

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, C₂, CH, CH₂, CN, O₂, OH, Si, SiO) des Gases oder des Wandmaterials. Denkbar wäre, daß die nicht identifizierten Linien – obwohl von RIMMER³ und späteren Autoren nicht entdeckt – doch zum NH₂-Radikal gehören. Mit hoher Wahrscheinlichkeit werden sie von einer mehr-als-2-atomigen Species (Rotationsschwingungsbanden?) emittiert: NH₂*⁴, NH₃*⁵, N₂H₂*⁶, N₂H₃*⁷, N₂H₄*⁸.

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 α -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 α -Bande⁹.

Das Auftreten vieler der Schuster-Bande überlagerter NH₂-Linien kann ein Zeichen stärkerer Dissoziation von N₂H₄-Molekülen in NH₂-Radikale sein. Der umgekehrte Prozeß, eine stärkere N₂H₄-Bildung aus NH₂-Radikalen – die offenbar hier wegen des intensiven Auftretens der NH₂-Linien in höherer Konzentration vorliegen – ist unwahrscheinlich, da die Hydrazinerzeugung in der Mikrowellen-Entladung keineswegs stärker ist als z. B. in der Glimmentladung.

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

- ⁷ R. WEISBECK u. D. RÜHLE, Z. Naturforsch. **27 a**, 1688 [1972]; nachfolgende Notiz.
- ⁸ H. O. KNESER, Ann. Physik **79**, 585 [1926].
- ⁹ G. BREDIG, A. KOENIG u. O. H. WAGNER, Z. Physik. Chemie A, **139**, 211 [1928].
- ¹⁰ F. C. FEHSENFELD, K. M. EVENSON u. H. P. BROIDA, Rev. Sci. Instrum. **36**, 294 [1965].
- ¹¹ 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

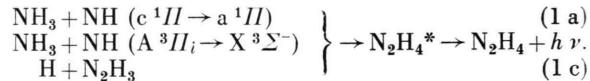
Below 5000 Å the silent electric discharge in ammonia essentially reveals the same emission spectrum as the glow discharge. Between 5000 and 8000 Å in discharges in NH₃ as well as in N₂H₄ there appear besides the Schuster band and the H_a line especially 3 new diffuse peaks with maxima of intensity at about 5253, 6380 and 7560 Å. These emissions are caused presumably by a more than 2atomic molecule (NH₃, N₂H₂, N₂H₃ or N₂H₄). The behaviour of the intensities of the H_a line and the Schuster band favours the hypothesis H + N₂H₃ → N₂H₄* → N₂H₄ + 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 Jahren¹ Gegenstand vieler Publikationen. Nach WEISBECK und VÖLKNER² besteht sie im wesentlichen aus Banden der 1. (B $^3\Pi_g \rightarrow$ A $^3\Sigma_u^+$), 2. (C $^3\Pi_u \rightarrow$ B $^3\Pi_g$) und 4. (D $^3\Sigma_u^+ \rightarrow$ B $^3\Pi_g$) positiven Gruppe des N₂-Moleküls – vorwiegend aber aus den Banden der 2. positiven Gruppe –, den NH-

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

Banden bei 3360/3370 Å (A $^3II \rightarrow$ X $^3\Sigma^-$) und bei 3240 Å (c $^1II \rightarrow$ a 1I), der vom NH₂-Radikal stammenden α -Bande [$\tilde{A}^2A_1(II) \rightarrow \tilde{X}^2B_1$]³, der Schuster-Bande⁴, der OH-Bande bei 3064 Å (A $^2\Sigma^+ \rightarrow$ X $^2\Pi_i$) sowie einiger Linien aus dem Viellinienspektrum des H₂-Moleküls. Über die Entstehung der Schuster-Bande zwischen 5600 und 5700 Å sind mehrere Hypothesen aufgestellt worden^{2, 4, 5}:



2. Die Emission der stillen Entladung in Ammoniak

Unseres Wissens ist die Emission der stillen Entladung in NH₃-Dampf bisher nicht untersucht worden. Das von uns benutzte Entladungsrohr aus Quarzglas und die verwendete Versuchsanordnung sind kürzlich eingehend beschrieben worden⁶. 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 Ammoniak². Der einzige erkennbare Unterschied besteht in der Rotationsstruktur der Schwingungsbanden der 2. positiven Gruppe von N₂. Während in der Glimmentladung stets eine „Orgelpfeifenstruk-



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.

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.

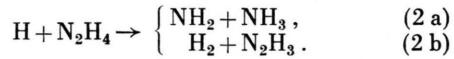
Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

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.

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_α -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_α -Linie nur in Kathoden Nähe beobachtet wurde², 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_α -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^{2, 7, 8}.



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_α -Linie und der Schuster-Bande relativ intensiv sind (Abb. 1 a). Mit Sicherheit stammen diese Emis-

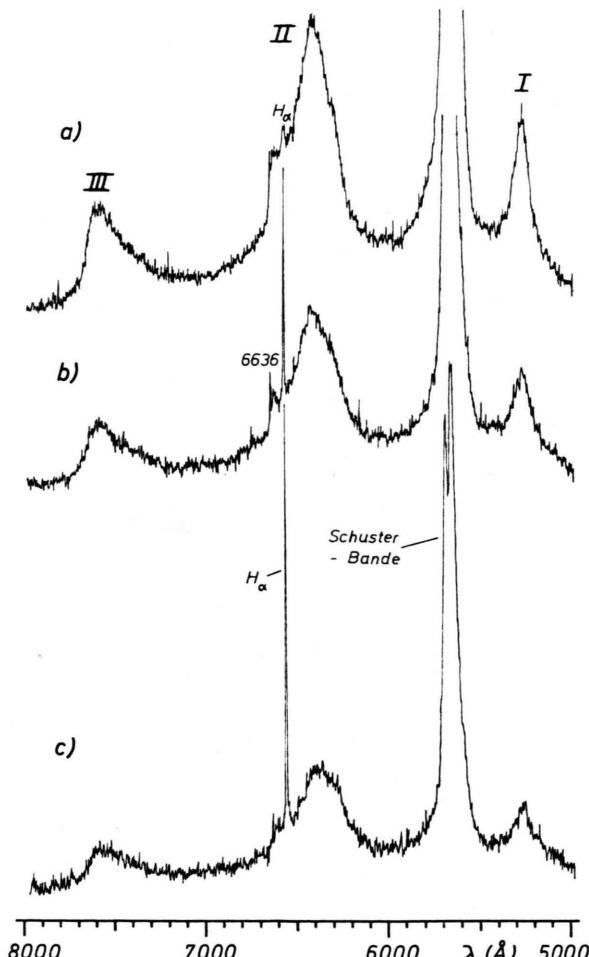


Abb. 1. Emission der Entladung in strömendem Ammoniakdampf unter verschiedenen Entladungsbedingungen bei gleicher Detektor-Empfindlichkeit aber unterschiedlicher Auflösung:

- a) 50 NI NH_3 /h; 3,6 kV und 1 mA. Spaltbreite 2000 μm ,
- b) 50 NI NH_3 /h; 4,5 kV und 2 mA. Spaltbreite 350 μm ,
- c) 500 NI NH_3 /h; 11,6 kV und 13 mA. Spaltbreite 100 μm .

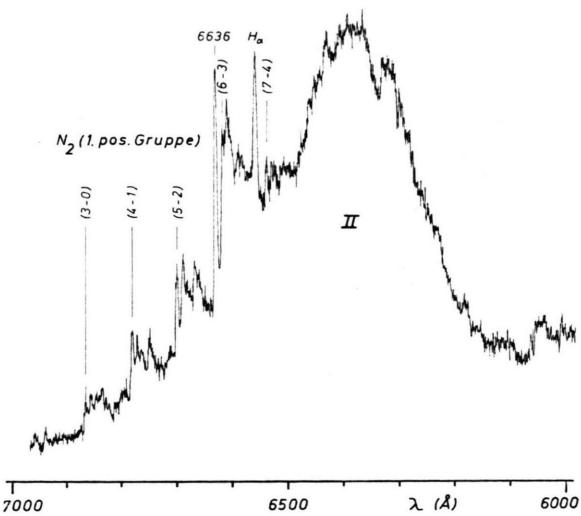


Abb. 2. Emission der Entladung in strömendem Ammoniakdampf (10 NI NH_3 /h; 2,1 kV und 5 mA). Die Emission II ist hier mit höherer Empfindlichkeit und höherer Auflösung als in Abb. 1 dargestellt.

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 MECKE⁹ fanden in Absorption diffuse Banden bei 8800, 7920 und 6450 Å, die sie dem NH_3 -Molekül zugeschrieben haben; ihre Bande bei 6450 Å ($5\nu_1$; ν_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 Entladungsrohr⁶ 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_α -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_α -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_α 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 α -Bande von NH_2 .

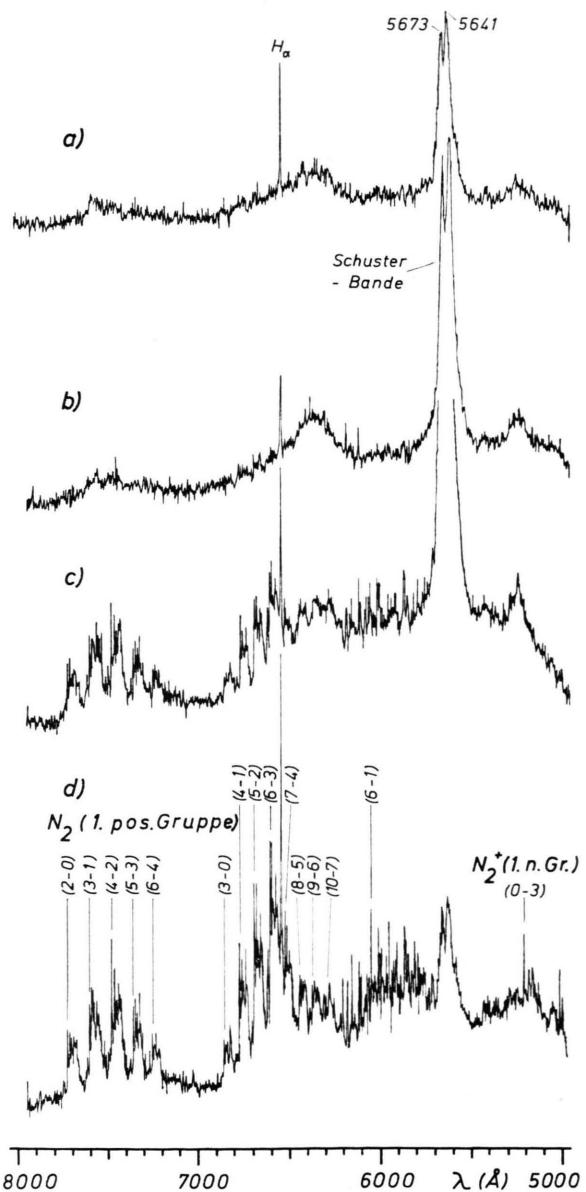


Abb. 3. Emission der Entladung in Hydrazin-Dampf im abgeschlossenen Entladungsrohr in Abhängigkeit von der Entladungsdauer (10,2 kV und 12 mA):

- a) 0–6 min von 5000 bis 8000 Å,
- b) 6–12 min von 8000 bis 5000 Å,
- c) 12–18 min von 5000 bis 8000 Å,
- d) 18–24 min von 8000 bis 5000 Å.

4. Diskussion der Spektren in NH_3 - und N_2H_4 -Entladungen

Zwischen 5000 und 8000 Å treten sowohl in NH_3 - wie auch in N_2H_4 -Entladungen neben der Schuster-Bande und der H_α -Linie die drei unbekannten Emissionen I, II und III auf, die bereits in leistungsschwä-

chen Entladungen in NH_3 erscheinen, in N_2H_4 -Entladungen im abgeschlossenen System erst nach einiger Zeit vorkommen und nach längerer 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: NH_3^* (Rotationsschwingungsbanden), N_2H_2^* , N_2H_3^* , N_2H_4^* . Die Emission II könnte evtl. mit der Rotationsschwingungsbande $5\nu_1$ von NH_3 bei 6450 \AA ⁹ identisch sein.

Das Verhalten der Intensitäten der H_α -Linie und der Schuster-Bande spricht für Hypothese (1 c)²:

Bei kleinen Leistungsdichten im NH_3 -Gas ist zwar $[\text{H}]$ niedrig, aber N_2H_3^* - und N_2H_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 N_2H_4^* -Bildung weitgehend aufgebraucht (Abbildung 1 a). Bei höherer Leistungsdichte nimmt $[\text{H}]$ schnell zu, jedoch die Zerstörung der N_2H_3^* - und N_2H_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 N_2H_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 N_2H_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^{10, 11}.

¹ A. SCHUSTER, Brit. Assoc. Report **76**, 38 [1872].

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

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

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

⁵ E. J. WILLEY, Trans. Faraday Soc. **39**, 234 [1943].

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

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

⁸ M. GEHRING, K. HOYERMAN, H. G. WAGNER u. J. WOLFRUM, Ber. Bunsenges. Physik. Chem. **73**, 956 [1969].

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

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

¹¹ 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 ⁷⁸Se 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^{1, 2} 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 $350 - 400^\circ\text{C}$ ^{3 a-c}. 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^{4, 5}. The microwave spectra of selenophene have been assigned previously⁶ 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.². (For a derivation of the Hamiltonian which starts from the Lagrange function see Ref.^{7, 8}. The perturbation treatment including higher order terms in the magnetic field strength is given in Appendix AI of Ref.⁵.) 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.