

Absorptionskoeffizient von H_2O_2 und N_2H_4 zwischen 1200 und 2000 Å

M. SCHÜRGERS und K. H. WELGE *

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn

(Z. Naturforsch. 23 a, 1508—1510 [1968]; eingegangen am 24. Juni 1968)

Von Wasserstoffperoxid und Hydrazin sind das Absorptionsspektrum und der Absorptionskoeffizient nur im Wellenlängengebiet oberhalb von 2000 Å systematisch untersucht bzw. gemessen worden¹. Unterhalb von 2000 Å liegen von N_2H_4 Absorptionskoeffizienten nur für einige Wellenlängen vor². Im Zusammenhang mit neueren photochemischen Arbeiten an H_2O_2 und N_2H_4 im Vakuum-UV^{2,3} wurde deshalb der Absorptionskoeffizient dieser Moleküle im Bereich von 2000 bis 1200 Å untersucht.

Experimentelles

Als Lichtquelle diente eine Wasserstofflampe (Hanovia), die bei 0,4 A, 1500 V und einem H_2 -Druck von 1,5 Torr betrieben wurde. Die Lampe war mit einem LiF-Fenster (Durchlässigkeitsgrenze etwa 1100 Å) versehen und vor dem Eintrittspalt eines Vakuum-Monochromators (Typ Seya-NamioKa; 0,5 m-Gitter) angebracht. Das Spektrum der Lampe besteht bis 1650 Å aus einem fast reinen Kontinuum und zwischen 1650 und 1200 Å aus einem Kontinuum mit überlagerter Banden- und Linienstruktur.

Die Absorptionszelle war unmittelbar hinter dem Austrittsspalt des Monochromators in einem Vakuumgehäuse angebracht. Sie bestand aus einem 20 mm langen Glasrohr von 25 mm Durchmesser und war beidseitig mit LiF-Fenstern verschlossen. Als Detektor diente ein Photomultiplier (RCA, 1P28), der mittels einer Natriumsalicylat-schicht für das Vakuum-UV sensibilisiert war. Der Umwandlungsfaktor von Natriumsalicylat ist im Bereich von 2000 bis 1200 Å weitgehend wellenlängenunabhängig⁴.

Die gereinigten, flüssigen H_2O_2 - und N_2H_4 -Proben wurden bei Zimmertemperatur aus Vorratsbehältern kontinuierlich verdampft und durch die Absorptionszelle abgepumpt. Dadurch wurde vermieden, daß sich in der Zelle Verunreinigungen und photolytische Zersetzungsprodukte ansammelten. Der Druck in der Zelle wurde mittels Reduzierventilen einreguliert und mittels eines Kondensator-Membranmanometers (Atlas, Typ MCT) gemessen.

Messungen und Ergebnisse

Die Messungen erfolgten mit einer Monochromatorbandbreite von 2,5 Å und, je nach der Beschaffenheit des Lampenspektrums, in Wellenlängenabständen von 5 bis 15 Å. Der Absorptionskoeffizient k [$\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$] wurde für jeden Meßpunkt nach der Lambert-Beerschen Formel berechnet. Wegen der verhältnismäßig groben Auflösung stellen die Werte zunächst nur mittlere, der Bandbreite von 2,5 Å zugeordnete, effektive Absorptionskoeffizienten dar. Die Spektren beider Moleküle sind jedoch im Bereich von 2000 bis 1200 Å sehr wahrscheinlich so wenig strukturiert, daß die Bandbreite von 2,5 Å zu ihrer Auflösung ausreicht. Um dies zu prüfen, wurden einige Messungen mit monochromatischen Lichtquellen durchgeführt.

Es wurden Atomlinien von Krypton (1236 Å), Xenon (1295 und 1470 Å), Stickstoff (1412, 1493/1495 und 1742/1745 Å) und Sauerstoff (1302/1305/1306 Å) verwandt, deren Anregung durch Mikrowellenentladungen erfolgte⁵. Insbesondere die Krypton- und Xenonlinien werden sehr oft für photochemische Untersuchungen im Schumann-UV benutzt. Die Linien wurden mit dem Monochromator isoliert. Abgesehen von der unaufgelösten Multiplettstruktur einiger Linien, ist die effektive Bandbreite gleich der Linienbreite, also erheblich kleiner als 2,5 Å.

* Adresse: Chemistry Department and Centre for Research in Experimental Space Science, York University, Toronto, Ontario/Canada.

¹ J. C. ELGIN u. H. S. TAYLOR, J. Amer. Chem. Soc. **51**, 2059 [1929]. — H. J. HILGENDORF, Nature **127**, 782 [1931]. — S. IMANISHI, Z. Phys. **95**, 781 [1935].

² K. H. BECKER u. K. H. WELGE, Z. Naturforsch. **19 a**, 1006 [1964].

³ K. H. BECKER, D. KLEY u. W. GROTH, Z. Naturforsch. **20 a**, 748 [1965]. — L. J. STIEF, V. C. DECARLO u. R. J. MATA-LONI, J. Chem. Phys. **46**, 592 [1967]. — F. STUHL, Dissertation, Bonn 1967.

⁴ F. S. JOHNSON, K. WATANABE u. R. TOUSEY, J. Opt. Soc. Amer. **41**, 702 [1951]. — K. WATANABE u. E. C. Y. INN, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 32 [1953]. — J. A. R. SAMSON, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 6 [1964]. — R. ALLISON, J. BURNS u. A. J. TUZZOLINO, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 747 [1964].

⁵ H. OKABE, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 478 [1964]. — M. SCHÜRGERS, Diplomarbeit, Bonn 1967.



Falls die H_2O_2 - und N_2H_4 -Spektren im Bereich der Linien eine feinere, mit $2,5 \text{ \AA}$ nicht auflösbare Struktur haben würden, sollte man unterschiedliche Absorptionskoeffizienten erwarten. Die Koeffizienten stimmen jedoch für beide Lichtquellentypen bei allen Wellenlängen innerhalb einer Meßfehlergrenze von $\pm 10\%$ überein. Es ist daher mit einiger Sicherheit anzunehmen, daß die mit der H_2 -Lampe gemessenen effektiven Werte in guter Näherung die wahren Absorptionskoeffizienten darstellen. Die Möglichkeit systematischer Fehler durch Verunreinigungen wird im folgenden diskutiert.

H_2O

Wasserstoffperoxid und Hydrazin lassen sich nur schwierig wasserfrei herstellen. Aus diesem Grunde wurden zum Vergleich Kontrollmessungen mit reinem H_2O durchgeführt. Das Ergebnis (Abb. 1)

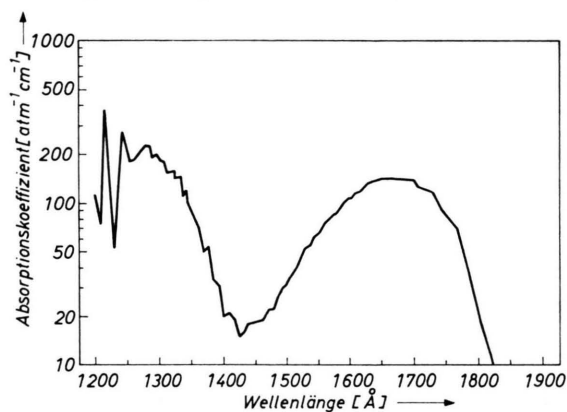


Abb. 1. Absorptionskoeffizient von H_2O .

stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der früheren Messung von WATANABE, ZELIKOFF und INN⁶ überein. Die Abweichungen sind im Bereich von 2000 bis 1300 \AA kleiner als $\pm 10\%$. Größere Unterschiede sind zwischen 1200 und 1300 \AA vorhanden. Dort besitzt das H_2O -Spektrum eine komplizierte, stark wellenlängenabhängige Struktur⁷, für deren Auflösung die Bandbreite und die Zahl der Meßpunkte nicht ausreichen.

H_2O_2

Die Wasserstoffperoxidproben wurden aus einer 30-proz. wäßrigen Lösung gewonnen⁸. Die Lösung

⁶ K. WATANABE, M. ZELIKOFF u. E. C. Y. INN, AFCRC Technical Report No. 53-23 [1953].

⁷ W. C. PRICE, J. Chem. Phys. **4**, 147 [1936]. — K. WATANABE u. M. ZELIKOFF, J. Opt. Soc. Amer. **43**, 753 [1953]. — J. W. C. JOHNS, Can. J. Phys. **41**, 209 [1963].

wurde bei 45°C unter einem Druck von 20 Torr eingedampft und der etwa 90-proz. Rückstand durch Vakuumdestillation bei Zimmertemperatur weiter angereichert. Die zur Messung benutzten Fraktionen hatten bei 0°C einen Dampfdruck von 0,3 Torr, d. h. eine Konzentration von etwa 97%. Für die reine Substanz und die 90-proz. wäßrige Lösung werden für 0°C Dampfdrucke von 0,27 Torr bzw. 0,40 Torr angegeben⁹. Wegen der leichten Zersetzlichkeit des H_2O_2 wurden die Proben unmittelbar nach der Reinigung zur Messung verwandt.

Die Messungen wurden bei zwei H_2O_2 -Drucken (0,75 und 1,65 Torr) vorgenommen und mit getrennt hergestellten Proben mehrfach wiederholt. Das Ergebnis der Absorptionsmessungen ist in Abb. 2 wiedergegeben. Die Reproduzierbarkeit lag

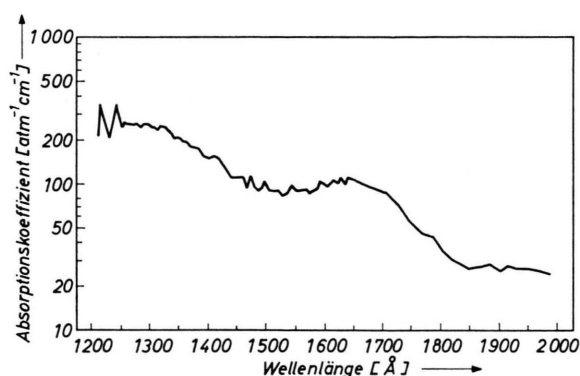


Abb. 2. Absorptionskoeffizient von H_2O_2 .

innerhalb von $\pm 10\%$. Innerhalb dieser Grenze, die im wesentlichen durch die Druckmessung gegeben ist, ergaben sich für beide Drücke gleiche Koeffizienten. Der Gesamtfehler ist möglicherweise infolge der H_2O -Verunreinigung größer, und zwar vor allem unterhalb von 1300 \AA im Bereich starker H_2O -Absorption. Vermutlich ist die Struktur zwischen 1200 und 1250 \AA auf die Überlagerung der H_2O -Absorption zurückzuführen. Oberhalb von 1300 \AA dürfte der Gesamtfehler innerhalb von $\pm 20\%$ liegen.

N_2H_4

Die Hydrazinproben wurden, wie von SCHURATH im einzelnen beschrieben¹⁰, präpariert. Als Aus-

⁸ G. BRAUER, Handb. präp. anorg. Chemie, Verlag Ehmke, Stuttgart 1954.

⁹ W. C. SCHUMB, C. N. SATTERFIELD u. R. L. KENTWORTH, „Hydrogen Peroxide“, Reinhold Publ. Corp., New York 1955.

¹⁰ U. SCHURATH, Diplomarbeit, Bonn 1966.

gangssubstanz diente Hydrazin der Firma Fluka mit einem nominellen Reinheitsgrad von 98%. Die Substanz wurde über Bariumoxid mehrere Stunden bei 110 °C im Rückfluß destilliert, im N₂-Strom von gelöstem NH₃ gereinigt und durch Umkondensieren bei -78 °C unter Vakuum entgast. Die Proben hatten Schmelztemperaturen zwischen 1,2 und 1,5 °C; für die reine Substanz wird 1,4 °C angegeben¹¹.

Die Messungen wurden bei Drucken zwischen 0,8 und 1,5 Torr durchgeführt. Für alle Drucke ergaben sich mit einer Reproduzierbarkeit von $\pm 10\%$ übereinstimmende Ergebnisse. Diese Fehlergrenze ist zum größten Teil durch die Druckmessung bedingt.

Als mögliche Verunreinigungen kommen hauptsächlich NH₃ und H₂O in Frage. Ihr Gehalt war jedoch vernachlässigbar gering. Der Wassergehalt wurde mittels einer genügend empfindlichen Methode in gesonderten Versuchen¹² untersucht. Er betrug weniger als 1%. Die Methode beruht auf der Bildung elektronisch angeregter OH(A²Σ⁺)-Radikale bei der Photodissoziation von H₂O im Vakuum-UV¹², wobei sich die Fluoreszenz der Radikale noch bei H₂O-Drucken von weniger als 0,01 Torr ohne weiteres nachweisen läßt.

¹¹ L. F. AUDRIETH u. R. A. OGG, *The Chemistry of Hydrazin*, J. Wiley & Sons, New York 1951.

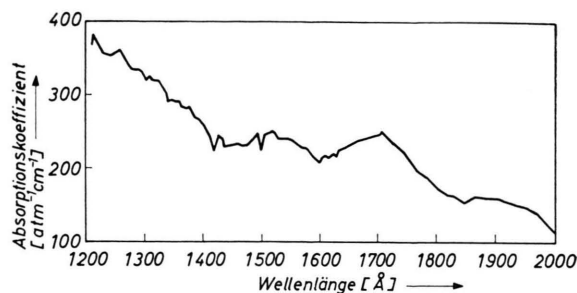


Abb. 3. Absorptionskoeffizient von N₂H₄.

Nach Abb. 3 besteht das N₂H₄-Absorptionsspektrum im wesentlichen aus einem Kontinuum. Im Gegensatz dazu weist das NH₃-Spektrum zwischen 2000 und 1200 Å eine ausgeprägte Bandenstruktur auf⁶. Da außerdem der NH₃-Absorptionskoeffizient⁶ den des N₂H₄ zum Teil erheblich übersteigt, hätte sich eine nennenswerte NH₃-Konzentration durch Überlagerung bemerkbar machen müssen.

Wir möchten Herrn Professor Dr. W. GROTH für die Förderung der Arbeit herzlich danken.

¹² D. KLEY, Dissertation, Bonn 1967.

Die statische Greensche Tensorfunktion für den NaCl-Kristall

JÜRGEN LANGEHEINE *

Physikalisches Institut der Technischen Universität Clausthal-Zellerfeld

(Z. Naturforsch. **23a**, 1510–1516 [1968]; eingegangen am 17. Juli 1968)

The static Greens tensor function of the NaCl-crystal is calculated, using a method of KANZAKI⁵.

Schon seit langer Zeit interessiert man sich für die Berechnung von Strukturänderungen, die bei Gitterfehlern im Kristall auftreten. Die wohl älteste Arbeit auf diesem Gebiet stammt von Lord KELVIN¹. Er erhielt eine Lösung der Gleichungen der isotropen Elastizitätstheorie für Verschiebungen, die durch eine in einem Punkt des unendlich ausgedehnten Festkörpers angreifende Kraft hervorgerufen werden. Der Defekt wurde hier als Singularität in einem elastischen Kontinuum betrachtet.

Diese Näherung wurde von ESHELBY² weiterentwickelt und auf ihre bisher eleganteste Form gebracht. Sie vernachlässigt allerdings vollkommen die atomare Natur des wirklichen Kristalls. Teilweise berücksichtigt wurde diese in der Arbeit von MOTT und LITTLETON³. Hier wurde die Kristallstruktur nur bei den nächsten Nachbarn der Störstelle berücksichtigt, der Rest jedoch als elastisches Kontinuum behandelt. Eine Verbesserung dieser Arbeit, in der nur die Strukturstörung der nächsten

* Die vorliegende Arbeit ist ein Auszug aus einer Diplomarbeit, die am Institut für Theoretische Physik A der Technischen Hochschule Braunschweig ausgeführt wurde.

¹ M. BORN u. K. HUANG, *Dynamical Theory of Crystal Lattices*, Clarendon Press, Oxford 1954.

² J. D. ESHELBY, *Solid State Phys.* **3**, 79 [1956].

³ N. F. MOTT u. M. J. LITTLETON, *Trans. Faraday Soc.* **34**, 385 [1938].