

Das Mikrowellenspektrum der Fluorwasserstoffassoziate im X- und K-Band

Ein Beitrag zur Untersuchung der Wasserstoffbrückenbindung

U. V. REICHERT und H. HARTMANN

Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt (Main)

(Z. Naturforsch. 27 a, 983—989 [1972]; eingegangen am 11. Februar 1972)

The Microwave Spectrum of the Hydrofluoric Associate in the X and K Band

Es wird das Mikrowellenspektrum von Fluorwasserstoffassoziaten im X- und K-Band bei -70°C und 0,01 Torr gemessen und analysiert. Dazu wird ein erstelltes Frequenzprogramm für den asymmetrischen Kreisler verwendet, sowie ein Extrapolationsprogramm, das eine in der Literatur angegebene druck- und temperaturabhängige Verteilung der Fluorwasserstoffassoziate auf für Mikrowellenspektroskopie geeignete Drücke und Temperaturen umzurechnen erlaubt. Es zeigt sich, daß planare hexamere und heptamere Fluorwasserstoffassoziate vorliegen mit F-F-F-Winkeln von etwa 104° und H-F-Bindungslängen von 0,9997 Å bzw. 0,9640 Å. Die Längen der Wasserstoffbrücken sind 1,4998 Å bzw. 1,6105 Å. Ein Vergleich der Bindungslängen zeigt, daß bei Anlagerung von H-F an $(\text{HF})_6$ eine Kontraktion der Fluorwasserstoffbindung um 3,5% und eine Dilatation der Wasserstoffbrückenbindung um 7% stattfindet. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der oben erwähnten Assoziatverteilung, die eine Minderung der Kettenstabilität beim Übergang von hexamerer zu heptamerer Kette erwarten läßt.

I. Einführung

Über Fluorwasserstoffassoziate ist bereits eine recht umfangreiche Literatur vorhanden¹, die Struktur der Assoziate konnte jedoch bisher noch nicht eindeutig geklärt werden.

Als Assoziatstrukturen stehen neben planaren Ketten ringförmige hexamere Modelle zur Diskussion, deren Gleichgewicht sich bei Druckminderung zugunsten der Ketten verschiebt. In Abb. 1 bilden wir zwei Modelle von Ketten ab, deren Dipolmoment mit der Kettenlänge wächst.

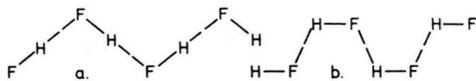


Abb. 1. Kettenförmige Fluorwasserstoffmodelle.

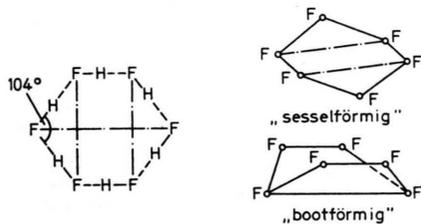


Abb. 2. Ringförmige $(\text{HF})_6$ -Modelle mit Dipolmoment 0.

1969 führten JANZEN et al.² Elektronenbeugungsversuche an gasförmigem Fluorwasserstoff durch, der bei -19°C bzw. $+22^{\circ}\text{C}$ unter seinem Dampf-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. H. HARTMANN, Institut für Physikal. Chemie der Universität Frankfurt/Main, D-6000 Frankfurt/Main, Robert-Mayer-Straße 11.

druck stand. Außer monomerem Fluorwasserstoff finden sie hexamere Ringe, mit $\alpha = 104^{\circ}$ und $r_1 = (0,973 \pm 0,009)$ Å, $r_2 = (2,525 \pm 0,003)$ Å bei -19°C und $r_3 = (2,535 \pm 0,009)$ Å bei 22°C . Die Ringe können planar, „sesselförmig“ bzw. „bootförmig“ sein. Die Existenz von kettenförmigen Assoziaten mit $\alpha = 102,5^{\circ}$ neben zyklischen wird als möglich angesehen.

1970 haben KOLLMAN et al.^{3,4} sehr genaue Orbitalberechnungen an verschiedenen Modellen von Fluorwasserstoffassoziaten vorgenommen. Sie geben verschiedene energetisch optimale Dimerstrukturen an und halten von den untersuchten linearen Polymeren das Pentamer für das stabilste. Die Autoren legten ihren Rechnungen $r_3 = 2,45$ Å und $r_1 = 1$ Å zugrunde und folgern, daß ringförmige Strukturen stabiler sind als lineare, planares ringförmiges Hexamer stabiler ist als „sesselförmiges“ bzw. „bootförmiges“.

II. Die Verteilung der Fluorwasserstoffassoziate in Abhängigkeit von Druck und Temperatur

1953 führten STROHMEIER und BRIEGLEB⁵ äußerst präzise Dampfdichtebestimmungen an gasförmigem Fluorwasserstoff durch bei Drücken zwischen 100 Torr und 760 Torr sowie Temperaturen zwischen 26°C und 56°C . Unter der Annahme, daß der Anteil von Fluorwasserstoffassoziaten $(\text{HF})_n$ mit $n > 9$ verschwindend gering sei, ermittelten die Autoren temperaturabhängige Gleichgewichtskonstanten für Assoziate mit $1 \leq n \leq 9$.



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 digitalized 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.

Tab. 1. Verteilungen der Fluorwasserstoffassoziate bei gewissen Drücken (Torr) und Temperaturen (K).

[Torr]	1,00	0,10	0,01	1,00	0,10	0,01	1,00	0,10	0,01
[K]	203	203	203	273	273	273	298	298	298
0_0 HF	80,286	99,136	99,916	99,944	99,994	100,00	99,984	99,998	100,00
0_0 (HF) ₂	5,418	0,826	0,084	0,056	0,006	—	0,016	0,002	—
0_0 (HF) ₃	1,730	0,033	—	—	—	—	—	—	—
0_0 (HF) ₄	1,846	0,004	—	—	—	—	—	—	—
0_0 (HF) ₅	2,377	0,001	—	—	—	—	—	—	—
0_0 (HF) ₆	4,100	—	—	—	—	—	—	—	—
0_0 (HF) ₇	3,500	—	—	—	—	—	—	—	—
0_0 (HF) ₈	0,632	—	—	—	—	—	—	—	—
0_0 (HF) ₉	0,113	—	—	—	—	—	—	—	—

Wir haben mittels eines Rechenprogramms⁶ auf der Univac 1108 des Zentralen Recheninstituts der Universität Frankfurt mit den von Strohmeier und Briegleb angegebenen Gleichgewichtskonstanten die Fluorwasserstoffassoziatverteilungen für gewisse Drücke und Temperaturen errechnet, bei denen spektroskopische Untersuchungen mit Mikrowellen sinnvoll erscheinen.

Da Strohmeier und Briegleb ihre Gleichgewichtskonstanten aus Meßwerten ermittelt hatten, die bei relativ hohen Drücken und Temperaturen aufgenommen worden waren, darf man die Extrapolation in Druckbereiche kleiner als 1 Torr nur unter gewissen Vorbehalten als richtig ansehen. Geringfügige Änderungen an den Gleichgewichtskonstanten ziehen, wie auch den Autoren bekannt ist, erhebliche Veränderungen in niedrigen Temperaturbereichen an der Druckabhängigkeit der Verteilung nach sich.

III. Aufgabenstellung und Experiment

Aus der angegebenen Literatur ist u. a. folgendes zu entnehmen:

Es existieren kettenförmige Fluorwasserstoffassoziate mit einem Dipolmoment $\mu \geq 1,90 \times 10^{18}$ esE. Die druck- und temperaturabhängige Verteilung dieser Assoziate läßt sich mit Hilfe der von STROHMEIER und BRIEGLEB⁵ bestimmten Gleichgewichtskonstanten für gewisse Druck- und Temperaturbereiche berechnen.

Wir haben uns folgende Fragen gestellt:

1. Sind in den für mikrowellenspektroskopische Messungen geeigneten Druck- und Temperaturbereichen hinreichend viel Fluorwasserstoffassoziate zu erwarten? Können im X- und K-Band Mikrowellenabsorptionslinien gefunden werden?
2. Wenn ja, welche Assoziatstrukturen können nach Auswertung der Messungen in dem Druck- und

Temperaturbereich erwartet werden, in dem die Messungen durchgeführt werden?

Diesen Fragen sind wir nachgegangen und haben einen der beiden im Institut für Physikalische Chemie der Universität Frankfurt am Main vorhandenen Mikrowellenspektrographen so umgebaut, daß Einlaß von Fluorwasserstoff keine korrosiven Folgeerscheinungen nach sich zieht⁶.

Die Meßsubstanz war uns freundlicherweise von Herrn Dr. KÜHN, Farbwerke Hoechst AG, zur Verfügung gestellt worden. Sie ist ein Fabrikat der Farben Bayer AG, Leverkusen, und hatte nach Angaben des Herrn Dr. Kühn die in Tab. 2 angegebene Zusammensetzung.

	o/o
HF	99,5 — 99,7
SO ₂	0,05 — 0,1
H ₂ O	0,1 — 0,2
H ₂ SO ₄	< 0,01

Tab. 2. Zusammensetzung der Meßsubstanz.

Der H₂O-Gehalt der Substanz war mittels Leitfähigkeitsmessungen bestimmt worden. Die Substanz selbst befindet sich in einer Flasche mit Nadelventil, beides aus Edelstahl hergestellt. Wir haben die Flasche über eine V2A-Verbindung an unsere Mikrowellenanlage angeschlossen.

Nach Tab. 1 ist bei 298 K und 0,01 Torr kein Assoziat mehr vorhanden. Uns ist es jedoch gelungen, bei 298 K und 0,01 Torr einige Mikrowellenabsorptionslinien von Fluorwasserstoff zu messen.

Ebenso sind nach Tab. 1 bei 203 K und 0,01 Torr praktisch keine Assoziate mehr vorhanden. Hier konnten wir sogar über 200 Absorptionslinien von Fluorwasserstoff messen.

Wir nehmen deshalb an, daß das bei 203 K zu erwartende Verschwinden der Assoziate bei Druckminderung von 1 Torr auf 0,01 Torr unrealistisch ist und vermuten, daß auch bei 0,01 Torr und 203 K eine Assoziatverteilung vorliegt, die ähnlich der bei 1 Torr und 203 K errechneten ist, was bedeutet, daß als häufigste Assoziate Dimere, als nächst häufigste Hexamere und Heptamere zu erwarten sind.

Wir haben das Mikrowellenspektrum von Fluorwasserstoff bei einer Meßzellentemperatur von -70°C und einem Druck von 0,01 Torr im Bereich von 9 bis 24 GHz gemessen. Wir haben mit -70°C die niedrigste uns zugängliche Temperatur gewählt, um die Assoziate möglichst im Schwingungsgrundzustand zu halten. Bei einem Druck von 0,01 Torr konnten wir Absorptionslinien von etwa 1 bis 2 MHz Breite erhalten, bei Druckerhöhung verbreiterten sich die Linien und es tauchten neue Linien auf.

IV. Auswertung des Spektrums

Zunächst haben wir aus bereits vorhandenen Teilprogrammen und Standardprozeduren ein Algolprogramm erstellt, das es ermöglicht, bei gegebenen Atommassen und gegebener Geometrie eines starren asymmetrischen Molekülkreisels dessen Rotationspektrum zu errechnen.

Von den in Abb. 1 und 2 angegebenen Modellen scheiden für die Untersuchung durch Mikrowellenspektroskopie zunächst einmal die Modelle ohne elektrisches Dipolmoment aus, also die geschlossenen Modelle der Abbildung 2.

Das Modell b) der Abb. 1, das eine Auslenkung der H-Atome bei festen F-Atomen berücksichtigt, stellt eine Verallgemeinerung von Modell a) dar. Wir haben eine Struktur nach Abb. 1 Modell a) für die Fluorwasserstoffassoziate angenommen und eine recht gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und nach Modellanpassung errechneten Übergangsfrequenzen erzielen können. Eine rechnerische Untersuchung der Fragen, ob eine H-Auslenkung nach Modell b) vorliegt, oder auch ob und wie sich die Abstände der an den Kettenenden liegenden Atome von den entsprechenden Abständen der im „Innern“ der Kette liegenden Atome unterscheiden, würde wegen Einführung weiterer freier Parameter einen so hohen Aufwand an der zur Zeit sehr knappen Rechenzeit erfordern, daß wir davon Abstand genommen haben.

Zuerst haben wir das Spektrum des dimeren Fluorwasserstoffs für verschiedene Abstände r_1 , r_2 und Winkel α berechnet und gefunden, daß in dem uns zugänglichen Frequenzbereich nur einige wenige Absorptionslinien zu erwarten sind, die sich wohl kaum in der großen Anzahl der von uns gefundenen Linien aussondern und zuordnen lassen.

Nach Tab. 2 folgen dem Dimer als nächst häufige Assoziate Hexamer und Heptamer. Wir haben die Spektren hexamerer und heptamerer Fluorwasser-

stoffketten nach Abb. 1 Modell a) für verschiedene r_1 , r_2 und α berechnet. Eine recht gute Übereinstimmung der errechneten mit den gemessenen Frequenzen ergab sich jeweils für $r_1 = 1 \text{ \AA}$, $r_2 = 1,5 \text{ \AA}$ und $\alpha = 104^{\circ}$. Dieses Ergebnis steht in Einklang mit neueren Elektronenbeugungsmessungen von JANZEN et al. 1969². Die meisten der von uns gemessenen Linien stellen danach Übergänge dar, deren Quantenzahl J für Hexamer größer als 11 und für Heptamer größer als 20 ist. Diesen hohen Übergängen zufolge müssen die Linien von vielen Stark-Satelliten umgeben sein. Wegen der relativ großen Linienbreite ist es uns nicht gelungen alle Stark-Satelliten aufzulösen. So war es nicht möglich, eine Zuordnung dieser Linien dem Stark-Effekt-Muster zu entnehmen.

Einige wenige Übergänge des μ_b -Kreisels der hexameren Kette zeigen geringe Übergangsquantenzahlen J . Bei zwei dieser Übergänge können wir unsere Zuordnung mittels Aufspaltung durch Stark-Effekt erhärten. Die Übergänge Tab. 5 Nr. 8 und Nr. 14 der hexameren Kette 2 00 02 – 3 01 03 und 3 00 03 – 4 01 04 zeigen 3 bzw. 4 Stark-Satelliten auf beiden Seiten der Linien. Die Satelliten selbst nehmen mit M in der Intensität ab, wie es für $\Delta J = 1$ und $\Delta M = 0$ zu erwarten ist. Die beiden Linien sind in Abb. 1 und 2 wiedergegeben.

Um die Werte für r_1 , r_2 und α zu verbessern, haben wir eine Anpassung der Kettenmodelle an die

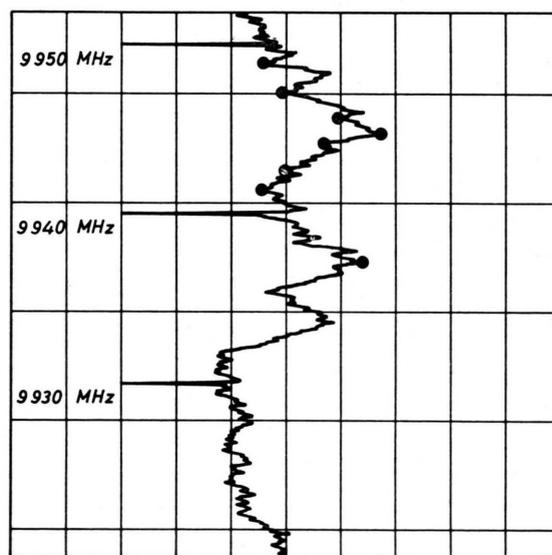


Abb. 3. Der Übergang 2 00 02 – 3 01 03, Tab. 5 Nr. 8 der hexameren Fluorwasserstoffkette mit 3 Stark-Satelliten, rechts daneben der Übergang Tab. 6 Nr. 8 der heptameren Kette.

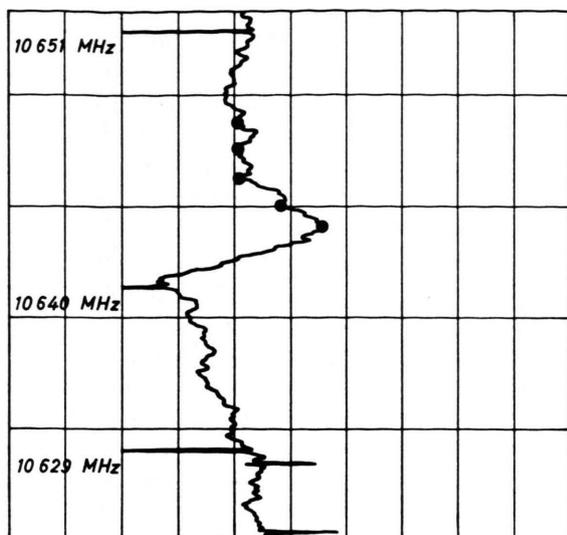


Abb. 4. Der Übergang 3 00 03 - 4 01 04, Tab. 5 Nr. 14 der hexameren Fluorwasserstoffkette mit 4 Stark-Satelliten.

gemessenen Linien vorgenommen. Dazu haben wir die Summe der Fehlerquadrate - Fehler zwischen gemessener und errechneter Frequenz - als Funktion von r_1 , r_2 und α nach dem Verfahren von FLETCHER und POWELL⁶ minimiert. Die erforderlichen Rechnungen, die auf der Univac 1108 des Zentralen Recheninstituts der Universität Frankfurt am Main durchgeführt wurden, sind so zeitintensiv - eine Rechnung dauert mehrere Stunden -, daß wir uns bei der derzeitigen Knappheit an Rechenzeit auf die Anpassung von jeweils fünfzehn charakteristischer Stützlinien, die nahezu gleichmäßig über den vermessenen Frequenzbereich verteilt sind, beschränkt haben.

Die planaren Fluorwasserstoffketten nach Abb. 1 Modell a) sind nur schwach asymmetrische Kreisel. Daher treten viele Übergänge des μ_a -Kreiselstruppens auf. So sind bei den Übergängen mit $J=35$ auf $J=36$ der heptameren Kette ungefähr 20 Linien in einem Frequenzintervall von 3 MHz Breite zu erwarten.

Bei der Linienzuordnung haben wir uns vor allem nach diesen Übergängen orientiert und diese auch unseren Anpassungsrechnungen zugrunde gelegt. In Tab. 3 haben wir die Ergebnisse der Anpassungsrechnungen niedergelegt.

	$r_1 = \text{H} \cdots \text{F}$	$r_2 = \text{H} \cdots \text{F}$	$r_3 = \text{F} \cdots \text{F}$	$\alpha = \sphericalangle (\text{F}, \text{F}, \text{F})$
HF	0,9170	—	—	—
(HF) ₆	0,9997	1,4998	2,4995	104,00°
(HF) ₇	0,9640	1,6105	2,5745	103,73°

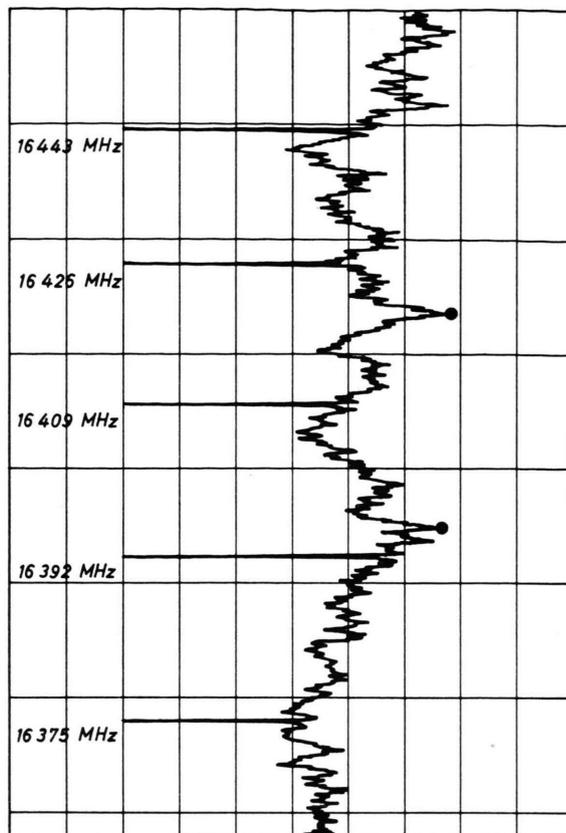


Abb. 5. Die Übergänge Tab. 6 Nr. 53 (rechts) und Nr. 54 der heptameren Fluorwasserstoffkette.

Unsere Ergebnisse stehen in Einklang mit den Elektronenbeugungsversuchen von Janzen et al., die Fluorwasserstoffketten mit $\alpha = 102,5^\circ$ für möglicherweise existent ansehen. Wir können jedoch darüber hinaus zusätzliche Angaben über die verschiedenen Bindungslängen r_1 und r_2 bei hexameren und heptameren Ketten machen. Die erhebliche Kontraktion der H-F-Bindung um 3,7%, und die Dilatation der Wasserstoffbrückenbindung H-F um 7,4% bei der Anlagerung



lassen auf eine Minderung der Kettenstabilität bei Übergang von hexamerer zu heptamerer Kette schließen. Ein Vergleich der relativen Änderungen der Bindungslängen zeigt, daß die Wasserstoffbrückenbindung elastischer ist als die H-F-Bindung.

Tab. 3. Geometrie der hexameren und heptameren Fluorwasserstoffassoziate. Der Vergleichswert für HF ist der Literatur entnommen.

Tab. 4. Gemessene und berechnete Übergänge des μ_a -Kreisel der hexameren Fluorwasserstoffkette.

Nr.	$J^1 K_{-1}^1 K_1^1 - J^2 K_{-1}^2 K_1^2$	gem. Frequenz (MHz)	err. Frequenz (MHz)
1	12 01 12 - 13 01 13	9292,5	9296,8
2	12 - 13	9397,6	9402,9
3	12 01 11 - 13 01 12	9500,8	9504,4
4	35 01 35 - 35 01 34	9998,8	9998,2
5	32 00 32 - 31 02 29	10056,3	10056,8
6	13 00 13 - 14 00 14	10111,3	10114,9
7	13 - 14	10127,7	10127,6
8	13 02 11 - 14 02 12	10132,4	10135,4
9	13 01 12 - 14 01 13	10232,6	10235,1
10	31 00 31 - 30 02 28	10558,7	10558,6
11	14 01 14 - 15 01 15	10724,8	10726,3
12	14 - 15	10850,5	10850,4
13	14 01 13 - 15 01 14	10961,1	10965,8
14	30 00 30 - 29 02 27	11083,4	11079,7
15	15 01 15 - 16 01 16	11442,4	11440,9
16	15 - 16	11567,4	11570,0
17	15 02 13 - 16 02 14	11581,1	11586,7
18	16 01 15 - 17 01 16	12428,0	12426,7
19	27 00 27 - 26 02 24	12743,0	12747,0
20	17 01 17 - 18 01 18	12862,4	12869,8
21	17 - 18	12994,8	12995,7
22	17 02 15 - 18 02 16	13046,4	13039,0
23	18 00 18 - 19 00 19	13727,1	13714,9
24	18 - 19	13735,4	13738,1
25	25 00 25 - 24 02 22	13946,6	13936,4
26	19 00 19 - 20 00 20	14433,2	14433,6
27	19 - 20	14466,3	14466,4
28	19 02 17 - 20 02 18	14496,5	14492,8
29	24 00 24 - 23 02 21	14561,6	14551,7
30	20 - 21	15195,3	15193,6
31	20 01 19 - 21 01 20	15357,7	15347,2
32	21 - 22	15935,4	15925,5
33	21 00 21 - 20 02 18	16466,8	16467,5
34	22 00 22 - 23 00 23	16594,8	16587,1
35	22 - 23	16628,5	16627,7
36	22 22 01 - 23 22 02	16632,7	16635,9
37	22 01 21 - 23 01 22	16791,0	16806,6
38	20 00 20 - 19 02 17	17128,3	17126,6
39	23 01 23 - 24 01 24	17153,2	17154,3
40	23 00 23 - 24 00 24	17306,7	17303,9
41	23 - 24	17349,9	17349,7
42	23 02 21 - 24 02 22	17418,8	17404,9
43	23 01 22 - 24 01 23	17515,7	17535,9
44	19 00 19 - 18 02 16	17810,9	17794,5
45	24 01 24 - 25 01 25	17851,2	17867,7
46	24 00 24 - 25 00 25	18027,2	18020,2
47	24 - 25	18112,2	18091,5
48	24 02 22 - 25 02 23	18140,7	18134,1
49	27 01 27 - 28 01 28	19980,3	20007,8
50	27 03 24 - 28 03 25	20282,5	20265,2
51	27 02 25 - 28 02 26	20345,3	20323,7
52	27 01 26 - 28 01 27	20453,2	20451,9
53	28 01 28 - 29 01 29	20731,9	20721,2
54	28 02 26 - 29 02 27	21052,2	21054,6
55	14 00 14 - 13 02 11	21226,4	21238,7
56	30 01 30 - 31 01 31	22146,6	22147,1
57	32 00 32 - 33 00 33	23734,2	23731,3

Tab. 5. Gemessene und berechnete Übergänge des μ_b -Kreisel der hexameren Fluorwasserstoffkette.

Nr.	$J^1 K_{-1}^1 K_1^1 - J^2 K_{-1}^2 K_1^2$	gem. Frequenz (MHz)	err. Frequenz (MHz)
1	18 00 18 - 18 01 17	9287,6	9277,0
2	23 01 23 - 22 02 20	9334,9	9327,3
3	19 00 19 - 19 01 18	9450,0	9449,2
4	20 00 20 - 20 01 19	9624,3	9632,8
5	21 01 21 - 22 00 22	9718,8	9728,0
6	22 01 22 - 21 02 19	9813,3	9819,5
7	21 00 21 - 21 01 20	9831,1	9828,1
8	2 00 02 - 3 01 03	9945,1	9944,9
9	17 01 16 - 16 02 15	9964,4	9963,1
10	22 00 22 - 22 01 21	10032,7	10035,2
11	23 00 23 - 23 01 22	10250,1	10254,7
12	21 01 21 - 20 02 18	10325,6	10325,8
13	24 00 24 - 24 01 23	10481,1	10486,7
14	3 00 03 - 4 01 04	10643,3	10636,4
15	16 01 15 - 15 02 14	10820,4	10819,8
16	26 00 26 - 26 01 25	10988,2	10990,3
17	19 01 19 - 18 02 16	11387,9	11378,2
18	23 01 23 - 24 00 24	11447,3	11452,1
19	15 01 14 - 14 02 13	11667,2	11668,8
20	36 02 34 - 35 03 33	11831,4	11825,6
21	5 00 05 - 6 01 06	11984,5	11995,6
22	6 00 06 - 7 01 07	12669,1	12663,5
23	35 02 33 - 34 03 32	12680,1	12674,3
24	16 01 16 - 15 02 13	13046,4	13049,4
25	25 01 25 - 26 00 26	13175,4	13186,1
26	33 00 33 - 33 01 32	13207,4	13199,3
27	26 01 26 - 27 00 27	14048,7	14055,8
28	36 00 36 - 36 01 35	14374,7	14376,1
29	13 01 13 - 12 02 10	14829,8	14821,7
30	10 01 09 - 9 02 08	15789,7	15798,7
31	32 02 31 - 31 03 28	16298,8	16298,9
32	10 01 10 - 9 02 07	16690,5	16685,1
33	30 02 28 - 29 03 27	16791,0	16790,0
34	31 02 30 - 30 03 27	16987,7	16982,1
35	30 02 29 - 29 03 26	17671,4	17669,1
36	14 00 14 - 15 01 15	17736,5	17744,6
37	32 01 31 - 32 02 30	20479,7	20467,4
38	31 01 30 - 31 02 29	20583,0	20582,5
39	30 01 29 - 30 02 28	20703,3	20701,7
40	29 01 28 - 29 02 27	20826,2	20824,5

wahrscheinlich ist, was durch eine wenig stabile (HF)₇-Kette erklärt werden kann.

In Tab. 4 geben wir die gemessenen und die nach Tab. 3 berechneten Übergänge der hexameren μ_a -Kette, in Tab. 5 die der hexameren μ_b -Kette an. In Tab. 6 und Tab. 7 sind die entsprechenden Übergänge für die heptamere Kette angegeben.

Die in den Tabellen aufgelisteten Linien stellen etwa 75% der von uns aufgefundenen Fluorwasserstoffabsorptionslinien dar. Inwieweit die restlichen Linien anderen Assoziaten zugeordnet werden können, möge vorläufig dahingestellt bleiben. Alle angegebenen Linien wurden mindestens in drei verschiedenen Meßreihen an verschiedenen Tagen reproduziert. Für einige wenige Linien ergaben sich

Unsere Ergebnisse stehen ebenfalls in Einklang mit der in Tab. 2 angegebenen Verteilung der Assoziat, nach der eine Bildung von (HF)₈ recht un-

Tab. 6. Gemessene und berechnete Übergänge des μ_a -Kreises der heptameren Fluorwasserstoffkette.

Nr.	$J^1 K_{-1}^1 K_1^1 - J^2 K_{-1}^2 K_1^2$						gem. Frequenz (MHz)	err. Frequenz (MHz)	Nr.	$J^1 K_{-1}^1 K_1^1 - J^2 K_{-1}^2 K_1^2$						gem. Frequenz (MHz)	err. Frequenz (MHz)		
1	21	00	21	-	22	00	22	9477,9	9486,1	38	31	00	31	-	32	00	32	13787,3	13777,8
2								9500,8	9500,8	39	31	01	30	-	32	01	31	13928,6	13928,2
3	21	02	19	-	22	02	20	9517,8	9510,1	40	32	01	32	-	33	01	33	14113,3	14113,0
4	21	01	20	-	22	01	21	9586,7	9579,6	41	32	01	31	-	33	01	32	14352,4	14362,8
5	34	00	34	-	33	02	31	9670,5	9668,8	42	33	01	33	-	34	01	34	14539,7	14539,8
6	22	01	22	-	23	01	23	9838,5	9839,9	43	33	00	33	-	34	00	34	14628,6	14633,7
7	22	00	22	-	23	00	23	9914,2	9916,2	44	34	01	34	-	35	01	35	14955,3	14966,9
8								9936,2	9933,0	45	34	02	33	-	35	02	34	15096,9	15103,6
9	22	02	20	-	23	02	21	9945,1	9943,4	46								15125,4	15119,8
10	33	00	33	-	32	02	30	10020,0	10018,1	47	19	00	19	-	18	02	16	15463,3	15474,8
11								10362,0	10362,8	48	35	00	35	-	36	00	36	15496,1	15488,9
12	23	02	21	-	24	02	22	10382,8	10376,8	49	35	02	33	-	36	02	34	15598,8	15589,8
13	23	01	22	-	24	01	23	10450,4	10449,9	50	35	01	34	-	36	01	35	15663,4	15665,9
14	24	00	24	-	25	00	25	10783,0	10775,6	51	17	00	17	-	16	02	14	16298,8	16311,7
15								10790,9	10791,5	52	37	00	37	-	38	00	38	16333,2	16343,6
16	24	02	22	-	25	02	23	10807,6	10810,5	53	37	02	36	-	38	02	37	16395,9	16396,6
17	24	01	23	-	25	01	24	10881,3	10884,8	54	37	03	34	-	38	03	35	16418,4	16417,8
18	25	01	25	-	26	01	26	11128,8	11122,1	55	37	01	36	-	38	01	37	16529,5	16534,1
19								11227,1	11227,1	56	38	01	38	-	39	01	39	16662,3	16674,5
20	25	01	24	-	26	01	25	11329,4	11319,7	57	16	00	16	-	15	02	13	16725,9	16733,4
21	26	00	26	-	27	00	27	11631,2	11634,3	58	38	00	38	-	39	00	39	16755,5	16769,9
22								11667,2	11661,5	59	38	02	37	-	39	02	38	16824,1	16827,4
23	28	00	28	-	27	02	25	11853,6	11860,6	60	38	03	35	-	39	03	36	16858,0	16850,2
24	27	01	27	-	28	01	28	11974,5	11976,9	61	38	02	36	-	39	02	37	16892,9	16896,8
25	27	00	27	-	28	00	28	12071,3	12063,3	62	38	01	37	-	39	01	38	16951,9	16968,1
26								12083,9	12085,4	63	15	00	15	-	14	02	12	17160,5	17156,7
27	27	01	26	-	28	01	27	12183,2	12189,5	64	39	02	38	-	40	02	39	17261,0	17258,3
28	27	00	27	-	26	02	24	12245,5	12245,9	65								17273,0	17272,6
29	28	01	28	-	29	01	29	12398,3	12404,2	66	14	00	14	-	13	02	11	17581,6	17581,5
30	28	02	26	-	29	02	27	12550,1	12546,2	67	40	02	39	-	41	02	40	17684,9	17689,2
31	26	00	26	-	25	02	23	12636,9	12636,2	68								17705,2	17705,0
32	29	00	29	-	30	00	30	12922,5	12920,9	69	40	02	38	-	41	02	39	17763,0	17768,7
33	30	01	30	-	31	01	31	13260,5	13258,7	70	40	01	39	-	41	01	40	17826,0	17836,0
34								13390,1	13390,3	71	41	01	41	-	42	01	42	17955,6	17954,6
35	30	02	28	-	31	02	29	13420,4	13415,9	72	13	00	13	-	12	02	10	18012,6	18007,7
36	30	01	29	-	31	01	30	13490,2	13493,6	73								18140,7	18137,7
37	31	01	31	-	32	01	32	13676,6	13685,7	74	42	01	41	-	43	01	42	18697,5	18702,9

Tab. 7. Gemessene und berechnete Übergänge des μ_b -Kreises der heptameren Fluorwasserstoffkette.

Nr.	$J^1 K_{-1}^1 K_1^1 - J^2 K_{-1}^2 K_1^2$						gem. Frequenz (MHz)	err. Frequenz (MHz)	Nr.	$J^1 K_{-1}^1 K_1^1 - J^2 K_{-1}^2 K_1^2$						gem. Frequenz (MHz)	err. Frequenz (MHz)		
1	18	01	17	-	17	02	16	9287,6	9284,4	18	38	02	37	-	37	03	34	13305,0	13294,4
2	39	00	39	-	39	01	38	9397,6	9401,1	19	10	01	10	-	9	02	07	13609,2	13598,0
3	31	01	31	-	32	00	32	9539,5	9539,3	20	37	02	36	-	36	03	33	13704,1	13705,9
4	21	01	21	-	20	02	18	9566,4	9576,7	21	9	01	09	-	8	02	06	14002,4	13990,6
5	40	00	40	-	40	01	39	9600,3	9606,3	22	8	01	08	-	7	02	05	14382,3	14387,4
6	8	00	08	-	9	01	09	9614,0	9616,8	23	37	01	36	-	37	02	35	15688,1	15678,9
7	44	02	42	-	43	03	41	9670,5	9670,8	24	31	02	30	-	30	03	27	16195,1	16206,3
8	17	01	16	-	16	02	15	9786,9	9783,9	25	30	02	28	-	29	03	27	16358,7	16360,7
9	42	00	42	-	42	01	41	10044,4	10039,2	26	27	00	27	-	28	01	28	16562,5	16570,1
10	43	02	41	-	42	03	40	10178,0	10172,7	27	19	01	18	-	19	02	17	17026,1	17027,7
11	42	02	40	-	41	03	39	10671,7	10669,6	28	17	01	16	-	17	02	15	17145,6	17151,8
12	45	00	45	-	45	01	44	10749,0	10744,3	29	11	01	10	-	11	02	09	17452,0	17457,8
13	15	01	14	-	14	02	13	10771,8	10771,9	30	5	01	04	-	5	02	03	17646,9	17646,5
14	41	02	39	-	40	03	38	11166,6	11162,9	31	27	02	26	-	26	03	23	17892,4	17896,5
15	12	00	12	-	13	01	13	11176,1	11172,7	32	10	01	10	-	10	02	09	17917,8	17913,2
16	14	00	14	-	15	01	15	11934,6	11930,0	33	26	02	24	-	25	03	23	18168,2	18169,7
17	39	02	38	-	38	03	35	12890,6	12884,7	34	5	01	05	-	6	02	04	20350,3	20351,7

zwei Zuordnungsmöglichkeiten. Sie sind zweimal aufgeführt.

Abbildung 5 zeigt zwei benachbarte Linien der heptameren Kette.

V. Schluß

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß im Bereich zwischen 10 GHz und 25 GHz Mikrowellenabsorptions-

linien von Fluorwasserstoffassoziaten vorliegen, die höheren Drehimpulsquantenzahlen J zuzuordnen sind. Im Bereich zwischen 1 GHz und 10 GHz müßten nach unseren Berechnungen weitere Absorptionslinien der Assoziante zu finden sein, die geringen J -Werten entsprechen und sich daher durch ihr Stark-Effektmuster eindeutig zuordnen lassen. Eine Untersuchung dieses Spektralbereichs könnte unsere Messungen ergänzen und unsere Auswertung erhärten.

¹ J. JANZEN u. L. S. BARTELL, Theories of the Self-Association of Hydrogen Fluoride Vapour, U.S. Atomic Energy Commission Research and Developm. Report, 1968, IS-1940, 47 pp.

² J. JANZEN u. L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **50**, 3611 [1969].

³ P. A. KOLLMANN u. L. A. ALLAN, J. Amer. Soc. **92**, 753 [1970].

⁴ P. A. KOLLMANN u. L. A. ALLAN, J. Chem. Phys. **52**, 5085 [1970].

⁵ W. STROHMEIER u. G. BRIEGLEB, Z. Elektrochem. **57**, 662 [1953].

⁶ U. V. REICHERT, Dissertation, Frankfurt 1971.

Quantitative Messung des Elektronenaffinitätskontinuums von Chlor mit dem Stoßwellenrohr

G. PIETSCH *

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **27 a**, 989—995 [1972]; eingegangen am 7. Februar 1972)

Quantitative Measurement of the Electron Affinity Continuum of Chlorine with the Shock Tube

Using a mixture of chlorine with krypton the continuous spectrum resulting from electron attachment to chlorine atoms is produced in a shock tube. Absolute intensity measurements lead to the detachment cross-section of the negative chlorine ion in the wavelength region between the long-wave threshold at 3434 Å and 2700 Å. The cross-section is compared with known experimental and theoretical values.

I. Einleitung

Das Anlagerungsleuchten von Elektronen an neutrale Chloratome ist sowohl im Lichtbogenplasma^{1, 2} als auch im Stoßwellenplasma³⁻⁵ beobachtet worden. — Das Erzeugen des Affinitätskontinuums mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens ist nur mit einem Niederstrombogen in großer Reinheit möglich².

Mit dem Stoßwellenrohr ist das Kontinuum entweder durch Einbringen von festen Chlorsalzen in den Testteil des Rohres^{3, 5} oder durch Benutzung von gasförmigem Chlor erzeugt worden⁴. — Bei der Verwendung von festen Chlorverbindungen sind Alkalichloride von Berry und Mitarbeitern auf einer Papiermembran bzw. von Rothe durch Verdampfen in einem Edelgasstrom in den Laufteil eines Stoßwellenrohres eingebracht worden. Bei diesen Experimenten dissoziieren die Salze zwar unmittelbar in

ihre Ionen⁶, dem auftretenden Affinitätskontinuum sind jedoch intensitätsstarke Linien und Rekombinationskontinua überlagert. Zudem ist die Teilchendichte- und Temperaturbestimmung in diesen Fällen nur abschätzungsweise möglich.

Der Betrieb eines Stoßrohres mit Chlor in der Gasphase hat demgegenüber den Vorteil⁷, daß mit Hilfe von hydrodynamischen Gleichungen der Plasmazustand relativ einfach bestimmt werden kann und Bedingungen realisierbar sind, bei denen nahezu reine Affinitätsstrahlung auftritt⁴. — Es soll daher hier der Querschnitt für die Anlagerung von Elektronen an neutrale Chloratome in einem Stoßrohr mit Chlor in der Gasphase gemessen werden.

II. Theoretische Grundlagen

A. Überlegungen zur Erzeugung des Affinitätskontinuums im Stoßrohr⁸

Zur Erzeugung negativer Ionen sind Elektronen und neutrale Atome erforderlich. Diejenigen Ele-

Sonderdruckanforderungen an das Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel, D-2300 Kiel 1, Olshausenstraße 40—60.

* Zur Zeit AEG-Telefunken-Hochspannungsinstitut Kassel.