2}} - c_1 \right) \quad (3)$$

entwickelt. Für den A³II_g-Term ergeben sich die Konstanten zu:

$$\begin{aligned} v = v' - 8, & \quad B_0 = 1,52671 \text{ cm}^{-1}, \\ c_1 = 2,25, & \quad \alpha = 0,02417 \text{ cm}^{-1}, \\ c_2 = 4,50, & \quad \beta = 0,07816 \text{ cm}^{-1}, \\ & \quad \gamma = 0,00309 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

v	$B(v)_{\text{beob.}}$	$B(v)_{\text{ber.}}$	Diff.	$D(v)_{\text{beob.}} \cdot 10^6$
0	1,7456	1,7456	0,0000	6,8
1	1,7251	1,7252	-0,0001	6,9
2	1,7042	1,7040	0,0002	7,3
3	1,6813	1,6815	-0,0002	7,6
4	1,6570	1,6573	-0,0003	8,2
8	1,5267	1,5267	0,0000	11,4
9	1,4840	1,4837	0,0003	11,1
10	1,4413	1,4402	0,0011	12,7
11	1,3977	1,3988	-0,0011	15,2
12	1,3600	1,3601	-0,0001	14,5

Tab. 1. Rotationskonstanten des A³II_g-Zustands in cm⁻¹.

In Tab. 1 sind die beobachteten und die berechneten Rotationskonstanten zusammengestellt.

Schwingungsniveaus

Aus den Nullstellen der analysierten Banden ergab sich, daß die $\Delta G''_{v+\frac{1}{2}}$ -Werte des X'³II_u-Terms einer linearen Gleichung genügen. Die Schwingungsniveaus des X'³II_u-Terms verlaufen also regelmäßig und lassen sich durch die quadratische Gleichung

$$G''(v) = 1629,72v - 11,67v^2 \quad (4)$$

darstellen. Mittels dieser Gleichung können die Schwingungsniveaus $G'(v)$ des A³II_g-Zustands aus den Nullstellen der analysierten SWAN-Banden berechnet werden.

Beispielsweise ergibt sich $G'(12)$ aus der Nullstelle der Bande (12–11) und dem nach (4) berechneten $G''(11)$ zu:

$$\begin{array}{rcl} 20\,330,71 \text{ cm}^{-1} & \nu_0(12-11) & \\ + 16\,514,85 \text{ cm}^{-1} & G''(11) & \\ \hline 36\,845,56 \text{ cm}^{-1} & & \\ - 19\,378,44 \text{ cm}^{-1} & \nu_{00} = \nu_0(0-0) & \\ \hline 17\,467,12 \text{ cm}^{-1} & G'(12) & \end{array}$$

Diese $G'(v)$ -Werte genügen weder einer quadratischen noch einer kubischen Gleichung, weil der A³II_g-Term gestört ist. Die Darstellung dieser Schwingungsniveaus durch die Formel von BRODERSEN soll in Abschnitt 3 durchgeführt werden.

2. Die Hochdruckbanden des C₂-Moleküls

Nach HERZBERG^{8,9} gehören die Hochdruckbanden zum SWAN-System mit dem gemeinsamen oberen Schwingungsniveau „6“ des A³II_g-Terms. Das eigene Interesse galt der Analyse dieser Banden, weil mit der Festlegung des sechsten Schwingungsniveaus des A³II_g-Terms ein weiterer Wert zur Berechnung der Konstanten in der BRODERSEN-Formel herangezogen werden kann.

Es gelangen die Rotationsanalysen der Banden (6–4), (6–5), (6–7), (6–8) und (6–9). Der experimentelle Teil ist ebenfalls in dem DLR-Forschungsbericht³ veröffentlicht. Des weiteren finden

³ G. MESSERLE, DLR-Forschungsbericht 66–31 [1966].

⁴ A. BUDÓ, Z. Phys. **98**, 437 [1936].

⁵ J. G. FOX u. G. HERZBERG, Phys. Rev. **52**, 638 [1937].

⁶ J. G. PHILLIPS, Astrophys. J. **110**, 73 [1949].

⁷ E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, Astrophys. J. **137**, 61 [1963].

⁸ G. HERZBERG, Astrophys. J. **89**, 290 [1939].

⁹ G. HERZBERG, Phys. Rev. **70**, 762 [1946].

$v' v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	19378,44*	17760,42	16165,79*									
1	21132,28		17919,72	16348,10*								
2		21230,58		18064,65	16516,38*							
3			21311,62	19740,21	18192,24	16667,50*						
4				21371,12								
5												
6					22929,38	21404,78	(18425,56)	16971,01	15539,68			
7												
8						22744,68*						
9									21116,50*			
10										20904,64*		
11											20639,52	
12												20330,71

*: Bande wurde von PHILLIPS analysiert.

() : Die Nullstelle der Hochdruckbande (6—7) wurde aus wenigen beobachteten Linien mittels interpolierter Rotationskonstanten errechnet.

Tab. 2. Nullstellen der SWAN-Banden in cm^{-1} .

sich dort die Rotationsanalysen der untersuchten Banden. In Tab. 2 sind die Nullstellen aller analysierten SWAN- und Hochdruckbanden zusammengestellt.

3. Anwendung der Brodersen-Formel auf den $A^3\Pi_g$ -Term

Die Schwingungsniveaus $G(v')$ des $A^3\Pi_g$ -Terms sind nunmehr für alle v' -Werte von 0 bis 12 außer 5 und 7 bekannt. Bildet man die zweiten Differenzen $\Delta_2 G$ aus diesen $G(v')$ -Werten, so ergibt sich der in Abb. 1 skizzierte Verlauf. Die Störung nimmt bei $v' = 8$ ein Maximum an und klingt dann wieder ab.

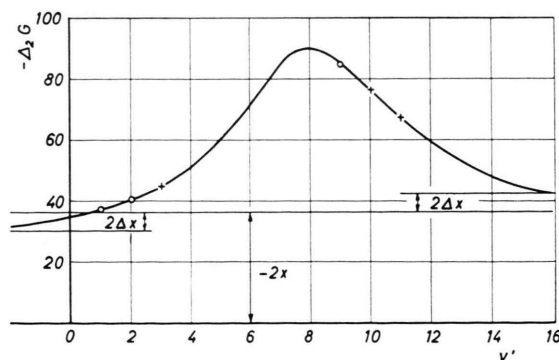


Abb. 1. Verlauf der zweiten Differenzen $\Delta_2 G$ des $A^3\Pi_g$ -Terms.

Aus einem solchen Verlauf der zweiten Differenzen entwickelte BRODERSEN seine Schwingungsformel:

$$G(v) = w_0 + \omega v - x v^2 + \Delta x (\sqrt{c_1^2 + v^2} - c_1) v + \Delta y \sqrt{c_2^2 + v^2}. \quad (5)$$

Die beiden letzten Summanden berücksichtigen die Schwingungsstörung.

Die zweite Ableitung

$$\begin{aligned} \frac{d^2 G}{dv^2} = & -2x + \frac{\Delta x v}{\sqrt{c_1^2 + v^2}} \\ & + \frac{\sqrt{c_1^2 + v^2} 2 \Delta x \cdot v - \Delta x \cdot v^3 / \sqrt{c_1^2 + v^2}}{c_1^2 + v^2} \\ & + \frac{\sqrt{c_2^2 + v^2} \Delta y - \Delta y \cdot v^2 / \sqrt{c_2^2 + v^2}}{c_2^2 + v^2} \end{aligned} \quad (6)$$

strebt für große v gegen $-2x + 2\Delta x$ und für kleine gegen $-2x - 2\Delta x$. Zwischen diesen beiden Grenzfällen nimmt die Funktion $d^2 G/dv^2$ ein Minimum an. An dieser Stelle liegt der Nullpunkt der v -Zählung; im vorliegenden Fall ist also $v = v' - 8$.

Die Größe Δy ist ein Maß für die Ausdehnung der Schwingungsstörung.

Zur Bestimmung der sieben Konstanten in Formel (5) liegen für den $A^3\Pi_g$ -Zustand elf $G(v)$ -Werte vor. Als Lösung dieses überbestimmten Gleichungssystems ergibt sich:

$$\begin{aligned} w_0 &= 13\,648,25 \quad \text{cm}^{-1}, \\ \omega &= 1\,343,291 \quad \text{cm}^{-1}, \\ c_1 &= 2,25, & x &= 18,239 \quad \text{cm}^{-1}, \\ c_2 &= 4,50, & \Delta x &= -3,0297 \quad \text{cm}^{-1}, \\ & & \Delta y &= -205,0 \quad \text{cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Schwingungsniveaus des $A^3\Pi_g$ -Terms lassen sich also durch folgende Gleichung darstellen:

$$\begin{aligned} G(v) = & 13\,648,25 + 1\,343,291 v - 18,239 v^2 \\ & - 3,0297 (\sqrt{5,0625 + v^2} - 2,25) v \\ & - 205 \sqrt{20,25 + v^2}. \end{aligned} \quad (7)$$

Die Güte der Wiedergabe der Schwingungsniveaus des $A^3\Pi_g$ -Terms durch Gl. (7) läßt sich aus Tab. 3 ersehen, in der die beobachteten und die berechneten $G(v)$ -Werte zusammengestellt sind.

v	$G(v)_{\text{beob.}}$	$\Delta G_{v+1/2}$	$-\Delta_2 G$	$G(v)_{\text{ber.}}$	Diff.
0	0			-0,20	0,20
1	1753,84	1753,84			
		1716,38	37,46	1753,69	0,15
2	3470,22		40,68	3469,98	0,24
		1675,70			
3	5145,92		44,84	5145,75	0,17
		1630,86			
4	6776,78			6777,30	-0,52
5					
6	9883,30			9883,90	-0,60
7					
8	12724,44			12725,75	-1,31
		1304,50			
9	14028,94		85,03	14027,61	1,33
		1219,47			
10	15248,41		76,60	15247,84	0,57
		1142,87			
11	16391,28		67,03	16391,70	-0,42
		1075,84			
12	17467,12			17466,94	0,18

Tab. 3. Schwingungsniveaus des A³Π_g-Terms in cm⁻¹.

Für $v=27$ wird in Gl. (7) der Limes von 28 978 cm⁻¹ erreicht. Der Fehler in der Extrapolation dürfte kleiner als 500 cm⁻¹ sein, weil sonst beträchtliche Abweichungen von den experimentellen Werten auftreten. Unter der vorherrschenden Annahme, daß die Dissoziation des A³Π_g-Terms in C(³P) + C(³P) erfolgt (der Beweis für die Richtigkeit dieser Annahme wird in einer späteren Veröffentlichung erbracht), erhält man für die Dissoziationsenergie des C₂-Moleküls:

$$\begin{aligned} \text{Extrapolation: } & 28\,978 \text{ cm}^{-1} \pm 500 \text{ cm}^{-1} \\ r_{00}: & 19\,378 \text{ cm}^{-1} \\ X'{}^3\Pi_u - x'{}^1\Sigma_g^+: & 610 \text{ cm}^{-1} \pm 5 \text{ cm}^{-1} \\ D_0(\text{C}_2): & 48\,966 \text{ cm}^{-1} \pm 500 \text{ cm}^{-1} \end{aligned}$$

Dieser Wert von $(6,07 \pm 0,06)$ eV für $D_0(\text{C}_2)$ stimmt mit den Ergebnissen anderer Autoren gut überein¹⁰⁻¹². Der Vorteil dieser spektroskopischen Bestimmung liegt in der größeren Genauigkeit.

4. Anwendung der Brodersen-Formel auf den B³Π_g-Term

Bisher wurde die Existenz der Schwingungsstörung im A³Π_g-Term nachgewiesen bzw. rechnerisch

untersucht. Nach der Ursache dieser Störung wurde noch nicht gefragt. Mehrere Autoren^{2, 13, 14} haben darauf hingewiesen, daß die Störung durch den B³Π_g-Term (oberer Zustand des Fox-HERZBERG-Systems^{5, 6}) verursacht wird.

Aus der Lage der beiden Potentialkurven des A³Π_g-Terms und des B³Π_g-Terms^(13, S. 99) ersieht man bei Berücksichtigung des FRANCK-CONDON-Prinzips für Schwingungsstörungen¹⁵, daß die Störung im A³Π_g-Term für kleine v -Werte im B³Π_g-Term wiederzufinden sein muß. Das ist in der Tat der Fall. Die Beträge der zweiten Differenzen der Schwingungsniveaus des B³Π_g-Terms nehmen mit wachsendem v ab⁶ (Tab. 4). Das Maximum der Störung liegt etwa bei $v=0$.

Leider sind vom B³Π_g-Term nur die unteren fünf Schwingungsniveaus bekannt⁶, so daß in Gl. (5) nicht alle Konstanten bestimmt werden können.

Deshalb wurde versucht, weitere Banden des Fox-HERZBERG-Systems zu finden. Das gelang aber leider nicht, weil in dem Spektralgebiet, wo vielleicht Banden mit höheren Schwingungsniveaus zu erwarten wären, das intensive MULLIKEN-System¹⁶ liegt und die eventuell vorhandenen schwachen Fox-HERZBERG-Banden überdeckt.

Daher mußte die Rechnung mit den vorhandenen fünf $G(v)$ -Werten für den B³Π_g-Term durchgeführt werden. Dazu wurden plausible Zahlenwerte für die Konstanten c_1 und c_2 angenommen, was berechtigt erschien, da eine andere Wahl von c_1 und c_2 nur eine geringfügige Änderung der übrigen fünf Konstanten bedingte.

Ein befriedigender Satz von Konstanten ist:

$$\begin{aligned} w_0 &= 345,21 \text{ cm}^{-1}, \\ v = v' - 0, & \quad \omega = 1067,44 \text{ cm}^{-1}, \\ c_1 = 0, & \quad x = 18,0 \text{ cm}^{-1}, \\ c_2 = 3, & \quad \Delta x = 5,8 \text{ cm}^{-1}, \\ & \quad \Delta y = -115,09 \text{ cm}^{-1}. \end{aligned}$$

Die Schwingungsniveaus des B³Π_g-Terms lassen sich also durch folgende Gleichung darstellen:

$$G(v) = 345,21 + 1067,44 v - 12,2 v^2 - 115,09 \sqrt{9 + v^2}. \quad (8)$$

¹⁰ J. DROWART, R. P. BURNS, G. DEMARIA u. M. G. INGRAM, J. Chem. Phys. **31**, 1131 [1959].

¹¹ L. BREWER, W. T. HICKS u. O. H. KRIKORIAN, J. Chem. Phys. **36**, 182 [1962].

¹² D. STEELE, Spectrochim. Acta **19**, 411 [1963].

¹³ E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, Astrophys. J. **137**, 84 [1963].

¹⁴ D. C. JAIN, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer **4**, 427 [1964].

¹⁵ G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. Van Nostrand Co., Inc., Princeton, N.J., 1950, S. 285.

¹⁶ O. G. LANDSVERK, Phys. Rev. **56**, 769 [1939].

Aus Tab. 4, in der die beobachteten und die berechneten $G(v)$ -Werte gegenübergestellt sind, ersieht man, daß die Übereinstimmung vorzüglich ist.

v	$G(v)_{\text{beob.}}$	$\Delta G_{v+1/2}$	$-\Delta_2 G$	$G(v)_{\text{ber.}}$	Diff.
0	0			- 0,06	0,06
1	1036,58	1036,58			
2	2016,10	979,52	57,06	1036,50	0,08
3	2949,47	933,37	46,15	2016,33	- 0,23
4	3844,39	894,92	38,45	2949,44	0,03
				3844,32	0,07

Tab. 4. Schwingungsniveaus des $B^3\Pi_g$ -Terms in cm^{-1} .

Der Limes von $18\,917\text{ cm}^{-1}$ wird für $v=39$ erreicht. Eine Fehlerabschätzung hat in diesem Fall keine so große Bedeutung wie für den $A^3\Pi_g$ -Term, weil das Gleichungssystem unterbestimmt war.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREMPL, Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule München, sind wir für die aktive Unterstützung dieser Arbeit zu großem Dank verpflichtet. — Ebenso gilt unser Dank Herrn o. Prof. Dr. F. DÖRR für sein Interesse

Nimmt man die Dissoziation des $B^3\Pi_g$ -Terms zu $C(^3P) + C(^1D)$ an, so ergibt sich für $D_0(C_2)$:

Extrapolation:	$18\,917\text{ cm}^{-1}$
ν_{00} :	$39\,806\text{ cm}^{-1}$
$X'^3X_u - x^1\Sigma_g^+$:	610 cm^{-1}
	$59\,333\text{ cm}^{-1}$
$C(^1D) - C(^3P)$:	$10\,194\text{ cm}^{-1}$
$D_0(C_2)$:	$49\,139\text{ cm}^{-1}$

Diesem Wert von $6,09\text{ eV}$ für die Dissoziationsenergie des C_2 -Moleküls kommt natürlich die Bedeutung des in Abschnitt 3 erhaltenen Wertes zu. Es konnte jedoch gezeigt werden, daß sich die Schwingungsniveaus des $B^3\Pi_g$ -Terms ebenfalls durch die Formel (5) darstellen lassen und daß der erhaltene Wert für $D_0(C_2)$ nicht im Widerspruch zu dem aus der Konvergenz des $A^3\Pi_g$ -Terms erhaltenen Wert steht.

an den aufgezeigten Problemen. — Die Anregung zu dieser Untersuchung geht auf Herrn Prof. Dr. P. H. BRODERSEN † zurück, an dessen Institut für Spektroskopie und Molekularstrahltechnik (DVL-Stuttgart) diese Arbeit begonnen wurde.

Water Solubility in Molten Alkali Nitrates*

GIUSEPPE BERTOZZI**

Electrochemistry Group, Euratom C.C.R., Petten, Holland

(Z. Naturforsch. **22 a**, 1748—1751 [1967]; received 3 July 1967)

The solubility of water vapor in pure lithium nitrate and in lithium-sodium and lithium-potassium nitrate mixtures, at water vapor pressures up to 30 torr and temperatures $230\text{--}280^\circ\text{C}$ is reported.

The dissolution process is reversible, i. a. no hydrolysis reactions occur.

The ion-dipole interaction energy is taken into account, and it is shown to be the most relevant parameter in determining the dissolution process.

Thermodynamic quantities for the solution equilibrium are given.

Water vapor dissolves appreciably in some fused salts; nevertheless, quantitative information on the topic is still very scanty, and even the nature of the dissolution process is not fully elucidated¹⁻³.

Small solubilities have been found for inert gases in molten halides^{4,5}: in this case the free energy

of the solution process has been equated to the free energy of formation of holes having the size necessary to accommodate the solute molecules.

In the present paper we report on water vapor solubilities in liquid alkali nitrates. Thermodynamic quantities for the dissolution process are discussed.

* Paper presented at the San Francisco Meeting of the Electrochemical Society — San Francisco (California) May 9/13, 1965.

** Present Address: Euratom C.C.R., Ispra, Italy.

¹ F. R. DUKE and A. S. DOAN, Iowa State Coll. J. Sci. **32**, 451 [1958].

² J. P. FRAME, E. RHODES, and A. R. UBBELOHDE, Trans. Faraday Soc. **57**, 1075 [1961].

³ W. J. BURKHARD and J. D. CORBETT, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 636 [1957].

⁴ R. GRIMES, V. SMITH, and M. WATSON, J. Phys. Chem. **62**, 862 [1958].

⁵ M. BLANDER, R. GRIMES, V. SMITH, and M. WATSON, J. Phys. Chem. **63**, 1164 [1959].