

# Die Bestimmung der Dissoziationsenergie des $F_2$ -Moleküls und ein Beitrag zu seinem Bandenspektrum

W. STRICKER \* und L. KRAUSS

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

(Z. Naturforsch. 23 a, 486–491 [1968]; eingegangen am 26. Januar 1968)

The absorption band spectrum of fluorine has been observed in the extreme vacuum ultraviolet using the Hopfield continuum as light source. The spectrum was photographed by means of a 3 m Hilger normal incidence spectrograph fitted with a differential pumping system. From a rapidly converging  $v'$ -progression of bands at 877–857 Å the dissociation energy of the  $F_2$ -molecule in the groundstate has been established as  $(1.44 \pm 0.07)$  eV. In connection with the emission band spectrum of  $F_2$  in the visible it has been possible to determine the states of the participating transitions in the ultraviolet as well as in the visible region.

Es liegen nur sehr wenige experimentelle Daten über die Spektren der verschiedenen Elektronenzustände des  $F_2$ -Moleküls vor. STEUNENBERG und VOGEL<sup>1</sup> untersuchten das Absorptionsspektrum im sichtbaren und ultravioletten Spektralbereich. Sie beobachteten ein breites Absorptionskontinuum mit dem Absorptionsmaximum bei  $(2845 \pm 5)$  Å, das dem Übergang  $A^1\Pi_u \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  zuzuordnen ist. Der  $A^1\Pi_u$ -Term ist ein Abstößungsterm, wie er auch von den übrigen Halogenen her bekannt ist.

Von GALE und MONK<sup>2</sup> wurde ein Elektronenübergang mitgeteilt, dessen Spektrum im Wellenlängenbereich zwischen 5000 und 7200 Å in Emission gemessen wurde. Dieser Übergang findet zwischen zwei angeregten Zuständen des  $F_2(^1\Pi - ^1\Sigma)$  statt.

Ein diskretes Bandenspektrum, an dem der Molekülganzzustand beteiligt ist und aus dem die in erster Linie interessierende Dissoziationsenergie des Ganzzustandes ermittelt werden konnte, war lange Zeit überhaupt nicht bekannt. Erst ICZKOWSKI und MARGRAVE<sup>3</sup> berichteten von diskreten Absorptionsystemen im extremen Vakuum-UV. Eine Klassifizierung der Terme ist jedoch wegen der unaufgelösten Rotationsstruktur nicht möglich.

## 1. Die Dissoziationsenergie des $F_2$ -Moleküls im Ganzzustand

Über den Wert der Bindungsenergie des  $F_2$ -Moleküls bestand lange Zeit Unklarheit. Der hohe Wert von etwa 2,7 eV, der aus Wärmeleitfähigkeitsbetrachtungen<sup>4</sup> und thermochemischen Rechnungen an Metallfluoriden<sup>5</sup> resultierte, wurde in den letzten Jahren durch den niedrigen Wert  $(1.6 \pm 0.3)$  eV abgelöst. Dazu wurden verschiedene thermische Bestimmungsmethoden wie die Effusionsmethode<sup>6,7</sup>, Druckmessungen<sup>8</sup> an teilweise dissoziertem Fluor bei verschiedenen Temperaturen und Stoßwellenexperimente<sup>9</sup> herangezogen. Alle diese Ergebnisse sind mit einer relativ hohen Unsicherheit von etwa 20% behaftet.

Der einzige, auf direktem spektroskopischen Weg ermittelte Wert der Dissoziationsenergie wird von ICZKOWSKI und Mitarb.<sup>3</sup> mit  $(1.63 \pm 0.09)$  eV angegeben. Wir erwarteten jedoch mit einer anderen, speziellen Aufnahmetechnik eine Verbesserung ihres Resultats.

### Experimentelles

Wegen experimenteller Einzelheiten wird auf eine frühere Mitteilung<sup>10</sup> verwiesen, weshalb hier nur

\* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Hochschule München genehmigten Dissertation „Die Bestimmung der Dissoziationsenergie des  $F_2$ -Moleküls und ein Beitrag zu den Bandenspektren des  $F_2$  und  $FCI$ “ des Dipl.-Phys. WINFRIED STRICKER. Tag der Promotion: 7. 12. 1967.

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

<sup>2</sup> H. G. GALE u. G. S. MONK, Astrophys. J. **69**, 77 [1929].

<sup>3</sup> R. P. ICZKOWSKI u. J. L. MARGRAVE, J. Chem. Phys. **30**, 403 [1959].

<sup>4</sup> E. WICKE, J. Phys. Chem. **56**, 358 [1952].

<sup>5</sup> A. D. CAUNT u. R. F. BARROW, Nature **164**, 753 [1949].

<sup>6</sup> H. WISE, J. Phys. Chem. **58**, 389 [1952].

<sup>7</sup> R. E. YATES, J. A. BLAUE, M. A. GREENBAUM u. M. FARBER, J. Chem. Phys. **44**, 498 [1966].

<sup>8</sup> J. G. STAMPER u. R. F. BARROW, Trans. Faraday Soc. **54**, 1592 [1958].

<sup>9</sup> K. L. WRAY u. D. F. HORNIG, J. Chem. Phys. **24**, 1271 [1956].

<sup>10</sup> W. STRICKER, Z. Naturforsch. **22 a**, 1137 [1967].



kurz auf die wesentlichsten Punkte eingegangen werden soll.

Da ein diskretes Absorptionsspektrum des  $F_2$  analog zu den Termen der getrennten Atome ( $F\ 2p^5\ ^2P_{3/2} + F\ 3s\ ^2P_{3/2}$ ) im Spektralbereich unterhalb 1000 Å zu erwarten ist, mußte der gesamte Lichtweg wegen des Fehlens geeigneter optischer Materialien ins Vakuum verlegt werden.

Iczkowski et al. versuchten das Druckproblem dadurch zu lösen, indem sie im Gegenstromprinzip mit Helium arbeiteten. Eigene Versuche zeigten jedoch, daß selbst nachgereinigtes Helium immer noch zu hohe Fremdgasbeimengungen enthält, die auf einem Lichtweg von 6 m zu störenden Absorptionen führen. Deshalb wurde ein Druckstufensystem entwickelt, das bei kontinuierlichem Betrieb im Spektrographen (3 m – Hilger; Dispersion 5,7 Å/mm; Auflösung ca. 10 000 bei 1000 Å) Drücke  $< 10^{-3}$  Torr zu halten erlaubte. Der  $F_2$ -Partialdruck betrug dann im Spektrographenkessel ungefähr  $10^{-4}$  Torr, was hinsichtlich des optischen Gitters über kurze Zeiträume als noch tragbar angesehen werden konnte.

Im Gegensatz zu der Arbeit von Iczkowski und MARGRAVE wurde hier anstelle des Lyman-Kontinu-

ums das Helium-Molekül-Kontinuum benutzt. Damit konnte bei einem Durchmesser des Entladungskanals von 7 mm und entsprechender Dimensionierung der einzelnen Spalte des Druckstufensystems eine völlige Ausleuchtung des Gitters erreicht werden. Der optimale Betriebsdruck unserer Lichtquelle lag bei 90 bis 100 Torr nachgereinigtem Helium. Weitere Einzelheiten bezüglich der He-Lichtquelle findet man bei HUFFMAN und Mitarb.<sup>11</sup>.

Zur Aufnahme des  $F_2$ -Absorptionsspektrums wurde zwischen optischem Spalt und spektrographenseitigem Ende der Lichtquelle eine 90 mm lange Absorptionszelle aus V2A-Stahl eingeschaltet. Um flüchtige Reaktionsprodukte aus dem Absorptionsraum zu beseitigen, mußte bei 10 Torr  $F_2$ -Partialdruck ein ständiger Fluorstrom (0,5 l/h) aufrechterhalten werden.

Mit dieser Anordnung konnten auf Ilford-Q2-Platten mit 15 Min. Belichtungszeit auswertbare Absorptionsspektren registriert werden. Abb. 1 zeigt die Photometerkurven des  $He_2$ -Kontinuums (K) und des  $F_2$ -Absorptionsspektrums (A).

#### Ergebnisse und Diskussion

Die Analyse der gemessenen Absorptionsbanden im Spektralbereich 800 – 890 Å bereitet größte

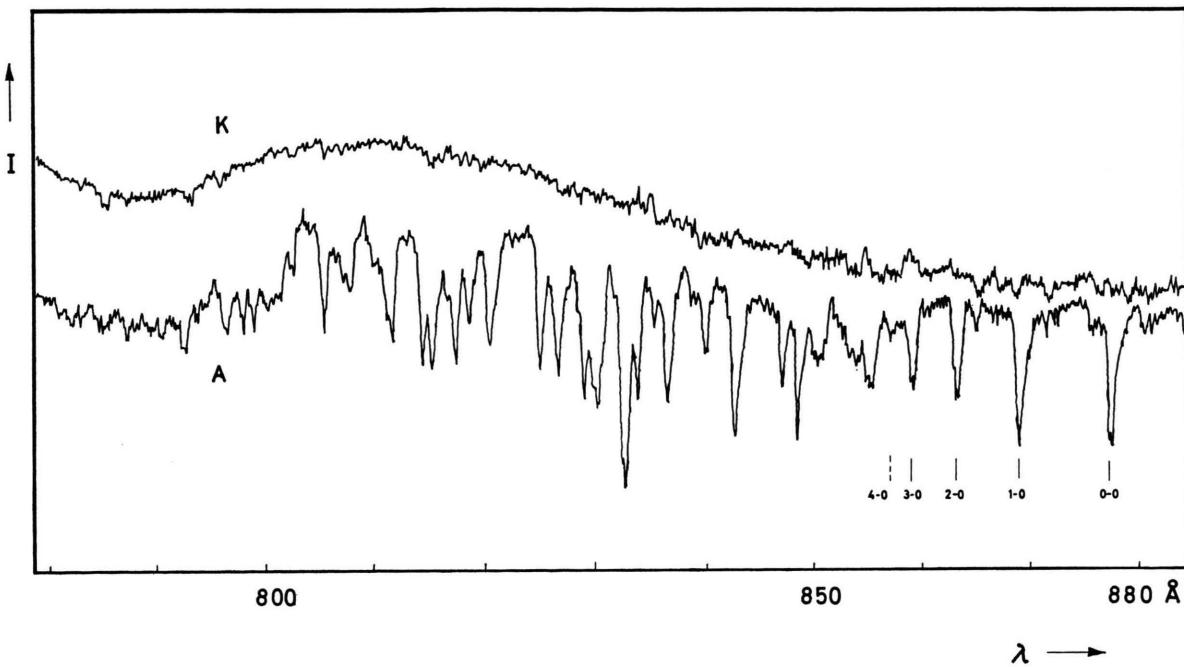


Abb. 1. Photometerkurven des  $He_2$ -Kontinuums (K) und des  $F_2$ -Absorptionsspektrums (A).

<sup>11</sup> R. E. HUFFMAN, Y. TANAKA u. J. C. LARRABEE, Appl. Opt. **2**, 617 [1963].

Schwierigkeiten, da wegen der geringen Energiedispersion keinerlei Rotationsstruktur beobachtet werden kann. Nach Angaben der Herstellerfirma enthält das verwendete Fluor 3,1% O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> und 1,3% HF als Verunreinigungen. Vergleichsaufnahmen mit O<sub>2</sub> und N<sub>2</sub> unter den gleichen Bedingungen ergeben keine identischen Absorptionen mit dem F<sub>2</sub>-Spektrum. Auch HF scheidet auf Grund seines geringen Anteils von 1,3% als Träger für die starken Absorptionen aus. Man kann folglich mit hoher Wahrscheinlichkeit annehmen, daß nur das F<sub>2</sub>-Molekül für die Bandenabsorption verantwortlich ist. Von Iczkowski und Mitarb. angegebene F<sub>2</sub>-Banden, die nur wenig von unseren Meßwerten abweichen, bestätigen diese Annahme. (Die Abweichungen sind vermutlich auf apparativ bedingte Meßungsgenauigkeiten zurückzuführen.)

Eine Klassifizierung dieser Vakuum-UV-Banden erscheint gewagt, da nur wenige Daten über angelegte Elektronenzustände des F<sub>2</sub>-Moleküls vorliegen.  $v'$ -Progressionen, wie sie in Tab. 1 enthalten sind, treten nicht mehr auf, so daß immer nur zwei oder höchstens drei Banden zusammengefaßt werden können. Damit fällt – bei Voraussetzung der Gültigkeit des Morse-Potentials in erster Näherung – das Kriterium der konstanten zweiten Differenz der Wellenzahlen der Banden weg. Eine Zuordnung und Klassifizierung der Vakuum-UV-Banden muß vom Spektrum im Sichtbaren ausgehen und wird im 2. Abschnitt dieser Arbeit diskutiert.

$n'$	Int.	$\lambda_{\text{vak}}$ Å	$v_{\text{vak}}$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta_1 G$ cm <sup>-1</sup>	$\Delta_2 G$ cm <sup>-1</sup>
0	3	877,3	113986	1102	
1	3	868,9	115088	814	288
2	3	862,8	115902	526	288
3	2	858,9	116428	(258)	(268)
4	1	(857,0)	(116686)		

Tab. 1. Kantenmessungen der  $v'$ -Progression des F<sub>2</sub>.

Für die Bestimmung der Dissoziationsenergie des F<sub>2</sub>-Moleküls ist es nicht notwendig, daß eine geschlossene Schwingungsanalyse vorliegt. Es genügt, wenn mit einiger Sicherheit eine Konvergenzgrenze eines Bandensystems gemessen werden kann und die Zuordnung der Dissoziationsprodukte an dieser Grenze möglich ist.

Die in Tab. 1 angeführten Kantenmessungen erscheinen im Spektrum auf jeden Fall unüberlagert. Sie bilden eine rasch konvergierende  $v'$ -Progression mit gemeinsamen unterem Schwingungsniveau

$v'' = 0$ , deren zweite Differenz hinreichend konstant ist. Die Zählung der Schwingungsquanten ( $n'$ ) ist willkürlich gewählt. Die Bande  $\lambda = 857,0$  Å fällt intensitätsmäßig stark ab. Ihre Meßunsicherheit ( $\pm 0,4$  Å) ist doppelt so groß wie bei den anderen Banden.

Die Dissoziationsenergie des Grundzustandes berechnet sich nach der Beziehung

$$D_0'' = v_{00} + D_0' - E_A. \quad (1)$$

Es bedeuten  $v_{00}$  die langwelligste beobachtete Absorptionsbande. Sie muß nicht notwendigerweise mit dem 0–0-Übergang identisch sein. Die sich hieraus ergebende gewisse Willkür für die Dissoziationsenergie  $D_0'$  des angeregten Terms hat auf die Größe der Bindungsenergie des Grundzustandes keinen Einfluß.  $E_A$  ist die Anregungsenergie der entstehenden Dissoziationsprodukte.

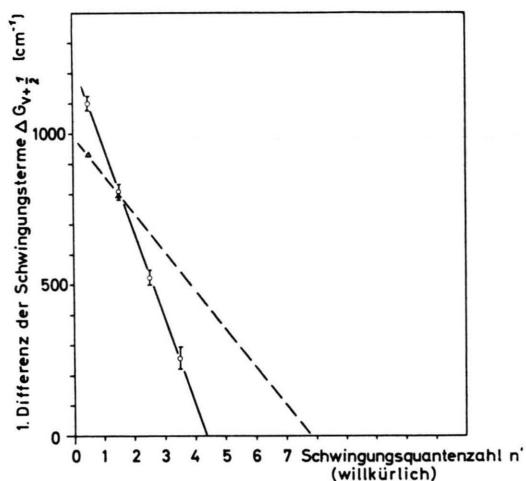


Abb. 2. Lineare Birge-Sponer-Extrapolation des angeregten Terms der Vakuum-UV-Banden des F<sub>2</sub> bei 877–857 Å.

In Abb. 2 ist die lineare Birge-Sponer-Extrapolation des angeregten Terms dargestellt. Die gestrichelte Gerade stellt die Extrapolation der Meßwerte von Iczkowski und MARGRAVE dar. Es ergibt sich für  $D_0' = \sum_v \Delta G_{v+1/2} = (2700 \pm 155) \text{ cm}^{-1}$ .

Aus der energetischen Lage des Spektrums folgt, daß eines der F-Atome bei der Dissoziation im angeregten Zustand entsteht. Da das Bandenspektrum bei relativ niedrigen Drücken und kurzen absorbienden Schichten erscheint, kann man einen Singulett-Triplett-Übergang ausschließen. Die möglichen Dissoziationsprodukte sind deshalb F(<sup>2</sup>P<sub>u</sub>) + F<sup>\*</sup>(<sup>2</sup>P<sub>g</sub>). Da nun beide Zustände der getrennten Atome Du-

bletzustände mit kleiner Energieaufspaltung (maximal  $729,24 \text{ cm}^{-1}$ , siehe MOORE<sup>12</sup>) sind, gibt es vier Möglichkeiten für die Anregungsenergie  $E_A$ , wie sie zur Berechnung von  $D_0''$  eingeht.

Somit erhält man für die Dissoziationsenergie des  $F_2$ -Moleküls im Grundzustand:

$\nu_{00}$ :	$(113986 \pm 26) \text{ cm}^{-1}$
$D_0'$ :	$(2700 \pm 155) \text{ cm}^{-1}$
	$(116686 \pm 181) \text{ cm}^{-1}$
$E_A$ (Mittelwert):	$(105096 \pm 365) \text{ cm}^{-1}$
$D_0''(F_2)$ :	$(11590 \pm 546) \text{ cm}^{-1} \cong (1,44 \pm 0,07) \text{ eV}$

## 2. Untersuchung der Molekülterme des $F_2$ im Sichtbaren

Exakte Aussagen über die Termzugehörigkeit verschiedener Banden sind nur aus der Analyse der Rotationsstruktur möglich. Aus diesem Grund wurde das  $F_2$ -Spektrum im Sichtbaren nochmals eingehend untersucht.

Die ersten Versuche, ein Bandenspektrum des  $F_2$  zu erhalten, wurden von SMYTHE<sup>13</sup> unternommen. Die von ihm fälschlicherweise dem  $CF_4$  zugeordneten Banden wurden von GALE und MONK<sup>14</sup> als  $F_2$ -Banden identifiziert. Von diesen Autoren und AARS<sup>15</sup> stammen auch die Rotationsanalysen zweier Banden, auf Grund derer das Emissionssystem einem  $^1\Sigma \rightarrow ^1\Pi$ -Übergang zugeordnet wurde.

Einzelheiten über die Anregung der  $F_2$ -Banden in einer Glimmentladung wurden bereits früher mitgeteilt (siehe<sup>16</sup>).

### Ergebnisse und Diskussion

Es werden im Spektralbereich  $4800 - 6500 \text{ \AA}$  insgesamt elf rotabschattierte Banden gemessen, die teilweise stark überlagert sind und deren Rotationsstruktur oft sehr diffus ist. Von vier Banden gelingt eine vollständige Rotationsanalyse. Die Nullstellen der Banden und die Rotationskonstanten sind in Tab. 2 enthalten.

Aus den Analysen ergeben sich gegenüber den früheren Arbeiten von GALE und MONK und AARS einige neue Gesichtspunkte:

1. Wie aus Tab. 2 ersichtlich ist, weisen die Banden  $18548,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $17439,3 \text{ cm}^{-1}$  das gleiche  $B_v''$  auf, haben also das untere Niveau gemeinsam.

$\nu_{0, \text{vak}}$	$B_v''$	$D_v'' \cdot 10^6$	$B_v'$	$D_v' \cdot 10^6$
18548,2	1,0106	3,8	0,8136	5,0
17439,3	1,0109	3,8	0,8044	2,9
16377,3	0,9984	3,8	0,8041	2,7
15335,7	0,9857	4,1	0,8049	3,9

Tab. 2. Nullstellen und Rotationskonstanten der analysierten  $F_2$ -Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Der  $B_v'$ -Wert der Bande  $18548,2 \text{ cm}^{-1}$  ist um  $0,009 \text{ cm}^{-1}$  größer als  $B_v'$  der Bande  $17439,3 \text{ cm}^{-1}$ . Der Unterschied ist zweifellos größer als die Unsicherheit in der Bestimmung der Rotationskonstanten. Daraus folgt, daß die Banden  $18548,2 \text{ cm}^{-1}$  und  $17439,3 \text{ cm}^{-1}$ , die bisher als Banden *eines* Systems angesehen wurden, zwei verschiedenen Termsystemen angehören. Damit wird die Schwingungsanalyse von GALE und MONK<sup>2</sup> hinfällig.

In Tab. 3 wird die Schwingungsanalyse für das erste System ( $^1\Pi_g \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ ) angegeben. Zum zweiten System ( $^1\Pi_g' \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ ) gehören die Banden  $18548,2 \text{ cm}^{-1}$  ( $\nu_0$ ) und  $17488,2 \text{ cm}^{-1}$  (Kante).

$v''$	$v'$	0	1
0		(20729,5) 1127,1	
1		(19602,4) 1079,1	
2		(18523,3) 1084,0	
3		17439,3 1062,0	699,6 1058,2
4		16377,3 1041,6	703,4 (17080,7) 1044,3
5		15335,5	700,7 (16036,4)

Tab. 3. Kantenschema des Übergangs  $^1\Pi_g \rightarrow ^1\Sigma_u^+$ . Eingeklammerte Werte sind Kantenmessungen (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Die im Kantenschema vorgeschlagene Zählung der Schwingungsquanten kann jedoch nur Näherungscharakter haben, bis mehr experimentelle Daten über die  $F_2$ -Bandensysteme vorliegen.

2. Die Rotationsstruktur der  $F_2$ -Banden bestätigt, daß sie der Kombination zwischen einem  $^1\Pi$ - und  $^1\Sigma$ -Term zuzuschreiben sind. Bisher wurde stets angenommen, daß der obere Zustand des Systems ein  $^1\Sigma$ -Term ist. Die vollständige Analyse einschließlich der niedrigen Rotationsquantenzahlen der Bande  $17439,3 \text{ cm}^{-1}$  und der Bande  $18548,2 \text{ cm}^{-1}$  vom

<sup>12</sup> C. E. MOORE, Atomic Energy Levels, Nat. Bur. Stand. Circ. Washington 1949.

<sup>13</sup> W. R. SMYTHE, Astrophys. J. **54**, 133 [1921].

<sup>14</sup> H. G. GALE u. G. S. MONK, Astrophys. J. **59**, 125 [1924].

<sup>15</sup> J. AARS, Z. Phys. **79**, 122 [1932].

<sup>16</sup> W. STRICKER, Z. Naturforsch. **21a**, 1518 [1966].

2. System ergibt eindeutig, daß der gemeinsame untere Zustand dieser Banden vom Typ  $^1\Sigma$  ist. Dieses Ergebnis ist in Übereinstimmung mit den Berechnungen von HIJIKATA<sup>17</sup>, der als tiefsten stabilen angeregten Term für  $F_2$  einen  $^1\Sigma_u^+$ -Zustand angibt.

3. Die Frage nach der Klassifizierung der Vakuum-UV-Banden beantwortet sich dann wie folgt:

Die Schwingungsquanten, wie sie im extremen Vakuum-UV gemessen werden (Tab. 1), können in den im Sichtbaren beobachteten Bandensystemen nicht gefunden werden. Vielmehr scheint es so zu sein, daß ein violettabschattiertes Bandensystem, das von ICZKOWSKI und Mitarb. bei 947–910 Å angegeben wird, mit den Termen der sichtbaren Emissionssysteme in Zusammenhang steht. Von ICZKOWSKI und MARGRAVE werden u. a. die in Tab. 4 aufgeführten Banden mitgeteilt.

Vakuum-UV (ICZKOWSKI et al.)		sichtbar (eigene Messung)	
$\nu_{\text{vak}}$	$\Delta G_{v+1/2}$	$\Delta G_{v+1/2}$	$\nu_0, \text{vak}$
109854	1016		
108838	1045	1042	15335,5
107793	1069	1062	16377,3
106724	1083	1084	17439,3
105641		1079	(18523,3)
		1127	(19602,4)
			(20729,5)

Tab. 4. Vergleich der Schwingungsquanten von Vakuum-UV-Banden mit sichtbaren Emissionsbanden (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Der Intensitätsabfall der hier benutzten He-Molekül-Lampe erlaubte es nicht, bei Wellenlängen  $> 900 \text{ \AA}$  sichere Absorptionsmessungen durchzuführen. Folglich konnten die in Tab. 4 angegebenen Vakuum-UV-Banden von uns nicht beobachtet werden.

Ein Vergleich der Schwingungsquanten für beide Übergänge in Tab. 4 ergibt gute Übereinstimmung. Wir schließen daraus, daß der untere Term  $^1\Sigma_u^+$  der Emissionsbanden im Sichtbaren mit dem oberen Term eines von ICZKOWSKI et al. angegebenen Systems im Vakuum-UV identisch ist.

Die Abschattierung nach Violett der Vakuum-UV-Banden bei 947–910 Å bedeutet, daß der Kernabstand im angeregten Zustand kleiner ist als im Grundzustand. Aus dem Raman-Spektrum<sup>18</sup> folgt für den Grundzustand  $r_0 = (1,418 \pm 0,001) \text{ \AA}$ , aus den  $B_v''$ -Werten der Emissionsbanden läßt sich ein

Kernabstand  $r \approx 1,32 \text{ \AA}$  abschätzen. Da die Zählung der Schwingungsquanten nicht bekannt ist, entspricht der letztgenannte Wert nicht mit Sicherheit dem Gleichgewichtsabstand, doch kann der Kernabstand für  $v'' = 0$  höchstens noch kleiner werden. Die Abschattierung der Vakuum-UV-Banden bei 947 bis 910 Å liefert also einen weiteren Beweis dafür, daß die Verknüpfung der Vakuum-UV-Banden mit dem unteren Term der sichtbaren Emissionsbanden richtig ist. Eine Kombination  $^1\Sigma_u^+ \leftarrow X^1\Sigma_g^+$  schließt aber aus, daß der obere Term der Emissionsbanden ( $^1\Pi_g$  bzw.  $^1\Pi_g'$ ) mit dem Grundzustand  $X^1\Sigma_g^+$  in einem erlaubten Übergang kombinieren kann. Damit ist die Vermutung von ICZKOWSKI und MARGRAVE, daß der obere Term der rasch konvergierenden  $v'$ -

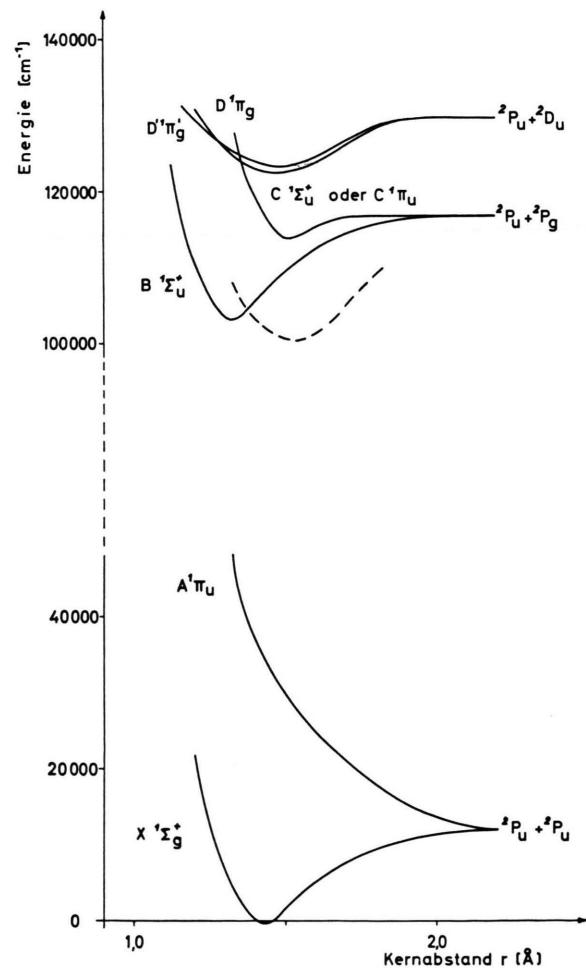


Abb. 3. Potentialkurven der beobachteten Elektronenzustände des  $F_2$ -Moleküls.

<sup>17</sup> K. HIJIKATA, J. Chem. Phys. **34**, 221 [1961].

<sup>18</sup> D. ANDRYCHUK, Canad. J. Phys. **29**, 151 [1951].

Progression bei  $877 - 857 \text{ \AA}$  mit dem oberen Term der Banden im Sichtbaren identisch sei, widerlegt.

Für den oberen Zustand der Vakuum-UV-Absorptionsbanden im Wellenlängenbereich  $877 - 857 \text{ \AA}$  wird  $^1\Sigma_u^+$  oder  $^1\Pi_u$  als wahrscheinlicher Term vorgeschlagen.

Abb. 3 zeigt schematisch die Potentialkurven der beobachteten Zustände des  $F_2$ . Die beiden Terme  $^1\Pi_g$  und  $^1\Pi_g'$ , die als die oberen Zustände der sichtbaren Emissionssysteme auftreten, liegen energetisch sehr dicht beieinander. Damit werden auch die starken (homogenen) Rotationsstörungen (angedeutet durch das Überschneiden der Potentialkurven) verständlich, die in den oberen Zuständen aller analysierten Banden auftreten. Auch im energetisch tiefen

Term der  $F_2$ -Emissionsbanden liegt eine Störung vor, die sich durch eine zunehmende Unschärfe der Banden mit steigendem  $v''$  bemerkbar macht. Der Einfluß einer Prädissoziation kann sicher ausgeschlossen werden, und es bleibt zunächst ungeklärt, wodurch die Störung hervorgerufen wird. Der störende Einfluß auf den  $^1\Sigma_u^+$ -Term ist im Potentialkurvenschema durch die gestrichelte Potentialkurve angedeutet.

Herrn Hochschuldozenten Dr. H. KREMLP vom Lehrstuhl für Physikalische Chemie II der Technischen Hochschule München sind wir für die aktive Förderung dieser Arbeit sehr verbunden. Herrn o. Prof. Dr. F. DÖRR danken wir ebenfalls sehr für sein Interesse.

## Die Atomverteilungskurve des geschmolzenen Zinn im Temperaturbereich von 226 bis 1140 °C

Über Struktur und Eigenschaften der Halbmetalle, XX<sup>1</sup>

H. KREBS, H. HERMSDORF, H. THURN, H. WELTE und L. WINKLER

Laboratorium für Anorganische Chemie der Universität Stuttgart (TH)

(Z. Naturforsch. **23 a**, 491—494 [1968]; eingegangen am 23. Dezember 1967)

The atomic distribution curve of molten Sn was determined in the temperature range from 226 °C (supercooled melt) to 1140 °C. The interatomic distance in the first coordination sphere is 3.14 Å and the corresponding coordination number is 5.8. The short range order at all temperatures is closely related to that of tetragonal white tin. At high temperatures the distribution becomes less ordered and approaches that of hard spheres. The degree of short range order does not seem to affect the electrical conductivity. The existence of a mesomeric bonding system is evidently more important for the conductivity than a periodic arrangement of the atoms.

Die Atomverteilungskurve des geschmolzenen Sn ist schon öfter bestimmt worden<sup>2-6</sup>, ohne daß eine Deutung gelang. Von einigen Autoren wurde auf die Möglichkeit einer Verwandtschaft zwischen der Nahordnung in der Schmelze und in der tetragonal kristallisierenden metallischen Modifikation hingewiesen. Da in den letzten Jahren die experimentellen Methoden zur Bestimmung der Intensitätsverteilung der gestreuten Röntgen-Strahlen und insbesondere

die Normierungs- und Rechenverfahren verbessert worden sind<sup>7, 8</sup>, erschien es lohnenswert, die Atomverteilungskurve des Sn nochmals neu zu bestimmen.

### Meß- und Rechenmethoden

Die Intensitätsverteilung wurde gemessen mit Hilfe einer Bragg-Brentano-Kamera, bei der das Röntgen-Rohr auf der einen Seite und Monochromator und

<sup>1</sup> XIX, H. KREBS u. H. BEINE, Z. anorg. allg. Chem. **355**, 113 [1967].

<sup>2</sup> C. GAMERTSFELDER, J. Chem. Phys. **9**, 450 [1941].

<sup>3</sup> H. HENDUS, Z. Naturforsch. **2a**, 505 [1947].

<sup>4</sup> K. FURUKAWA, B. R. ORTON, J. HAMOR u. G. I. WILLIAMS, Phil. Mag. **8**, 141 [1963].

<sup>5</sup> H. RICHTER u. D. HÄNDTMANN, Z. Phys. **181**, 206 [1964].

<sup>6</sup> C. WAGNER, H. OCKEN u. M. JOSHI, Z. Naturforsch. **20 a**, 325 [1965].

<sup>7</sup> H. KREBS et al., Forschungsbericht Nr. 1595 des Landes Nordrhein-Westfalen, Westdeutscher Verlag, Köln-Opladen 1966.

<sup>8</sup> R. HOSEMAN, K. LEMM u. H. KREBS, Phys. Chem. Frankfurt **41**, 121 [1964].