

## Zur Struktur der Schuster-Bande

ROLAND WEISBECK

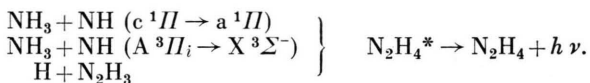
Abteilung Angewandte Physik, Bayer AG, Leverkusen \*

(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 Multipliierröhre (EMI, Type 6256 B, S-13-Spektralempfindlichkeit) photoelektrisch aufgenommen und mittels eines Potentiometer-Schreibers registriert. Vor dem Eintrittsspalt 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 Ammo-

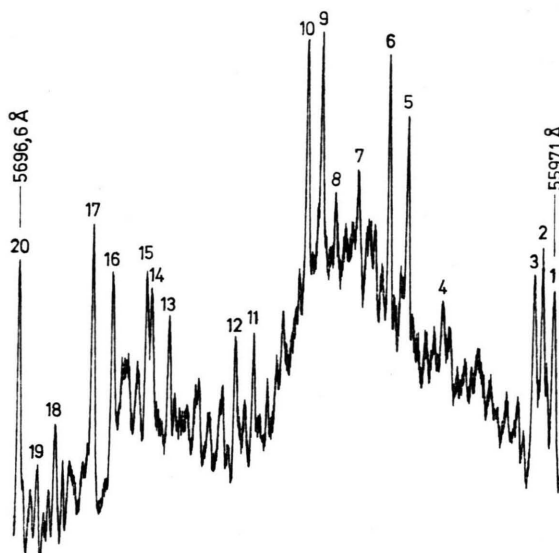


Abb. 1. Die Schuster-Bande in einer Mikrowellen-Niederdruckentladung in Ammoniak.

niak bekannte Form der Schuster-Bande mit ihren beiden diffusen Peaks, dem intensiveren kurzwelligen 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 Wellenlän-

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

Nr.	$\lambda$ [Å]	Nr.	$\lambda$ [Å]
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 ( $\lambda_{\text{wahr}} - \lambda_{\text{gemessen}} \leq 0,6 \text{ Å}$ ). 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 intensitätsschwachen – 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  $\text{NH}$ -Radikal, noch von irgendeiner Verunreinigung (etwa  $\text{C}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{Si}$ ,  $\text{SiO}$ ) 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  $\text{NH}_2$ -Radikal gehören. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden sie von einer mehr-als-2-atomigen Species (Rotationsschwingungsbanden?) emittiert:  $\text{NH}_2^*$ ,  $\text{NH}_3^*$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2^*$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3^*$ ,  $\text{N}_2\text{H}_4^*$ .

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>3</sup>.

Das Auftreten vieler der Schuster-Bande überlagerter  $\text{NH}_2$ -Linien kann ein Zeichen stärkerer Dissoziation von  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Molekülen in  $\text{NH}_2$ -Radikale sein. Der umgekehrte Prozeß, eine stärkere  $\text{N}_2\text{H}_4$ -Bildung aus  $\text{NH}_2$ -Radikalen — die offenbar hier wegen des intensiven Auftretens der  $\text{NH}_2$ -Linien in höherer Konzentration vorliegen — ist unwahrscheinlich, da die Hydrazin-Erzeugung 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. **27a**, 1688 [1972]; nachfolgende Notiz.

<sup>8</sup> H. O. KNESER, Ann. Physik **79**, 585 [1926].

<sup>9</sup> G. BREDIG, 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. **27a**, 1688—1691 [1972]; eingegangen am 13. Juli 1972)

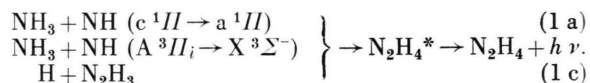
### *The Emission Spectrum of the Silent Electric Discharge in the Vapours of Ammonia and Hydrazine*

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  $\text{NH}_3$  as well as in  $\text{N}_2\text{H}_4$  there appear besides the Schuster band and the  $H_\alpha$  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 ( $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2\text{H}_2$ ,  $\text{N}_2\text{H}_3$  or  $\text{N}_2\text{H}_4$ ). The behaviour of the intensities of the  $H_\alpha$  line and the Schuster band favours the hypothesis  $\text{H} + \text{N}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4^* \rightarrow \text{N}_2\text{H}_4 + h\nu$  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. ( $\text{B}^3\Pi_g \rightarrow \text{A}^3\Sigma_u^+$ ), 2. ( $\text{C}^3\Pi_u \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ ) und 4. ( $\text{D}^3\Sigma_u^+ \rightarrow \text{B}^3\Pi_g$ ) positiven Gruppe des  $\text{N}_2$ -Moleküls — vorwiegend aber aus den Banden der 2. positiven Gruppe —, den  $\text{NH}$ -

Banden bei 3360/3370 Å ( $\text{A}^3\Pi \rightarrow \text{X}^3\Sigma^-$ ) und bei 3240 Å ( $\text{c}^1\Pi \rightarrow \text{a}^1\Pi$ ), der vom  $\text{NH}_2$ -Radikal stammenden  $\alpha$ -Bande [ $\tilde{\text{A}}^2\text{A}_1(\Pi) \rightarrow \tilde{\text{X}}^2\text{B}_1$ ]<sup>3</sup>, der Schuster-Bande<sup>1</sup>, der OH-Bande bei 3064 Å ( $\text{A}^2\Sigma^+ \rightarrow \text{X}^2\Pi_i$ ) sowie einiger Linien aus dem Viellinienspektrum des  $\text{H}_2$ -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  $\text{NH}_3$ -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  $\text{N}_2$ . Während in der Glimmentladung stets eine „Orgelpfeifenstruk-

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