

# Zum Problem der Übergangsentropie bei der Dissoziation

L. KRAUSS

DFVLR-Institut für Raketentreibstoffe, Abteilung Spektroskopie, Stuttgart

(Z. Naturforsch. 25 a, 724—729 [1970]; eingegangen am 30. Januar 1970)

An investigation has been made to determine if TROUTON-PICTET's rule, valid for phase transitions, can be extended to dissociation processes for diatomic molecules. Comparing the entropy increase from the non-dissociated to dissociated states, a common law exists for all diatomic molecules examined.

If the procedure is performed at a certain "fix-point", the maximum of the specific heats, an average value of approximately 30 cal/Mol·K for entropy gain results.

Since the TROUTON-PICTET rule is a consequence of the theorem of corresponding states and has been found only for phase transitions, the above results lead to the assumption that the new law can be seen as an extention of the TROUTON-PICTET rule applicable to all types of "state transitions".

Die Frage, ob das Plasma als vierter Aggregatzustand angesehen werden darf, ist häufig gestellt worden. Rein phänomenologisch wäre die Einordnung eines ionisierten Gases als Weiterführung des normalen Gaszustandes ohne elektrische Kräfte verständlich, ebenso wie der ideale Gaszustand als Verallgemeinerung der flüssigen Phase durch Ausschaltung der Nahkräfte gesehen werden kann.

Vom physikalischen Standpunkt aber müßte man die obige Frage sofort negativ beantworten, da ein Phasenübergang im Sinne der Definition völlig fehlt. Kennzeichen eines Phasensprungs sind diskontinuierliche Änderungen von Stoffeigenschaften (spezifische Wärme und Dichte) bei gleichzeitig langsamer Änderung der Zustandsgrößen. Außer diesen Anzeichen tritt jedoch zusätzlich noch eine Entropievermehrung auf, die als notwendig, aber nicht als hinreichend für einen Phasenübergang angesehen werden kann. Besonders ausgeprägt und einheitlich ist nun der Entropiesprung beim Übergang flüssig → gasförmig. Die Entropieveränderung gehorcht hier für viele Stoffe fast ausschließlich der Trouton-Pictet-Regel, wo allgemein ein Durchschnittswert von 21 cal/Mol·K bekannt ist.

Beschränkt man sich nun allein auf die Tatsache der Entropievermehrung, so sollte die Frage untersucht werden, ob eine einheitliche Entropieerhöhung auch bei dem der Verdampfung folgenden Vorgang, bei der *Dissoziation*, auftritt, und ob sich diese Größe auch bei der Ionisation – beim Übergang ins Plasma – wiederfinden läßt.

Sonderdruckanforderungen an Dr. L. KRAUSS, DFVRL-Institut für Raketentreibstoffe, Abteilung Spektroskopie, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38.

Damit könnte die Skala Verdampfung – Dissoziation – Ionisation in gewisser Weise erweitert werden, wenn man die strengen Einschränkungen für Phasenübergänge im physikalisch-chemischen Sinne etwas lockert.

Die folgende Abhandlung soll dieser Problematik gewidmet sein.

## 1. Die kalorimetrische Entropie eines Gases

Bei der Beschreibung der Entropie eines (zunächst undissozierten) Gases gehen wir von folgender Darstellung aus:

Die Entropie  $S$  des Stoffes bei der Temperatur  $T$  ist eine Temperaturfunktion der Art

$$S(T) = \int_0^{T_s} \frac{c_{\text{fest}}}{T} dT + \frac{Q_s}{T_s} + \int_{T_s}^{T_v} \frac{c_{\text{flüss.}}}{T} dT + \frac{Q_v}{T_v} + \int_{T_v}^T \frac{c_{\text{gas}}}{T} dT, \quad (1)$$

die die „Vorgeschichte“ des Stoffes vom absoluten Nullpunkt bis zur betrachteten Temperatur  $T$  mit einschließt. Dabei wird angenommen, daß der betrachtete Stoff im Regelfalle beim absoluten Nullpunkt noch als fest vorliegt, sich bei der Schmelztemperatur  $T_s$  unter Aufwendung der Schmelzwärme  $Q_s$  verflüssigt und schließlich bei  $T_v$  bei Verbrauch der Verdampfungswärme  $Q_v$  in den Gaszustand übergeht (Modifikationsänderungen sind hier der Einfachheit halber außer acht gelassen).

Die auftretenden spezifischen Wärmen  $C_{\text{fest}}$ ,  $C_{\text{flüssig}}$  und  $C_{\text{gas}}$  sowie die Schmelz-, Verdampfungs-



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-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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

und Umwandlungswärmen können kalorimetrisch gemessen und der Ausdruck (1) als *kalorimetrische Entropie* definiert werden.

Bei jeder Phasen- und Modifikationsänderung ist neben der Veränderung der spezifischen Wärme ein Entropiesprung erkennbar, der sich bis zur Verdampfung des Stoffes fortsetzt. Von hier ab nimmt die spezifische Wärme einen recht komplexen Verlauf an. Plötzliche Phasenänderungen treten jetzt nicht mehr auf. Wir befinden uns im Bereich der chemischen Gleichgewichte. Nimmt man an, daß ein zweiatomiges Gas vorliegt, das bei der betrachteten Temperatur weit vom Verflüssigungspunkt entfernt ist, also als ideal angesehen werden darf, und dessen charakteristische Rotations- und Schwingungstemperaturen weit unterhalb  $T$  liegen: ( $\Theta_{\text{rot}}, \Theta_{\text{osz}} \ll T$ ), dann ergibt sich bis zur einsetzenden Dissoziation ein monotones Anwachsen der spezifischen Wärme. Dies wollen wir als den kontinuierlichen Bereich des letzten Integrals in (1) ansehen. Hieran schließt sich nun ein Temperaturbereich mit einem

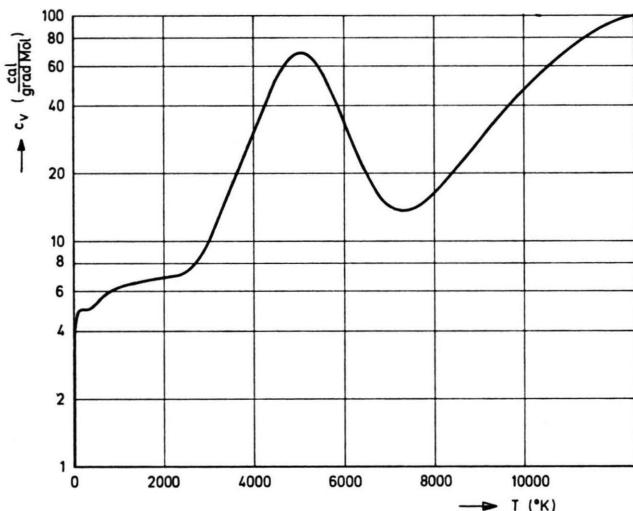


Abb. 1. Verlauf der spezifischen Wärme eines zweiatomigen Moleküls im Dissoziationsbereich.

raschen Ansteigen der spezifischen Wärme an (Abb. 1), welche bei  $\alpha = 0,578$  ihren maximalen Wert erreicht, d. h. dort, wo etwa die Hälfte aller ursprünglich vorhandener Moleküle dissoziert sind. Da die Dissoziationsenergie wesentlich größer ist als der Zuwachs der thermischen Energie in diesem Bereich, nimmt die spezifische Wärme am Maximum Werte an, die den Betrag der „Schwingungswärme“ um etwa eine Größenordnung übersteigen.

Dies ähnelt nun zumindest qualitativ den Verhältnissen bei Phasenumwandlungen, die – wie erwähnt – mit hohen Werten der spezifischen Wärme in einem sehr engen Temperaturbereich verbunden sind.

Wir betrachten jetzt den Entropieunterschied, der bei Dissoziation von einem Mol eines homonuklearen zweiatomigen Gases in zwei Grammatome des entsprechenden Atomgases entsteht, also

$$\Delta S^0 = 2 S_{\text{Atom}}^0 - S_{\text{Molekül}}^0, \quad (2)$$

wobei mit dem Index <sup>(0)</sup> der Standardzustand bei 1 atm charakterisiert werden soll.

Da beim Übergang vom zweiatomigen in das einatomige Gas kein „Haltepunkt“ der Temperatur auftritt, muß zunächst ein Gedankenexperiment weiterhelfen, um die molare Entropiedifferenz zweiatomiger Gase im dissozierten und nichtdissozierten Zustand zu bilden: in einem Gefäß, in welchem konstanter Druck aufrechterhalten werden kann, sollen sich bei sehr niedriger Temperatur  $n$  Mole eines zweiatomigen Gases befinden. Erhöht man nun die Temperatur isobar und reversibel so weit, bis sich ein Dissoziationsgrad  $\alpha = 1/n$  eingestellt hat, dann ist für die nun teilweise erfolgte Dissoziation des Gases genau der Betrag der Dissoziationsenergie  $D_0$  in kcal aufgewendet worden.

Für das Gleichgewicht bei dieser Temperatur gilt nun allgemein

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0. \quad (3)$$

Die Entropiedifferenz

$$\Delta S^0 = \frac{\Delta H^0}{T} - \frac{\Delta G^0}{T} \quad (3 \text{ a})$$

stellt dann den Unterschied zwischen Entropie des reinen Molekülgases und Atomgas bei gehemmter Reaktion dar, bezogen auf die Temperatur  $T$  und 1 atm.

## 2. Enthalpiezuwachs bei der Dissoziation

Die molare Enthalpieänderung  $\Delta H^0$  erhalten wir über den 1. Hauptsatz

$$\Delta H = \Delta U + p \Delta V, \quad (4)$$

wenn unter  $\Delta U$  die Änderung der gesamten inneren Energie des Systems verstanden wird.

Bei einem zweiatomigen Molekül setzt sich die innere Energie aus den Werten für Rotation, Schwingung und Elektronenanregung zusammen, beim Atom nur aus dem Elektronenanteil.

Für jeden Freiheitsgrad haben wir die Enthalpie  $H$  nach dem Schema

$$H_{\text{Freiheitsgr.}} = \frac{1}{2} R T^2 \frac{\partial \ln Z}{\partial T} \quad (5)$$

durch Differentiation der Zustandssummen zu ermitteln. Für das Molekül erhält man (unter Annahme  $\Theta_{\text{rot}}, \Theta_{\text{osz}} \ll T$ ) mit den Näherungen

$$Z_{\text{rot}} = \frac{T}{\sigma \Theta_{\text{rot}}} = \frac{k T}{\sigma B h c}, \quad (6)$$

$$Z_{\text{osz}} = \frac{T}{\Theta_{\text{osz}}} = \frac{k T}{\omega h c} \quad (7)$$

ein lineares Anwachsen der Enthalpie der inneren Freiheitsgrade mit der Temperatur:

$$H_{\text{Freiheitsgr.}} = \frac{1}{2} R T.$$

Die Translation ergibt den bekannten Wert

$$H_{\text{trans}} = \frac{3}{2} R T.$$

Bezieht man auch die höheren Elektronenterme mit ein, dann läßt sich die gesamte innere Zustandssumme  $Z_i \approx \sum_e Z_e \cdot Z_{\text{rot}}^{(e)} \cdot Z_{\text{osz}}^{(e)}$  für zweiatomige Moleküle allgemein mit einer Approximation

$$Z_i \approx a T^2 \quad (8)$$

beschreiben<sup>1</sup>. Diese Näherung genügt jetzt aber nicht mehr, da eine Differentiation nach (5) ebenfalls den Wert  $H = 2 R T$  liefert<sup>2</sup>; d. h. es können maximal nur 4 Freiheitsgrade existent sein. Da aber die Rotationen schon bei recht niedrigen Temperaturen, die Schwingungen im allgemeinen bei wenigen Tausend Grad (Ausnahme  $H_2$  und  $N_2$ ) voll angeregt sind, würde dies einer vollständigen Vernachlässigung der elektronischen Freiheitsgrade gleichkommen.

In der Tat läßt sich durch Entwicklung von  $Z_i$  in eine Potenzreihe zeigen, daß für viele Moleküle schon bei Temperaturen ab 2000 K  $H_i > 2 R T$  sein muß.

Für unseren Fall schreiben wir genauer

$$Z_i = \sum_e Z_e \cdot Z_{\text{r,s}}^{(e)} \quad (9)$$

wobei  $Z_{\text{r,s}}^{(e)}$  die gemeinsame Schwingungs-Rotationszustandssumme für jeden Elektronenzustand (e) des Moleküls bedeutet.  $Z_{\text{r,s}}^{(e)}$  kann als Produkt  $u \cdot v$  ansetzen, mit

$$u = \frac{1}{\Theta_r [1 - \exp(-\Theta_s/T)]}, \quad (10 \text{ a})$$

$$v = T + \frac{\Theta_r}{3} + \frac{8 T^2 \gamma^2}{\Theta_r} + \frac{T \cdot \delta}{\exp(\Theta_s/T) - 1} + \frac{2 \Theta_s \omega_e x_e / \omega_e}{[\exp(\Theta_s/T) - 1]^2} \quad (10 \text{ b})$$

wie in<sup>1</sup> bereits behandelt.  $dZ_i/dT$  läßt sich einfach durch

$$\sum_e g_e \cdot \exp\{-E^{(e)}/kT\} \cdot \left( \frac{dZ_{\text{r,s}}^{(e)}}{dT} + \frac{E^{(e)}}{k T^2} \cdot Z_{\text{r,s}}^{(e)} \right) \quad (11)$$

ableiten, wenn  $E^{(e)}$  die Anregungsenergie in  $\text{cm}^{-1}$  für jeden Elektronenzustand bedeutet.

Der doppelte Wert der Größe  $(T/Z_i) \cdot (dZ_i/dT)$  gibt dann unmittelbar die Zahl der angeregten inneren Freiheitsgrade an.

Abb. 2 zeigt nun die Abhängigkeit  $T \cdot Z'_i/Z_i$  von  $T$  für mehrere Moleküle. Es stellt sich heraus, daß für die meisten Moleküle im Bereich ihrer Dissoziation

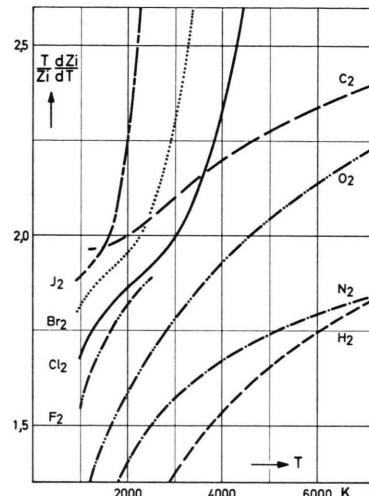


Abb. 2. Besetzung der inneren Freiheitsgrade zweiatomiger Moleküle (der Ordinatenwert 2 entspricht der Anregung von 4 Freiheitsgraden).

etwa 0,1 ... 0,5 elektronische „Quasifreiheitsgrade“ zu berücksichtigen sind, d. h. die Größe  $T \cdot Z'_i/Z_i$  weicht vom Wert 2 häufig nicht unerheblich ab. Teilweise ist aber auch die Schwingung weit unterbesetzt. Die elektronische Enthalpie vermag diesen Fehlbetrag nicht zu kompensieren. Das trifft in besonderem Maße für  $H_2$ , aber auch für  $N_2$  zu. Bei Molekülen mit mehreren tiefliegenden Elektronentermen kann die innere Enthalpie schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen über 2  $R$  steigen. Vertreter dieser Gruppe sind  $C_2$ ,  $S_2$  und außerdem die Halogene.

<sup>1</sup> L. KRAUSS, Z. Physik 223, 39 [1969].

<sup>2</sup> Einem voll angeregten inneren Freiheitsgrad entspricht ein Energieinhalt  $R/2 \text{ cal/Mol} \cdot \text{K}$ .

Ebenso muß auch für die *Atome* der elektronische Enthalpiebetrag ermittelt werden. Ist die elektronische Zustandssumme exakt gleich dem statistischen Gewicht des Grundzustandes  $g^{(0)}$ , dann sind keinerlei elektronische Freiheitsgrade vorhanden (Beispiel Wasserstoff).

Für die meisten Atome liefert  $dZ_i/dT$  jedoch Werte von  $10^{-4} - 10^{-3}$ . Bei höheren Temperaturen ergeben sich damit schon merkliche Enthalpiebeträge von ca. 0,1 cal/Mol.

Die gesamte Enthalpiebilanz zeigt Tab. 1.

	H <sub>Atome</sub> (2 Mole)	H <sub>Molekül</sub> (1 Mol)
Translation	$3 R T$	$\frac{3}{2} R T$
innere Anteile	$\left(\frac{2 T}{Z_e} \frac{dZ_e}{dT}\right) R T$	$\left(\frac{T}{Z_i} \frac{dZ_i}{dT}\right) R T$
Volumarbeit = $p V$	$2 R T$	$R T$
Dissoziation	$D_0$	—
	$5 R T + D_0 + (2 T \cdot Z_e'/Z_e) R T$	$\frac{5}{2} R T + (T \cdot Z_i'/Z_i) R T$

Tab. 1. Enthalpiebilanz bei der Dissoziation.

Hiernach wird

$$\frac{\Delta H}{T} = \frac{D_0}{T} + R \left[ \frac{5}{2} + T \left( \frac{2 Z_e'}{Z_e} - \frac{Z_i'}{Z_i} \right) \right]. \quad (12)$$

Bei voll angeregter Schwingung kann man den elektronischen Anteil abschätzen:

$$\left( \frac{T}{Z_i} \frac{dZ_i}{dT} - 2 \right) \cdot R T; \quad (13)$$

geht Gleichung (13) gegen Null und ist ferner auch  $Z_e \approx g_e^{(0)}$ , dann läßt sich als erste Näherung für Gl. (12) die einfache Form

$$\frac{\Delta H}{T} \approx \frac{D_0}{T} + \frac{R}{2} \quad (14)$$

gewinnen.

### 3. Die Freie Enthalpie

Weiterhin muß nun die Änderung der Gibbsschen Freien Enthalpie

$$\Delta G = \Delta G^0 + R T \ln \prod p_j^{\nu_j} \quad (15)$$

für ein System, das sich im Gleichgewicht befindet, Null sein. Das Produkt  $\prod p_j^{\nu_j}$  ist als die übliche Gleichgewichtskonstante bei konstantem Druck  $K_p$  definiert. Die  $p_j$  sind die Partialdrücke und  $\nu_j$  die Umsetzungszahlen der am Gleichgewicht teilnehmenden Reaktionspartner. Hiermit erhält man für die Standardaffinität

$$-\Delta G^0 = R T \ln K_p, \quad (16)$$

über die in  $K_p$  eingehenden Zustandssummen und die Dissoziationsenergie  $D_0$  ist damit die Temperaturabhängigkeit  $K_p(T)$  für ein gewähltes Dissoziationsgleichgewicht gegeben.

Schließlich muß noch die in die Grundgleichung (3) eingehende Temperatur über eine Konvention festgelegt werden. Hierzu wählen wir zweckmäßig die Halbwertstemperatur<sup>1</sup>  $T_i$ , d. h. diejenige Temperatur, wo die spezifischen Wärmen ihren maximalen Wert annehmen. Für diesen Punkt gilt in guter Näherung

$$\frac{F_i k T_i}{p} = 2. \quad (17)$$

Dabei ist  $F_i$  die auf Teildendichten bezogene Gleichgewichtsfunktion [ $\text{cm}^{-3}$ ] bei der Temperatur  $T_i$ .

Aus Dimensionsgründen ist aber  $F_i k T_i$  mit  $K_p$  identisch. Hiermit entsteht nun aus (16)

$$\Delta G^0 = -R T_i \ln 2. \quad (18)$$

### 4. Berechnung der Entropie

Die Übergangsentropie  $\Delta S_i^0$  bei der Temperatur  $T_i$  wird mit (12) und (18) endgültig

$$\Delta S_i^0 = \frac{D_0}{T_i} + R \left[ \frac{5}{2} + \ln 2 + T \left( \frac{2 Z_e'}{Z_e} - \frac{Z_i'}{Z_i} \right) \right]. \quad (19)$$

Die nach dem Schema (19) berechneten Übergangsentropien  $\Delta S_i^0$  am Halbwertspunkt  $T_i$  finden sich für einige homonukleare zweiatomige Moleküle in Tab. 2.

Molekül	Dissoziationsenergie $D_0$ (eV)	Halbwerts-temperatur $T_i$ (K)	Übergangs-entropie $S_i^0$ (cal/Mol·K)
H <sub>2</sub>	4,48	3935	29,6
N <sub>2</sub>	9,76	7310	34,4
O <sub>2</sub>	5,115	3975	32,3
C <sub>2</sub>	6,11	5005	30,4
S <sub>2</sub>	4,4	3755	29,7
F <sub>2</sub>	1,44	1240	30,3
Cl <sub>2</sub>	2,475	2185	29,2
Br <sub>2</sub>	1,971	1860	27,2
J <sub>2</sub>	1,542	1535	25,6

Mittel: 29,9 cal/Mol·K

Tab. 2. Übergangsentropien zweiatomiger Moleküle.

Berechnet man gleichzeitig auch diejenigen Entropiewerte, bei denen ein Teilchenverhältnis von  $n_A/n_M = 10$  bzw.  $\alpha = 0,833$  vorliegt („Zehntelwertstemperatur“), so zeigt sich nur eine geringfügige Abweichung nach höheren Werten von durchschnitt-

lich <1%, wobei sich die zugehörigen Temperaturen im allgemeinen um mehr als 10% geändert haben.

Diese in erster Näherung weitgehende Temperaturunempfindlichkeit der Größe  $\Delta S^0$  erlaubt nun formal die Aufspaltung des Teilintegrals (1)

$$\int_{T_v}^T \frac{c_{\text{gas}}}{T} dT$$

in einen kontinuierlichen und einen konstanten Anteil und somit die Postulierung eines Wertes für die Übergangsentropie, ähnlich wie bei einem Phasensprung.

Im Mittel erhält man etwa 30 cal/Mol·K für die Übergangsentropie zweiatomiger Moleküle in die einatomige Form. Hiermit gilt nun eine erweiterte Trouton-Pictet-Regel in gewissem Sinne auch für die Dissoziation.

Diese Gesetzmäßigkeit lässt sich nun sogar nach höheren Temperaturen weiterführen. So haben KREMPFL und Mitarbeiter<sup>3</sup> auch für die Ionisation annähernd konstante Werte für den Entropiezuwachs gefunden. Hier resultiert im Mittel ein Betrag von ca. 24 cal/Mol·K.

## 5. Zusammenfassung

Bei Zugrundelegung eines Temperaturfixpunktes, wofür man aus praktischen Gründen das Maximum der spezifischen Wärme wählt, kann für den Dissoziationsbereich von Molekülen mit den Gesetzen des chemischen Gleichgewichts eine Übergangsentropie definiert werden, die analog zum Entropiesprung bei Phasenübergängen ist. Es wird gezeigt, daß die Entropievermehrung bei der Dissoziation zweiatomiger Moleküle einem ähnlichen Gesetz gehorcht, wie es die Trouton-Pictet-Regel für die Verdampfung darstellt. Die für homonukleare zweiatomige Moleküle fast einheitliche Übergangsentropie liegt bei etwa 30 cal/Mol·K.

Es wird vorgeschlagen, für derartige Vorgänge, die durch einheitliche Entropieänderung gekenn-

zeichnet werden, den übergeordneten Begriff „Zustandsübergang“ einzuführen.

## 6. Anhang

Die für die Entropieberechnungen herangezogenen Moleküldaten wurden, soweit sie keiner Revision bedurften, aus HERZBERG<sup>4</sup> entnommen. Molekülkonstanten von neu gefundenen oder vermessenen Termen entstammen der Fachliteratur.  $B_e$ -Werte sind häufig aus den Gleichgewichtsabständen  $r_e$  berechnet worden,  $\alpha_e$ -Werte, wenn sie nicht vorlagen, wurden näherungsweise nach der Pekeris-Formel ermittelt.

Bei *Fluor* wird wegen der verhältnismäßig niedrigen Dissoziationstemperatur nur der Grundterm  $X^1\Sigma_g^+$  verwendet. Da keine Anharmonizitätskonstante bekannt ist, kann diese näherungsweise über die Beziehung  $\omega_e x_e = \omega_e^2/4 D_e$  gefunden werden. Für die Dissoziationsenergie  $D_e$  wird der in<sup>5</sup> beschriebene Wert eingesetzt.

Ebenfalls kann man sich auch bei *Chlor* auf zwei Elektronenterme beschränken: den Grundterm  $X^1\Sigma_g^+$ <sup>6</sup> und den  $B^3\Pi_u$ -Term. Die nächsthöheren bekannten Niveaus  $H^3\Sigma_u^+$  und  $J^3\Pi_g$ <sup>7</sup> liegen bei etwa 60 000 cm<sup>-1</sup> und spielen für die Berechnungen keine Rolle.

Bei *Brom* wurden vorläufig nur die 3 Terme  $X^1\Sigma_g^+$ <sup>8</sup>,  $A^3\Pi_u$ <sup>9</sup> und  $B^3\Pi_u$  herangezogen. Über die höheren Terme<sup>7</sup> liegt nur unvollständiges Material vor<sup>10</sup>.

Für das *Jod*-Molekül sind spektroskopische Daten verhältnismäßig gut bekannt<sup>11</sup>. Hier wurden die Terme  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Pi_u$ ,  $B^3\Pi_u$ <sup>12</sup>,  $C^3\Sigma_u^+$ ,  $D^1\Sigma_g^+$ ,  $F^1\Sigma_u^+$ <sup>7</sup>,  $G^3\Sigma_u^-$  und  $J^1\Sigma_u^+$  berücksichtigt.

*Schwefel*: Neben den bisher bekannten vier Termen des Triplettsystems  $X^3\Sigma_g^-$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $C^3\Sigma_u^-$  und  $D^3\Pi_u$  existiert auch ein Singulett-System, von welchem sieben Terme identifiziert wurden<sup>13</sup>. Die genaue Lage des vermuteten tiefsten Terms  $a^1\Sigma_g$ , der entscheidend zur Entropie beiträgt, ist allerdings nur als Schätzwert mit etwa 5300 cm<sup>-1</sup> anzugeben.

<sup>3</sup> H. KREMPFL, persönliche Mitteilung 1968.

<sup>4</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Diatomic Molecules, Van Nostrand, New York 1950.

<sup>5</sup> W. STRICKER u. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **23a**, 486 [1968].

<sup>6</sup> Y. V. RAO u. P. VENKATESWARLU, J. Molec. Spectr. **9**, 173 [1962].

<sup>7</sup> P. B. V. HARANATH u. P. T. RAO, J. Molec. Spectr. **2**, 428 [1958].

<sup>8</sup> D. H. RANK u. P. S. RAO, J. Molec. Spectr. **13**, 288 [1964].

<sup>9</sup> J. A. HORSLEY, J. Molec. Spectr. **22**, 469 [1967].

<sup>10</sup> P. VENKATESWARLU u. R. D. VERMA, Proc. Ind. Acad. Sci. **46A**, 251 [1957].

<sup>11</sup> L. MATHIESON u. A. L. G. REES, J. Chem. Phys. **25**, 753 [1956].

<sup>12</sup> J. I. STEINFELD et al., J. Chem. Phys. **42**, 25 [1965].

<sup>13</sup> R. F. BARROW, R. P. DU PARCQ u. J. M. RICKS, J. Phys. B **2**, 413 [1969].

Die Höhe des nächstfolgenden Terms  $b^1\Sigma_g^+$  bei  $9100 \text{ cm}^{-1}$  ist ebenfalls noch unsicher<sup>14</sup>. Ebenso konnten die Molekülkonstanten dieses Niveaus und die der Terme  $c^1\Sigma_u^-$  und  $^1\Pi_u$  nur abgeschätzt werden.

Immerhin ergibt eine Außerachtlassung des Singulett-Systems bei Schwefel für die Übergangsentropie pro Mol einen um 0,5 cal/grad zu hohen Wert.

Über die spektroskopischen Daten von *Stickstoff* ist in jüngster Zeit von VANDERSLICE, TILFORD, WILKINSON et al. ausführlich berichtet worden. Zusammen mit dem Grundterm sind die Daten von acht Niveaus unter  $90\,000 \text{ cm}^{-1}$  recht gut bekannt<sup>15</sup>:

- <sup>14</sup> R. F. BARROW u. R. P. DU PARCQ, J. Phys. B **1**, 283 [1968].
- <sup>15</sup> W. BENESCH, J. T. VANDERSLICE, S. G. TILFORD u. P. G. WILKINSON, Astrophys. J. **144**, 408 [1966].
- <sup>16</sup> S. G. TILFORD, J. T. VANDERSLICE u. P. G. WILKINSON, Astrophys. J. **141**, 1226 [1965].
- <sup>17</sup> S. G. TILFORD, P. G. WILKINSON u. J. T. VANDERSLICE, Astrophys. J. **141**, 427 [1965].
- <sup>18</sup> J. T. VANDERSLICE, S. G. TILFORD u. P. G. WILKINSON, Astrophys. J. **142**, 84 [1965].
- <sup>19</sup> A. LOFTHUS u. R. S. MULLIKEN, J. Chem. Phys. **26**, 1010 [1957].

$X^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, B^3\Pi_g, B'^3\Sigma_u^-$ <sup>16</sup>,  $a'^1\Sigma_u^-$ <sup>17</sup>,  $a^1\Pi_g$ <sup>18</sup>,  $w^1\Delta_u$ <sup>19, 20</sup> und  $C^3\Pi_u$ <sup>21</sup>.

Die Angaben über das  $C_2$ -Molekül sind der Zusammensetzung von BALLIK und RAMSAY<sup>22</sup> entnommen. Ein weiterer Term wird in<sup>23</sup> beschrieben. Die Identifikation eines zusätzlichen Niveaus als dem  $C_2$  zugehörig ist zur Zeit noch unsicher<sup>24</sup>. Die Dissoziationsenergie wurde von MESSERLE und KRAUSS neu bestimmt. Dieser Wert gilt als gut gesichert, da er durch zwei voneinander unabhängige Methoden gewonnen wurde<sup>25, 26</sup>.

Die Anregung zu dieser Arbeit entstand durch meinen Lehrer, Herrn Prof. Dr. H. KREML, München.

<sup>20</sup> A. LOFTHUS, Can. J. Phys. **35**, 216 [1957].

<sup>21</sup> S. G. TILFORD, J. T. VANDERSLICE u. P. G. WILKINSON, Astrophys. J. **142**, 1203 [1965].

<sup>22</sup> E. A. BALLIK u. D. A. RAMSAY, Astrophys. J. **137**, 61 [1963].

<sup>23</sup> G. MESSERLE u. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **22a**, 2015 [1967].

<sup>24</sup> G. HERZBERG u. A. LAGERQVIST, Can. J. Phys. **46**, 2363 [1968].

<sup>25</sup> G. MESSERLE u. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **22a**, 1744 [1967].

<sup>26</sup> G. MESSERLE u. L. KRAUSS, Z. Naturforsch. **22a**, 2023 [1967].