

## Zur Struktur der Schuster-Bande

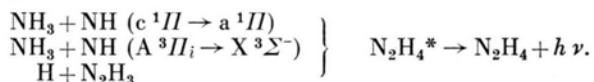
ROLAND WEISBECK

Abteilung Angewandte Physik, Bayer AG, Leverkusen \*  
(Z. Naturforsch. 27 a, 1687—1688 [1972]; eingegangen am 8. Juli 1972)

### *On the Structure of the Schuster Band*

The emission spectrum of a low pressure microwave discharge in ammonia reveals the Schuster band between 5600 and 5700 Å superposed by many intense lines, about one half of which belong to the  $\alpha$ -band of the  $\text{NH}_2$  radical. The other lines have not been identified; presumably, they may be ascribed to a polyatomic molecule consisting of N and H atoms.

In Gasentladungen in Ammoniak tritt zwischen 5600 und 5700 Å eine zuerst von SCHUSTER<sup>1</sup> entdeckte bandenartige Emission auf, deren Ursache bis heute nicht eindeutig geklärt ist. LECOQ<sup>2</sup> und RIMMER<sup>3</sup> fanden, daß die diffuse Bande im wesentlichen aus 2 Peaks besteht, deren Maxima bei 5643 und 5681 Å<sup>2</sup> bzw. bei 5635 und 5670 Å<sup>3</sup> liegen sollen. Über die Entstehung der Schuster-Bande sind mehrere Hypothesen<sup>4—7</sup> aufgestellt worden.



Bei den eigenen Untersuchungen in Glimmentladungen<sup>6</sup> und in stillen Entladungen<sup>7</sup> in Ammoniak wie auch bei allen früheren Arbeiten anderer Autoren<sup>8, 9</sup> konnte niemals eine Feinstruktur der Schuster-Bande festgestellt werden.

Im folgenden soll über das Emissionsspektrum einer Mikrowellen-Niederdruckentladung in Ammoniak zwischen 5600 und 5700 Å berichtet werden:

Durch ein Quarzrohr von 8 mm Innendurchmesser strömen 30 Normalliter  $\text{NH}_3/\text{h}$  (Reinheit:  $\geq 99,99\%$   $\text{NH}_3$ ) bei 10 Torr. Das Quarzrohr befindet sich in einem Hohlraumresonator (Cavity 3 nach FEHSENFELD et al.<sup>10</sup>), der mittels eines Koaxialkabels mit einem Mikrowellen-Generator (Microtron 200 von Electro Medical Supplies, London) verbunden ist. Die Frequenz beträgt 2,45 GHz, die an die Entladung abgegebene Leistung 100 W. Der leuchtende Teil der Entladung hat eine Länge von ca. 10 cm. Durch ein im Cavity befindliches Loch wird das Emissionsspektrum side-on mit einem 1 m-Czerny-Turner-Scanning-Gitterspektrometer (Jarrell Ash) und einer am Austrittsspalt angebauten Multiplier-Röhre (EMI, Type 6256 B, S-13-Spektralempfindlichkeit) photoelektrisch aufgenommen und mittels eines Potentiometer-Schreibers registriert. Vor dem Eingangsspalt des Spektrometers befindet sich ein Farbglasfilter (Schott, Type GG 14) zur Unterdrückung der 2. Ordnung kurzwelliger Phänomene. Eintritts- und Austrittsspalt haben eine Breite von je 60  $\mu\text{m}$  und eine Höhe von 5 mm.

Abbildung 1 zeigt das Emissionsspektrum zwischen 5600 und 5700 Å. Man erkennt im kontinuierlichen Untergrund die von anderen Entladungen in Ammoniak

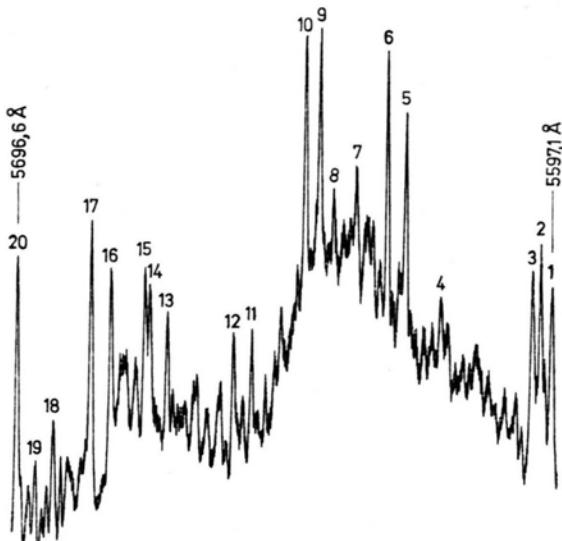


Abb. 1. Die Schuster-Bande in einer Mikrowellen-Niederdruckentladung in Ammoniak.

bekannte Form der Schuster-Bande mit ihren beiden diffusen Peaks, dem intensiveren kurzweligen und dem schwächeren langwelligen; jedoch ist die Schuster-Bande im ganzen Bereich von einer Vielzahl scharfer Linien überlagert, wie es in keiner anderen Entladung bisher beobachtet wurde. Tabelle 1 enthält Wellenlängen-

Tab. 1. Intensive Linien im Schuster-Banden-Bereich.

Nr.	$\lambda [\text{\AA}]$	Nr.	$\lambda [\text{\AA}]$
1 *	5597,1	11	5651,6
2 *	5598,9	12	5655,5
3 *	5600,5	13	5668,8
4	5614,6	14 *	5672,2
5 *	5620,8	15 *	5673,0
6 *	5624,1	16	5677,9
7	5630,3	17	5681,8
8	5634,8	18	5688,7
9 *	5637,6	19	5692,0
10 *	5640,7	20 *	5696,6

\*: Linie aus der von RIMMER<sup>3</sup> entdeckten  $\alpha$ -Bande.

genangaben intensiver Linien. Der durch die Scanning-Einrichtung bedingte Anzeigefehler des Spektrometers beträgt maximal 0,6 Å ( $\lambda_{\text{wahr}} - \lambda_{\text{gemessen}} \leq 0,6 \text{ \AA}$ ). Die mit \* gekennzeichneten Linien der Tab. 1 gehören zur  $\alpha$ -Bande, die von RIMMER<sup>3</sup> entdeckt wurde; seine entsprechenden Å-Werte sind: 5597,39/5599,49/5601,08/5621,03/5624,40/5638,07/5641,17/5672,32/5673,16/5697,17. Alle von RIMMER<sup>3</sup> zwischen etwa 5600 und 5700 Å gefundenen Linien — auch die intensitätschwachen — treten in Abb. 1 auf. Seine Angaben über die relativen Intensitäten stimmen ziemlich gut mit den hier gefundenen überein. Nach RAMSAY und DRESSLER<sup>11</sup> wird die  $\alpha$ -Bande dem  $\text{NH}_2$ -Radikal zugeschrieben. Die übrigen Linien der Abb. 1 konnten nicht iden-

\* Jetzt Bayer AG, Dormagen.

tifiziert werden. Mit Sicherheit gehören sie nicht zum Viellinienspektrum des Wasserstoffmoleküls. Sie stammen weder von einer Wasserstoff- noch von einer Stickstoff-Species, weder vom NH-Radikal, noch von irgend einer Verunreinigung (etwa C, C<sub>2</sub>, CH, CH<sub>2</sub>, CN, O<sub>2</sub>, OH, Si, SiO) des Gases oder des Wandmaterials. Denkbar wäre, daß die nicht identifizierten Linien — obwohl von RIMMER<sup>3</sup> und späteren Autoren nicht entdeckt — doch zum NH<sub>2</sub>-Radikal gehören. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden sie von einer mehr-als-2-atomigen Species (Rotationsschwingungsbanden?) emittiert: NH<sub>2</sub>\*<sup>4</sup>, NH<sub>3</sub>\*<sup>5</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>\*<sup>6</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub>\*<sup>7</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>\*<sup>8</sup>.

Der Befund, daß die Wellenlängen der beiden Peaks der Schuster-Bande von den verschiedenen Autoren recht unterschiedlich angegeben werden, hängt wahr-

scheinlich damit zusammen, daß die Lage der Peaks scheinbar durch intensive Linien der  $\alpha$ -Bande modifiziert wird, je nachdem welche Linie intensiver auftritt. Im Bereich der Schuster-Banden-Peaks liegen vor allen die 4 Linien 5638,07/5641,17/5672,32 und 5673,16 Å aus der  $\alpha$ -Bande<sup>9</sup>.

Das Auftreten vieler der Schuster-Bande überlagerter NH<sub>2</sub>-Linien kann ein Zeichen stärkerer Dissoziation von N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Molekülen in NH<sub>2</sub>-Radikale sein. Der umgekehrte Prozeß, eine stärkere N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-Bildung aus NH<sub>2</sub>-Radikalen — die offenbar hier wegen des intensiven Auftretens der NH<sub>2</sub>-Linien in höherer Konzentration vorliegen — ist unwahrscheinlich, da die Hydrazinerzeugung in der Mikrowellen-Entladung keineswegs stärker ist als z. B. in der Glimmentladung.

- <sup>1</sup> A. SCHUSTER, Brit. Ass. Rep. **76**, 38 [1872].
- <sup>2</sup> M. LECOQ DE BOISBAUDRAN, C. R. Acad. Sci. Paris **101**, 42 [1885].
- <sup>3</sup> W. B. RIMMER, Proc. Roy. Soc. London A **103**, 696 [1923].
- <sup>4</sup> R. W. LUNT, J. E. MILLS u. E. C. W. SMITH, Trans. Faraday Soc. **31**, 792 [1935].
- <sup>5</sup> E. J. WILLEY, Trans. Faraday Soc. **39**, 234 [1943].
- <sup>6</sup> R. WEISBECK u. A. VÖLKNER, Chem.-Ing.-Techn. **42**, 31 [1970].

- <sup>7</sup> R. WEISBECK u. D. RÜHLE, Z. Naturforsch. **27 a**, 1688 [1972]; nachfolgende Notiz.
- <sup>8</sup> H. O. KNESER, Ann. Physik **79**, 585 [1926].
- <sup>9</sup> G. BREIDIG, A. KOENIG u. O. H. WAGNER, Z. Physik. Chemie A, **139**, 211 [1928].
- <sup>10</sup> F. C. FEHSENFELD, K. M. EVENSON u. H. P. BROIDA, Rev. Sci. Instrum. **36**, 294 [1965].
- <sup>11</sup> K. DRESSLER u. D. A. RAMSAY, Phil. Trans. Roy. Soc. A **251**, 553 [1959].

## Das Emissionsspektrum der stillen elektrischen Entladung in Ammoniak- und Hydrazin-Dampf

R. WEISBECK \* und D. RÜHLE

Abteilung Angewandte Physik, Bayer AG, Leverkusen  
(Z. Naturforsch. **27 a**, 1688—1691 [1972]; eingegangen am 13. Juli 1972)

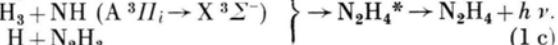
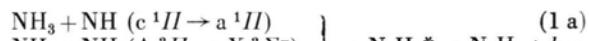
*The Emission Spectrum of the Silent Electric Discharge in the Vapours of Ammonia and Hydrazine*

Below 5000 Å the silent electric discharge in ammonia essentially reveals the same emission spectrum as the glow discharge. Between 5000 and 8000 Å in discharges in NH<sub>3</sub> as well as in N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> there appear besides the Schuster band and the H<sub>a</sub> line especially 3 new diffuse peaks with maxima of intensity at about 5253, 6380 and 7560 Å. These emissions are caused presumably by a more than 2atomic molecule (NH<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> or N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>). The behaviour of the intensities of the H<sub>a</sub> line and the Schuster band favours the hypothesis H + N<sub>2</sub>H<sub>3</sub> → N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>\* → N<sub>2</sub>H<sub>4</sub> + hν for the formation of the Schuster band already put forward some time ago.

### 1. Überblick über die Emission der Glimmentladung in Ammoniak

Die Emission der Glimmentladung in Ammoniak (ca. 1 bis 100 Torr) ist seit 100 Jahren<sup>1</sup> Gegenstand vieler Publikationen. Nach WEISBECK und VÖLKNER<sup>2</sup> besteht sie im wesentlichen aus Banden der 1. (B <sup>3</sup>Π<sub>g</sub> → A <sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>), 2. (C <sup>3</sup>Π<sub>u</sub> → B <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) und 4. (D <sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> → B <sup>3</sup>Π<sub>g</sub>) positiven Gruppe des N<sub>2</sub>-Moleküls — vorwiegend aber aus den Banden der 2. positiven Gruppe —, den NH-

Banden bei 3360/3370 Å (A <sup>3</sup>II → X <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>) und bei 3240 Å (c <sup>1</sup>Π → a <sup>1</sup>A<sub>1</sub>), der vom NH<sub>2</sub>-Radikal stammenden  $\alpha$ -Bande [ $\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1(\text{II}) \rightarrow \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ ]<sup>3</sup>, der Schuster-Bande<sup>4</sup>, der OH-Bande bei 3064 Å (A <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> → X <sup>2</sup>Π<sub>i</sub>) sowie einiger Linien aus dem Viellinienspektrum des H<sub>2</sub>-Moleküls. Über die Entstehung der Schuster-Bande zwischen 5600 und 5700 Å sind mehrere Hypothesen aufgestellt worden<sup>2, 4, 5</sup>:



### 2. Die Emission der stillen Entladung in Ammoniak

Unseres Wissens ist die Emission der stillen Entladung in NH<sub>3</sub>-Dampf bisher nicht untersucht worden. Das von uns benutzte Entladungsrohr aus Quarzglas und die verwendete Versuchsanordnung sind kürzlich eingehend beschrieben worden<sup>6</sup>. Es handelt sich um eine sogenannte Semicorona-Entladung mit einer axialen V2A-Stahl-Elektrode, die mit einer 1 kHz-Spannung betrieben und end-on mittels eines 1 m-Gitterspektrometers beobachtet wurde. Als Detektor dienten Multiplier (EMI 6256 B mit S-13- und RCA 7265 mit S-20-Kathode). Das verwendete Ammoniak hatte eine Reinheit von 99,99% und strömte bei Normaldruck in Richtung auf den Eintrittsspalt des Spektrometers zu.

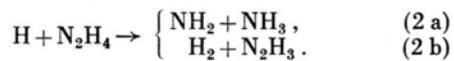
Im Bereich zwischen 2000 und 5000 Å ergibt sich im wesentlichen das gleiche Spektrum wie in der Glimmentladung in Ammoniak<sup>2</sup>. Der einzige erkennbare Unterschied besteht in der Rotationsstruktur der Schwingungsbanden der 2. positiven Gruppe von N<sub>2</sub>. Während in der Glimmentladung stets eine „Orgelpfeifenstruk-

\* Jetzt in Abteilung Angewandte Physik, Bayer AG, Dormagen.

tur“ beobachtet wurde — d. h. der Bandenkopf der jeweiligen Schwingungsbanden hat maximale Intensität, und die Intensität der Rotationsbanden nimmt mit wachsendem Abstand vom Bandenkopf ab —, zeigte sich in der stillen Entladung bei den Schwingungsbanden (1–3) und (2–4) bei Verweilzeiten  $\tau \ll 1$  s (z. B. bei  $\tau = 0,1$  s), daß das Intensitätsmaximum gegenüber dem Bandenkopf zu kürzeren Wellen verschoben ist; bei  $\tau > 1$  s tritt wieder die „Orgelpfeifenstruktur“ auf.

Bei der Aufnahme von Spektren im Bereich 5000 bis 8000 Å wurde vor dem Eintrittspalt des Spektrometers ein 2 mm dickes Schott-Farbglassfilter GG 14 angeordnet, um die 2. Ordnung kurzwelliger Phänomene zu unterdrücken. Zwischen 5000 und 8000 Å treten auf (Abb. 1): die Schuster-Bande mit ihren beiden Peakgruppen bei 5641/5644 Å und bei 5673 Å, die  $H_a$ -Linie

bei 6562,8 Å, drei bisher unbekannte diffuse Emissionen (I, II, III in Abb. 1), deren Intensitätsmaxima bei etwa 5253 bzw. 6380 bzw. 7560 Å liegen, ein scharfer Peak bei 6636 Å auf dem langwälligen Schenkel der Emission II und im ganzen Bereich schwach überlagert Banden aus der 1. positiven Gruppe von  $N_2$ . Während in Gleichstrom-Glimmentladungen die  $H_a$ -Linie nur in Kathoden Nähe beobachtet wurde<sup>2</sup>, tritt sie in der stillen Entladung unter allen Bedingungen und an jeder Stelle des Entladungsrohres auf, wie durch side-on-Beobachtungen festgestellt wurde. Ihre Intensität nimmt bei gleichem  $NH_3$ -Durchsatz (gleiche Verweilzeit) mit der Leistungsdichte im Gas — also stärkerer  $NH_3$ -Dissoziation — zu (Abb. 1 a und 1 b). Unter Bedingungen, bei denen die Intensität der  $H_a$ -Linie zunimmt, bleibt die Intensität der Schuster-Bande konstant oder fällt. Das hängt wahrscheinlich damit zusammen, daß bei kleinen Leistungsdichten im Gas — also geringer H-Atom-Bildung — die Reaktion (1 c) überwiegt, dagegen bei höheren Leistungsdichten — d. h.  $[H]$  groß — die Reaktionen (2 a) und (2 b) dominieren<sup>2, 7, 8</sup>.



Der scharfe Peak bei etwa 6636 Å läßt sich keiner bekannten Atomlinie zuordnen. Wir vermuten, daß es sich um eine anomal stark auftretende Rotationslinie aus der (5–2)-Bande der 1. positiven Gruppe von  $N_2$  handelt — ähnlich den im UV-Gebiet beobachteten Anomalien bei den Banden (1–3) und (2–4).

Merkwürdig ist das Auftreten der Emissionen I (5150 bis 5390 Å), II (6100 bis 6900 Å) und III (7130 bis 7760 Å), die bereits bei sehr kleinen Leistungsdichten im Gas erscheinen, wo sie im Vergleich zur  $H_a$ -Linie und der Schuster-Bande relativ intensiv sind (Abb. 1 a). Mit Sicherheit stammen diese Emis-

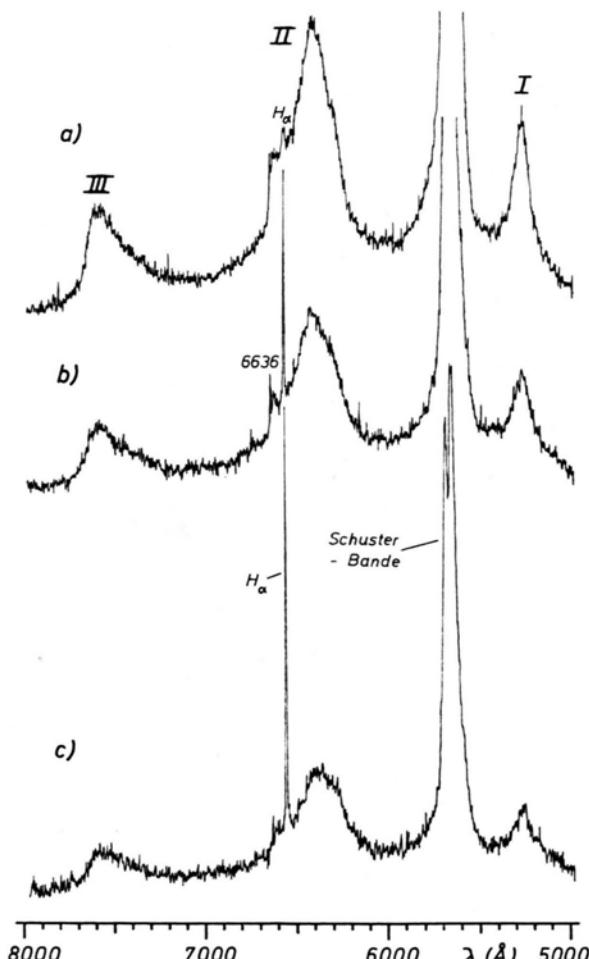


Abb. 1. Emission der Entladung in strömendem Ammoniak-Dampf unter verschiedenen Entladungsbedingungen bei gleicher Detektor-Empfindlichkeit aber unterschiedlicher Auflösung:

- a) 50 NI  $NH_3$ /h; 3,6 kV und 1 mA. Spaltbreite 2000  $\mu\text{m}$ ,
- b) 50 NI  $NH_3$ /h; 4,5 kV und 2 mA. Spaltbreite 350  $\mu\text{m}$ ,
- c) 500 NI  $NH_3$ /h; 11,6 kV und 13 mA. Spaltbreite 100  $\mu\text{m}$ .

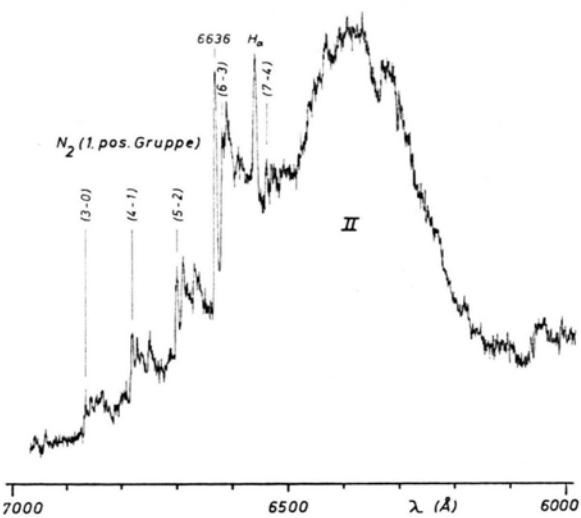


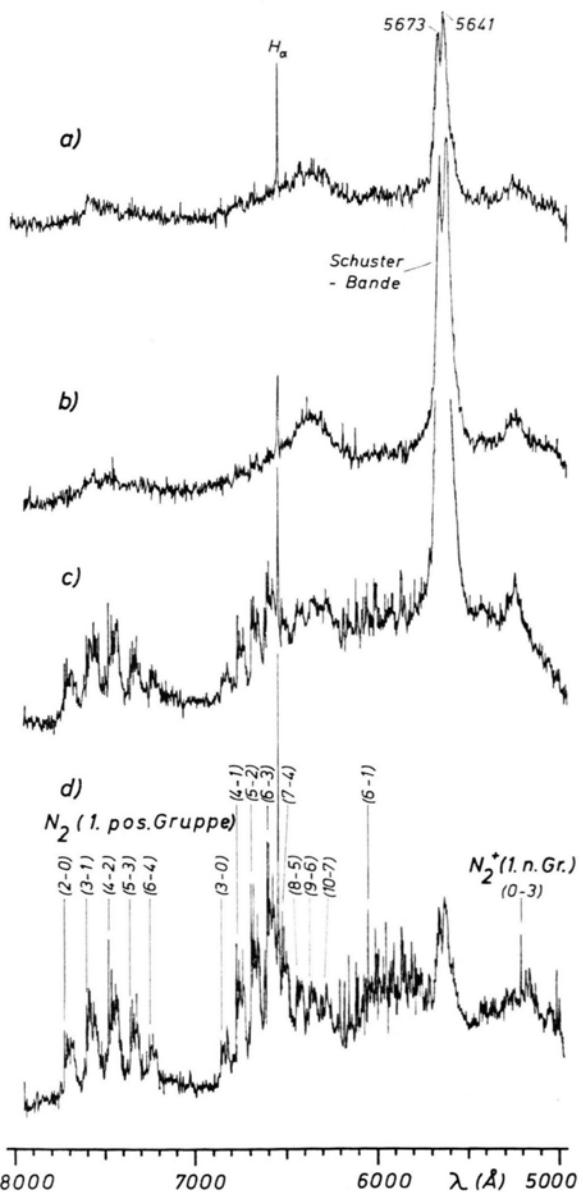
Abb. 2. Emission der Entladung in strömendem Ammoniak-Dampf (10 NI  $NH_3$ /h; 2,1 kV und 5 mA). Die Emission II ist hier mit höherer Empfindlichkeit und höherer Auflösung als in Abb. 1 dargestellt.

sionen nicht von einer Verunreinigung des Entladungsrohres oder des Ammoniaks. Sie treten nicht auf in Entladungen in  $N_2 - H_2$ -Gemischen. Immer wenn die Schuster-Bande erscheint, erscheinen auch diese Emissionen, die in der Glimmentladung nie beobachtet wurden. Eine vage Vermutung geht dahin, daß es sich bei diesen 3 Emissionen evtl. um Rotationsschwingungsbanden oder um Chemilumineszenzen der Moleküle  $NH_3$ ,  $N_2H_2$ ,  $N_2H_3$  oder  $N_2H_4$  handeln könnte. BADGER und MECKE<sup>9</sup> fanden in Absorption diffuse Banden bei 8800, 7920 und 6450 Å, die sie dem  $NH_3$ -Molekül zugeschrieben haben; ihre Bande bei 6450 Å ( $5\nu_1$ ;  $\nu_1$  ist eine der 3 Grundschwingungen des  $NH_3$ -Moleküls) könnte vielleicht mit unserer Emission II, die in Abb. 2 in höherer Auflösung dargestellt ist, identisch sein. Der langwelligen Flanke der Emission II sind einige Banden der 1. positiven Gruppe von  $N_2$  überlagert (Abb. 2).

### 3. Die Emission der stillen Entladung in Hydrazin-Dampf

Das Entladungsrohr<sup>6</sup> wurde durch den es umgebenden Wassermantel auf 60 °C geheizt. Im Inneren wurden einige Tropfen 99,3-proz. Hydrazin (Bayer AG, Leverkusen) deponiert. Mit dem Entladungsrohr wurde ein Körbchen verbunden, in dem sich 99,3-proz. Hydrazin von 60 °C befand. Aus diesem Körbchen wurde eine Zeitlang Hydrazin-Dampf durch das Entladungsrohr gesaugt, so daß die Atmosphäre im Entladungsrohr nur aus 99,3-proz. Hydrazin-Dampf bestand. Dann wurden das Entladungsrohr abgeschlossen, die Entladung eingeschaltet und unmittelbar hintereinander die Spektren a) bis d) der Abb. 3 unter konstanten elektrischen und spektrometrischen Parametern aufgenommen.

Das Spektrum a) besteht aus der Schuster-Bande und der ungefähr gleich intensiven  $H_a$ -Linie sowie den andeutungsweise schon existierenden Emissionen I, II und III. Das Spektrum b) — im Mittel 6 min später aufgenommen — zeigt eine Zunahme der Schuster-Banden-Intensität und eine Abnahme der  $H_a$ -Intensität (H-Atome werden bei der Bildung von  $N_2H_4$  gemäß (1 c) verbraucht) sowie ein Stärkerwerden der Emissionen I, II und III. Die späteren Spektren c) und d) sind gekennzeichnet durch zunehmende Dissoziation der  $N_2H_4$ -Moleküle und aller mehratomigen Dissoziationsprodukte. Man sieht eine deutliche Zunahme der Intensitäten von  $H_a$  und der Banden der 1. positiven Gruppe von  $N_2$  sowie das erstmalige Auftreten der (0-3)-Bande aus der 1. negativen Gruppe von  $N_2^+$ , während gleichzeitig die Intensitäten der Schuster-Bande (Abb. 3 d) und der Emission II (Abb. 3 b bis 3 d) stark abnehmen. An Stelle der Emission III erscheinen fast ausschließlich Banden der 1. positiven Gruppe von  $N_2$ . Die Linie bei 6636 Å tritt in den Spektren der Abb. 3 noch nicht auf, wird aber nach ca. 30 min Entladung in Hydrazin-Dampf im abgeschlossenen System beobachtet. Im Bereich zwischen 5800 und 6200 Å erkennt man — vorwiegend im Spektrum d) — einige Linien aus dem Viellinienspektrum von  $H_2$  und aus der  $\alpha$ -Bande von  $NH_2$ .



chen Entladungen in  $\text{NH}_3$  erscheinen, in  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Entladungen im abgeschlossenen System erst nach einiger Zeit vorkommen und nach langerer Entladungsdauer wieder verschwinden. Die Intensitäten der Emissionen I, II und III nehmen zu, wenn die Intensität der Schuster-Bande zunimmt und umgekehrt. Da die Schuster-Bande von angeregten Hydrazin-Molekülen emittiert wird, liegt der Verdacht nahe, daß die Emissionen I, II und III auch von einer intermediär auftretenden mehratomigen Species (mehr als 2 Atome) emittiert werden. In Frage kommen:  $\text{NH}_3^*$  (Rotationsschwingungsbanden),  $\text{N}_2\text{H}_2^*$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3^*$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4^*$ . Die Emission II könnte evtl. mit der Rotationsschwingungsbande  $5\nu_1$  von  $\text{NH}_3$  bei  $6450 \text{ \AA}$ <sup>9</sup> identisch sein.

Das Verhalten der Intensitäten der  $\text{H}_a$ -Linie und der Schuster-Bande spricht für Hypothese (1 c)<sup>2</sup>:

Bei kleinen Leistungsdichten im  $\text{NH}_3$ -Gas ist zwar  $[\text{H}]$  niedrig, aber  $\text{N}_2\text{H}_3^*$ - und  $\text{N}_2\text{H}_4^*$ -Moleküle werden unter diesen schwachen Entladungsbedingungen noch

nicht dissoziiert:  $[\text{N}_2\text{H}_4^*]$  ist relativ hoch; die H-Atome werden bei der  $\text{N}_2\text{H}_4^*$ -Bildung weitgehend aufgebraucht (Abbildung 1 a). Bei höherer Leistungsdichte nimmt  $[\text{H}]$  schnell zu, jedoch die Zerstörung der  $\text{N}_2\text{H}_3^*$ - und  $\text{N}_2\text{H}_4^*$ -Moleküle setzt bereits ein, so daß trotz höherem  $[\text{H}]$  jetzt  $[\text{N}_2\text{H}_4^*]$  abnimmt (Abbildung 1 a, 1b).

In der  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Entladung im abgeschlossenen System ist anfangs  $[\text{N}_2\text{H}_4^*]$  relativ gering, da offenbar  $[\text{N}_2\text{H}_3]$  noch niedrig ist (Abbildung 3 a). Nach kurzer Zeit ist  $[\text{N}_2\text{H}_4^*]$  deutlich angestiegen. Jetzt werden mehr H-Atome zur  $\text{N}_2\text{H}_4^*$ -Bildung verbraucht als erzeugt werden:  $[\text{H}]$  fällt (Abbildung 3 b). Danach überwiegen Dissoziationsreaktionen, wodurch  $[\text{H}]$  sehr groß wird und  $[\text{N}_2\text{H}_4^*]$  stark zurückgeht (Abbildung 3 d).

Zu erwähnen bleibt noch, daß die Schuster-Bande von der stillen Entladung in Hydrazin-Dampf stets emittiert wird, während sie in Glimmentladungen nie beobachtet wurde<sup>10, 11</sup>.

<sup>1</sup> A. SCHUSTER, Brit. Assoc. Report **76**, 38 [1872].

<sup>2</sup> R. WEISBECK u. A. VÖLKNER, Chem.-Ing.-Techn. **42**, 31 [1970].

<sup>3</sup> K. DRESSLER u. D. A. RAMSAY, Phil. Trans. Roy. Soc. A **251**, 553 [1959].

<sup>4</sup> R. W. LUNT, J. E. MILLS u. E. C. W. SMITH, Trans. Faraday Soc. **31**, 792 [1935].

<sup>5</sup> E. J. WILLEY, Trans. Faraday Soc. **39**, 234 [1943].

<sup>6</sup> R. WEISBECK u. A. VÖLKNER, Z. Angew. Phys. **32**, 258 [1971].

<sup>7</sup> J. C. DEVINS u. M. BURTON, J. Amer. Chem. Soc. **76**, 2618 [1954].

<sup>8</sup> M. GEHRING, K. HOYERMANN, H. G. WAGNER u. J. WOLFRUM, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 956 [1969].

<sup>9</sup> R. M. BADGER u. R. MECKE, Z. Phys. Chem. B **5**, 333 [1929].

<sup>10</sup> A. KOENIG u. O. H. WAGNER, Z. Phys. Chem. Abt. A **144**, 219 [1929].

<sup>11</sup> E. F. LOGAN u. J. M. MARCHELLO, J. Chem. Physics **49**, 3929 [1968].

## The Molecular Zeeman Effect in Selenophene

W. CZIESLIK, D. SUTTER, and H. DREIZLER

Abteilung Chemische Physik im Institut für Physikal. Chemie  
Universität Kiel

and C. L. NORRIS, S. L. ROCK, and W. H. FLYGARE

Noyes Chemical Laboratory, University of Illinois  
Urbana, Illinois, USA

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1691–1694 [1972]; received 28 September 1972)

The molecular Zeeman effect in the rotational spectrum of selenophene has been observed. The molecular *g*-values and the magnetic susceptibility anisotropies for selenophene <sup>78</sup>Se are:  $g_{aa} = -0.0849 \pm 0.0012$ ,  $g_{bb} = -0.0428 \pm 0.0011$ ,  $g_{cc} = +0.365 \pm 0.0010$ ,  $2\chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc} = 50.15 \pm 0.80$ ,  $2\chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa} = 51.83 \pm 1.3$ . From the comparison of the value  $\Delta\chi = 2\chi_{cc} - \chi_{aa} - \chi_{bb}$  in furan, thiophene and selenophene we conclude that the aromaticities of these molecules would be in the order: furan < thiophene  $\cong$  selenophene.

The analysis of the Zeeman effect in the rotational spectrum of selenophene was started almost simultaneously at Kiel and Urbana. Since the experiments were at a rather advanced stage when the two groups became aware of working on the same molecule, it was

decided to have a joint publication. The results from both laboratories are in good agreement. This work extends earlier investigations on aromatic five membered rings<sup>1, 2</sup> to fourth row heteroatoms.

The sample was prepared by passage of dried ethyne through a flask containing a mixture of 10 g selenium and 5 g residue of previous runs at a reaction temperature of  $350 - 400^\circ\text{C}$ <sup>3 a-c</sup>. This black residue seems to have a catalytic effect because it was essential for a good yield. The reaction product, a brown oil, was purified by distillation under normal pressure. The best fraction had a percentage purity of 95% selenophene as was checked by gas chromatography. The yield was 20% ( $\text{Se}_{\text{selenophene}}/\text{Se}_{\text{input}} = 0.2$ ).

The Zeeman microwave spectrographs used in this work have been described before<sup>4, 5</sup>. The microwave spectra of selenophene have been assigned previously<sup>6</sup> and the transitions were found with no difficulty. Tables 1 and 2 show the observed and calculated splittings. (Urbana measurements are marked with an asterisk.) The analysis of the Zeeman splittings followed the same procedure as was described in Ref.<sup>2</sup>. (For a derivation of the Hamiltonian which starts from the Lagrange function see Ref.<sup>7, 8</sup>. The perturbation treatment including higher order terms in the magnetic field strength is given in Appendix AI of Ref.<sup>5</sup>.) Table 3 shows the diagonal elements of the *g*-matrix

Reprint requests to Dr. D. SUTTER, Institut für Physikal. Chemie der Universität Kiel, Abteilung Chemische Physik, D-2300 Kiel, Olshausenstraße 40–60.

Table 1. Zeeman-spectra of selenophene Se-80 species (Urbana measurements are marked with an asterisk).

Transition	Frequency	$M_l - M_u$	int.	$\Delta\nu_{\text{exp}}$	$\Delta\nu_{\text{cal}}$	Diff.		Transition	Frequency	$M_l - M_u$	int.	$\Delta\nu_{\text{exp}}$	$\Delta\nu_{\text{cal}}$	Diff.	
	(MHz)			(kHz)	(kHz)	(kHz)			(MHz)			(kHz)	(kHz)	(kHz)	
111-212								322-423							
10403.660								22760.223							
$H = 24.14$	1-	1	3	-1115.0	-1111.9	-3.1		$H = 24.16$	1-	1	15	-330.0	-346.5	16.5	
111-212									0-	0	16	-152.0	-151.8	-0.2	
10403.660									-1-	-1	15	105.0	88.4	16.6	
$H = 22.03$	1-	2	12	-129.0	-126.5	-2.5			-2-	-2	12	374.0	374.2	-0.2	
	-1-	-2	12	884.0	892.9	-8.9			-3-	-3	7	707.0	705.5	1.5	
111-212								101-202							
10403.660								11276.174							
$H = 22.26$	1-	2	12	-125.0	-123.7	-1.3		$H = 21.14$	1-	1	3	-421.0	-427.4	6.4*	
	0-	1	6	80.0	75.2	4.8			-1-	-1	3	-298.0	-304.0	6.0*	
	-1-	-2	12	915.0	906.5	8.5			0-	0	4	17.0	23.3	-6.3*	
101-202								111-212							
11276.175								10403.660							
$H = 24.14$	1-	1	3	-531.0	-547.4	16.4		$H = 21.12$	0-	0	4	-158.0	-158.2	0.2*	
	-1-	-1	3	-418.0	-406.4	-11.6			-1-	-1	3	-21.0	-28.6	7.6*	
	0-	0	4	22.0	30.4	-8.4		110-211							
101-202								12490.372							
11276.175								$H = 21.14$	0-	0	4	-480.0	-488.6	8.6*	
$H = 24.37$	1-	2	12	136.0	137.1	-1.1			1-	1	3	81.0	82.9	-1.9*	
110-211								221-322							
12490.372								17170.544							
$H = 24.15$	1-	1	3	211.0	179.5	31.5		$H = 21.14$	1-	1	8	-579.0	-573.9	-5.1*	
	-1-	-1	3	1202.0	1182.9	19.1			0-	0	9	-255.0	-269.6	14.6*	
110-211									-1-	-1	8	310.0	304.4	5.6*	
12490.372								212-313							
$H = 21.65$	0-	-1	6	-1256.0	-1264.7	8.7		15506.168							
	1-	2	12	296.0	267.5	28.5		$H = 21.13$	1-	1	8	-297.0	-300.3	3.3*	
212-313									-2-	-2	5	-297.0	-292.5	-4.5*	
15506.168									0-	0	9	-34.0	-48.6	14.6*	
$H = 24.14$	2-	2	5	-1018.0	-1004.3	-13.7			-1-	-1	8	-34.0	-46.0	12.0*	
212-313								211-312							
15506.168								18618.543							
$H = 22.04$	0-	-1	12	272.0	293.8	-22.8		$H = 21.12$	1-	1	8	-123.0	-144.6	21.6*	
202-303									0-	0	9	-123.0	-109.5	-13.5*	
16515.371									-1-	-1	8	106.0	118.9	-12.9*	
$H = 22.03$	-2-	-3	30	477.0	479.1	-2.1		101-202							
221-322								11276.174							
17170.544								$H = 17.28$	1-	2	12	43.0	51.8	-8.8*	
$H = 24.14$	0-	0	9	-348.0	-351.5	3.5			0-	1	6	128.0	125.6	2.4*	
	-1-	-1	8	308.0	325.7	-17.7			0-	-1	6	155.0	142.1	12.9*	
	-2-	-2	5	1358.0	1354.5	3.5			-1-	-2	12	155.0	169.2	-14.2*	
221-322								111-212							
17170.544								10403.660							
$H = 22.27$	0-	1	12	225.0	217.9	7.1		$H = 21.11$	1-	2	12	-158.0	-136.5	-21.5*	
220-321									0-	1	6	60.0	65.1	-5.1*	
17825.672									0-	-1	6	136.0	164.8	-28.8*	
$H = 24.14$	0-	0	9	-233.0	-220.5	-12.5			-1-	-2	12	841.0	840.5	0.5*	
	-1-	-1	8	339.0	356.3	-17.3		111-212							
220-321								10403.660							
17825.672								$H = 17.22$	1-	2	12	-164.0	-164.2	0.2*	
$H = 22.27$	-1-	-2	20	-473.0	-491.5	18.5			0-	1	6	64.0	65.2	-1.2*	
211-312									-1-	-2	20	187.0	195.6	-8.6*	
18618.543								202-303							
$H = 24.14$	-2-	-2	5	655.0	663.4	-8.4		16515.371							
211-312								$H = 21.15$	2-	3	30	-65.0	-68.4	3.4*	
18618.543									1-	2	20	10.0	0.4	9.6*	
$H = 24.15$	-2-	-3	30	-148.0	-130.0	-18.0			-1-	-2	20	363.0	354.0	9.0*	
211-312									-2-	-3	30	448.0	452.0	-4.0*	
18618.543								212-313							
$H = 24.38$	-2-	-3	30	-134.0	-137.0	3.0		15506.168							
211-312								$H = 21.10$	2-	3	30	-233.0	-233.9	0.9*	
18618.543									1-	2	20	-60.0	-31.1	-28.9*	
$H = 24.38$	-2-	-3	30	-134.0	-137.0	3.0			-1-	-2	20	587.0	576.7	10.3*	

Table 2. Zeeman-spectra of selenophene Se-78 species.

Transition	Frequency	$M_l - M_u$	int.	$\Delta\nu_{\text{exp}}$ (kHz)	$\Delta\nu_{\text{cal}}$ (kHz)	Diff. (kHz)
111-212						
10472.972						
$H = 22.26$	1-	2	12	- 136.0	- 138.3	2.3
	0-	1	6	81.0	77.5	3.5
	-1-	-2	12	897.0	910.3	-13.3
101-202						
11354.751						
$H = 24.15$	1-	1	3	- 539.0	- 538.5	- 0.5
	-1-	-1	3	- 400.0	- 395.7	- 4.3
	0-	0	4	18.0	22.8	- 4.8
101-202						
11354.751						
$H = 24.38$	1-	2	12	131.0	123.7	7.7
110-211						
12589.531						
$H = 24.15$	0-	0	4	- 635.0	- 628.3	- 6.7
	1-	1	3	187.0	189.0	- 2.0
	-1-	-1	3	1188.0	1188.2	- 0.2
110-211						
1289.531						
$H = 22.26$	1-	2	12	244.0	258.0	-14.0
212-313						
15606.978						
$H = 22.27$	2-	3	30	- 254.0	- 246.9	- 7.1
202-303						
16621.098						
$H = 22.27$	2-	3	30	- 91.0	- 72.6	-17.4
	0-	-1	12	137.0	136.7	0.3
221-322						
17296.864						
$H = 24.16$	0-	0	9	- 351.0	- 342.1	- 8.9
	-1-	-1	8	312.0	328.8	-16.8
211-312						
18763.131						
$H = 24.38$	-2-	-3	30	- 136.0	- 126.0	-10.0
322-423						
22924.196						
$H = 24.16$	-1-	-1	15	96.0	90.2	5.8
	-2-	-2	12	375.0	374.1	0.9
	-3-	-3	7	714.0	702.6	11.4

and the anisotropies of the magnetic susceptibilities. In order to give an idea of the experimental uncertainties the Kiel and Urbana results are listed separately. Note that from theoretical reasons the susceptibilities should be the same for the two isotopic species. In further calculations an average of the  $g$ -values and susceptibility anisotropies in Table 3 are used.

The molecular quadrupole moments can be obtained directly from the Zeeman parameters in Table 3 and the rotational constants [see Eq. (3) of Ref. <sup>2</sup>], and the results are listed in Table 4. Since in the case of selenophene the geometry of the nuclear frame is known from a very extensive  $r_s$  structure determination <sup>6</sup>, it is possible to use the magnetic constants given in Table 3

Table 3. Zeeman parameters of selenophene. The susceptibility anisotropies are given in units of  $10^{-6}$  erg/(G<sup>2</sup> mole). The experimental uncertainties given in the table are twice the standard deviations.

	<sup>80</sup> Se-species (Kiel)	<sup>80</sup> Se-species (Urbana)	<sup>78</sup> Se-species
$g_{aa}$	- 0.0844	- 0.0854	- 0.0840
	$\pm 0.0014$	$\pm 0.0010$	$\pm 0.0016$
$g_{bb}$	- 0.0432	- 0.0423	- 0.0432
	$\pm 0.0012$	$\pm 0.0010$	$\pm 0.0014$
$g_{cc}$	0.0365	0.0365	0.0372
	$\pm 0.0010$	$\pm 0.0010$	$\pm 0.0010$
$2 \chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc}$	50.56	49.74	49.11
	$\pm 1.0$	$\pm 1.2$	$\pm 1.0$
$2 \chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa}$	53.10	50.56	53.80
	$\pm 1.6$	$\pm 2.0$	$\pm 1.7$

Table 4. Molecular constants of selenophene <sup>80</sup>Se.

The molecular quadrupole moments are in units of  $10^{-26}$  esu cm<sup>2</sup>, the susceptibilities in units of  $10^{-6}$  erg/(G<sup>2</sup> mole), and the sums of the squares of the nuclear or electronic coordinates in units of  $10^{-16}$  cm<sup>2</sup>. For the bulk susceptibility taken from Ref. <sup>9</sup> a 10% uncertainty was assumed since no experimental value was available to us. The calculation is based on the average values of Table 3 (<sup>80</sup>Se-species only) namely  $g_{aa} = -0.0849$ ,  $g_{bb} = -0.0428$ ,  $g_{cc} = +0.0365$ ,  $2 \chi_{aa} - \chi_{bb} - \chi_{cc} = 50.15$ ,  $2 \chi_{bb} - \chi_{cc} - \chi_{aa} = 51.83$ .

$Q_{aa}$	$2.1 \pm 1.7$
$Q_{bb}$	$6.5 \pm 2.2$
$Q_{cc}$	$- 8.6 \pm 2.8$
$\chi_{aa}^p$	$194.7 \pm 1.2$
$\chi_{bb}^p$	$359.0 \pm 2.4$
$\chi_{cc}^p$	$469.7 \pm 2.6$
$\langle \sum (a_i^2 - b_i^2) \rangle$	$38.6 \pm 1.0$
$\langle \sum (b_i^2 - c_i^2) \rangle$	$38.2 \pm 0.8$
$\langle \sum (c_i^2 - a_i^2) \rangle$	$- 76.8 \pm 0.9$
$\sum Z_n a_n^2$	$78.2 \pm 0.4$
$\sum Z_n b_n^2$	$40.3 \pm 0.2$
$\sum Z_n c_n^2$	$0.0 \pm 0.0$
$(\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$	$66.8 \pm 6.7$
$\chi_{aa}$	$- 50.1 \pm 7.0$
$\chi_{bb}$	$- 49.5 \pm 7.1$
$\chi_{cc}$	$- 100.8 \pm 7.4$
$\langle \sum a_i^2 \rangle$	$86.5 \pm 3.4$
$\langle \sum b_i^2 \rangle$	$47.9 \pm 3.4$
$\langle \sum c_i^2 \rangle$	$9.8 \pm 3.4$
$\chi_{aa}^d$	$- 244.8 \pm 8.2$
$\chi_{bb}^d$	$- 408.5 \pm 9.5$
$\chi_{cc}^d$	$- 570.5 \pm 10.0$

to compute the individual components of the paramagnetic susceptibility [Eq. (8) in Ref. <sup>2</sup>], and the anisotropies of the second moments of the electronic charge distribution [Eq. (10) in Ref. <sup>2</sup>]. The results are given in Table 4 together with the sums running over the nuclei  $\sum_n a_n^2$ ,  $\sum_n b_n^2$  and  $\sum_n c_n^2$  ( $Z_n = n$  atomic number;  $a_n$ ,  $b_n$ ,  $c_n = a$ ,  $b$ , and  $c$  coordinate of the  $n$ -th nucleus respectively). The uncertainties for these sums have been calculated from the rotational constants given in Ref. <sup>6</sup> when different sets of isotopic species were used for the  $r_s$  structure determination.

If one includes the bulk magnetic susceptibility,  $\chi = (\chi_{aa} + \chi_{bb} + \chi_{cc})/3$ , which, however, has been measured in the liquid phase only<sup>9</sup>, one can obtain the individual elements of the susceptibility tensor. This in turn makes it possible to compute the second moments of the electronic charge distribution individually [Eq. (15) in Ref. <sup>2</sup>]. They are given in the lower part of Table 4 together with the elements of the diamagnetic susceptibility tensor.

It is interesting to compare the out-of-plane minus the average in-plane magnetic susceptibility anisotropy obtained here [ $\Delta\chi = \chi_{cc} - \frac{1}{2}(\chi_{aa} + \chi_{bb}) = -51.0$ ] with the corresponding values in furan (-38.7) and thiophene (-50.1). Apparently the anisotropy, which is related to the ring current, increases in thiophene (relative to furan) but no further increase is observed in selenophene. The magnetic susceptibility anisotropies in the OCO, OCS, and OCSe series<sup>10</sup> indicate that the local atomic anisotropies of S and Se will not be greatly different and only slightly larger than O<sup>11</sup>. Thus, we would conclude that the ring currents and the corre-

sponding aromaticities of the furan, thiophene, and selenophene series would be in the order

furan < thiophene  $\cong$  selenophene.

If one considers the ionization potential of the heteroatom (see Ref. <sup>9</sup>, Table E 74) as indicative of electron localization, one obtains the same order as above for electron delocalization. However quite different conclusions are obtained from magnetic susceptibility anisotropies measured by an *indirect* method based on the differences in the chemical shifts between  $\alpha$ - and  $\beta$ -ring protons in the three rings<sup>12</sup>.

Since our measurement of anisotropies is a direct one, we feel that our conclusion as to the relative aromaticities of these rings: furan < thiophene  $\cong$  selenophene, is the correct one.

#### Acknowledgement

The support of the Deutsche Forschungsgemeinschaft, Fonds der Chemie, and the U.S. National Science Foundation are gratefully acknowledged.

- <sup>1</sup> D. SUTTER and W. H. FLYGARE, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 6895 [1969].
- <sup>2</sup> D. SUTTER and W. H. FLYGARE, J. Amer. Chem. Soc. **91**, 4063 [1969].
- <sup>3</sup> a) L. CHIERICI and G. PAPPALARDO, Gazz. Chim. Ital. **88**, 453 [1958]; b) H. V. A. BRISCOE and J. P. PEEL, J. Chem. Soc. **1928**, 1741; c) H. V. A. BRISCOE, J. B. PEEL, and P. L. ROBINSON, J. Chem. Soc. **1928**, 2628.
- <sup>4</sup> W. H. FLYGARE, W. HÜTTNER, R. L. SHOEMAKER, and P. D. FOSTER, J. Chem. Phys. **50**, 1714 [1969].
- <sup>5</sup> D. SUTTER, Z. Naturforsch. **26 a**, 1644 [1971].
- <sup>6</sup> N. M. POZDEV, O. B. AKULININ, A. A. SHAPKIN, and N. N. MAGDESIEVA, Zh. Strukt. Khim. **1970**, 869. — R. D. BROWN, F. R. BURDEN, and P. D. GODFREY, J. Mol. Spect. **25**, 415 [1968].
- <sup>7</sup> D. SUTTER, A. GUARNIERI, and H. DREIZLER, Z. Naturforsch. **25 a**, 222, 2005 [1970].
- <sup>8</sup> B. HOWARD and R. E. MOSS, Mol. Phys. **19**, 433 [1970]; Z. Naturforsch. **25 a**, 2004 [1970].
- <sup>9</sup> Handbook of Chemistry and Physics 51st. Edition (1970–1971), E 137, The Chemical Rubber, Cleveland/Ohio.
- <sup>10</sup> R. L. SHOEMAKER and W. H. FLYGARE, Chem. Phys. Letters **6**, 576 [1970].
- <sup>11</sup> For further discussion of the similarity of the local group anisotropies for O and S atoms see R. C. BENSON, Ph. D. Thesis, University of Illinois, Urbana, Illinois.
- <sup>12</sup> N. N. MAGDESIEVA, Adv. in Heterocyclic Chem. **12**, 1 [1970].