

# Absorptionskoeffizient von $\text{H}_2\text{O}_2$ und $\text{N}_2\text{H}_4$ zwischen 1200 und 2000 Å

M. SCHÜRGER 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 worden<sup>1</sup>. Unterhalb von 2000 Å liegen von  $\text{N}_2\text{H}_4$  Absorptionskoeffizienten nur für einige Wellenlängen vor<sup>2</sup>. Im Zusammenhang mit neueren photochemischen Arbeiten an  $\text{H}_2\text{O}_2$  und  $\text{N}_2\text{H}_4$  im Vakuum-UV<sup>2, 3</sup> 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  $\text{H}_2$ -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 Natriumsalicylatschicht für das Vakuum-UV sensibilisiert war. Der Umwandlungsfaktor von Natriumsalicylat ist im Bereich von 2000 bis 1200 Å weitgehend wellenlängenunabhängig<sup>4</sup>.

Die gereinigten, flüssigen  $\text{H}_2\text{O}_2$ - und  $\text{N}_2\text{H}_4$ -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 erfolgte<sup>5</sup>. 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.

<sup>1</sup> 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].

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

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

<sup>4</sup> 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].

<sup>5</sup> H. OKABE, J. Opt. Soc. Amer. **54**, 478 [1964]. — M. SCHÜRGER, Diplomarbeit, Bonn 1967.



Falls die H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>- und N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Spektren im Bereich der Linien eine feinere, mit 2,5 Å 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<sub>2</sub>-Lampe gemessenen effektiven Werte in guter Näherung die wahren Absorptionskoeffizienten darstellen. Die Möglichkeit systematischer Fehler durch Verunreinigungen wird im folgenden diskutiert.

### H<sub>2</sub>O

Wasserstoffperoxid und Hydrazin lassen sich nur schwierig wasserfrei herstellen. Aus diesem Grunde wurden zum Vergleich Kontrollmessungen mit reinem H<sub>2</sub>O durchgeführt. Das Ergebnis (Abb. 1)

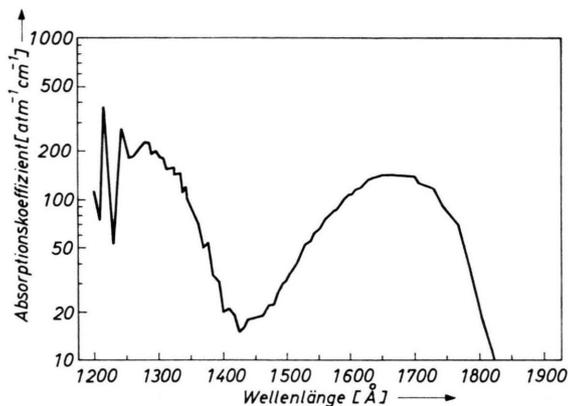


Abb. 1. Absorptionskoeffizient von H<sub>2</sub>O.

stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit der früheren Messung von WATANABE, ZELIKOFF und INN<sup>6</sup> überein. Die Abweichungen sind im Bereich von 2000 bis 1300 Å kleiner als  $\pm 10\%$ . Größere Unterschiede sind zwischen 1200 und 1300 Å vorhanden. Dort besitzt das H<sub>2</sub>O-Spektrum eine komplizierte, stark wellenlängenabhängige Struktur<sup>7</sup>, für deren Auflösung die Bandbreite und die Zahl der Meßpunkte nicht ausreichten.

### H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Die Wasserstoffperoxidproben wurden aus einer 30-proz. wäßrigen Lösung gewonnen<sup>8</sup>. Die Lösung

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

<sup>7</sup> 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 angegeben<sup>9</sup>. Wegen der leichten Zersetzung wurden die Proben unmittelbar nach der Reinigung zur Messung verwandt.

Die Messungen wurden bei zwei H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-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

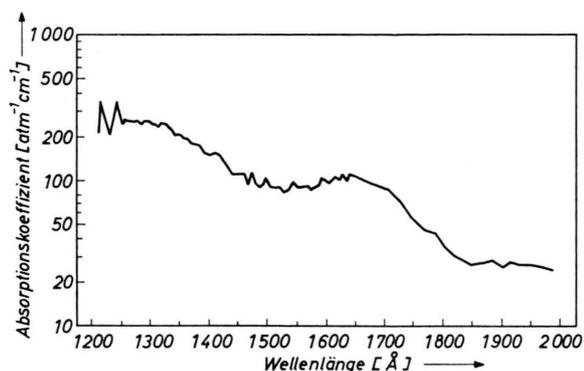


Abb. 2. Absorptionskoeffizient von H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

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<sub>2</sub>O-Verunreinigung größer, und zwar vor allem unterhalb von 1300 Å im Bereich starker H<sub>2</sub>O-Absorption. Vermutlich ist die Struktur zwischen 1200 und 1250 Å auf die Überlagerung der H<sub>2</sub>O-Absorption zurückzuführen. Oberhalb von 1300 Å dürfte der Gesamtfehler innerhalb von  $\pm 20\%$  liegen.

### N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>

Die Hydrazinproben wurden, wie von SCHURATH im einzelnen beschrieben<sup>10</sup>, präpariert. Als Aus-

<sup>8</sup> G. BRAUER, Handb. präp. anorg. Chemie, Verlag Ehmke, Stuttgart 1954.

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

<sup>10</sup> 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 N<sub>2</sub>-Strom von gelöstem NH<sub>3</sub> 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 angegeben<sup>11</sup>.

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

Als mögliche Verunreinigungen kommen hauptsächlich NH<sub>3</sub> und H<sub>2</sub>O in Frage. Ihr Gehalt war jedoch vernachlässigbar gering. Der Wassergehalt wurde mittels einer genügend empfindlichen Methode in gesonderten Versuchen<sup>12</sup> untersucht. Er betrug weniger als 1%. Die Methode beruht auf der Bildung elektronisch angeregter OH(A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>)-Radikale bei der Photodissoziation von H<sub>2</sub>O im Vakuum-UV<sup>12</sup>, wobei sich die Fluoreszenz der Radikale noch bei H<sub>2</sub>O-Drucken von weniger als 0,01 Torr ohne weiteres nachweisen läßt.

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

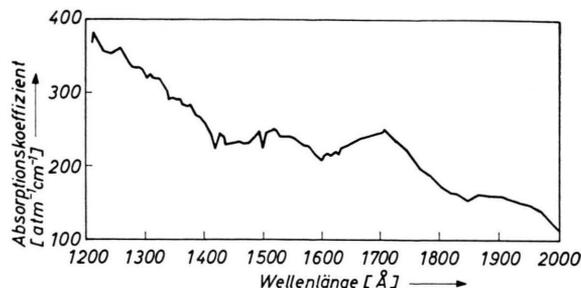


Abb. 3. Absorptionskoeffizient von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.

Nach Abb. 3 besteht das N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Absorptionsspektrum im wesentlichen aus einem Kontinuum. Im Gegensatz dazu weist das NH<sub>3</sub>-Spektrum zwischen 2000 und 1200 Å eine ausgeprägte Bandenstruktur auf<sup>6</sup>. Da außerdem der NH<sub>3</sub>-Absorptionskoeffizient<sup>6</sup> den des N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> zum Teil erheblich übersteigt, hätte sich eine nennenswerte NH<sub>3</sub>-Konzentration durch Überlagerung bemerkbar machen müssen.

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

<sup>12</sup> 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 KANZAKI<sup>5</sup>.

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 KELVIN<sup>1</sup>. 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 ESHELBY<sup>2</sup> 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 LITTLETON<sup>3</sup>. 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.

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

<sup>2</sup> J. D. ESHELBY, *Solid State Phys.* **3**, 79 [1956].

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