

Spektroskopische Bestimmung der Dissoziationsenergie von AlO aus Gleichgewichtsmessungen in Flammen

P. Frank * und L. Krauss

DFVLR-Institut für Reaktionskinetik, Stuttgart

(Z. Naturforsch. **29 a**, 742 – 749 [1974]; eingegangen am 31. Januar 1974)

Spectroscopic Determination of the Dissociation Energy of Aluminium Monoxide from Equilibria in Flames

Measurements of particle concentrations of Al and AlO are performed in premixed laminar H₂/O₂-flames with additives of organic aluminium compounds.

Using the oscillator strengths in electronic-vibronic transitions of AlO published by Michels¹, absolute number densities for different equilibria in the range 2750–2980 K are determined.

By means of second law and third law plots a dissociation energy for AlO of 5.06 ± 0.08 eV is achieved. This value is in agreement with recent results obtained from mass spectroscopic techniques by Hildenbrand².

Einleitung

In der Literatur werden für die Dissoziationsenergie D_0 (AlO) Werte beschrieben, welche in einem Bereich von etwa 4–6,2 eV streuen. Unter der Vielzahl von widersprüchlichen Angaben erscheinen nur wenige glaubhaft. Dissoziationswerte aus massenspektrometrischen Untersuchungen sind untereinander noch am meisten konsistent. Hier kann man mit einem mittleren Wert von 5,1 eV bei einer Fehlerbreite von $\pm 0,17$ eV rechnen^{2–5}.

Die weitaus unsichersten Ergebnisse für D_0 (AlO) liefern AlO-Konzentrationsbestimmungen in Gleichgewichtsflammen. So wurden 1956 von Gurvich und Weitz⁶ $5,8 \pm 0,13$ eV, 1971 von Newman und Page⁷ $6,22 \pm 0,35$ eV und 1972 durch Jensen und Jones⁸ $6,18 \pm 0,21$ eV ermittelt. Diese Meßwerte erscheinen viel zu hoch. Im Interesse einer objektiven Klärung ist es erforderlich, obige Angaben einer kritischen Nachprüfung zu unterziehen. Dazu soll untersucht werden, ob vollständiges thermodynamisches Gleichgewicht in Flammen erreicht werden kann, welche Genauigkeit hinsichtlich der Temperaturmessung notwendig ist und inwieweit die verwendeten Oszillatorenstärken zu einer Verfälschung der Ergebnisse beitragen können – die Größe der in der Literatur veröffentlichten Oszillatorenstärken ist wegen ihrer Abhängigkeit von der Dissoziations-

energie ebenfalls umstritten –, welche Nebenreaktionen bei der Behandlung des AlO-Gleichgewichtes zu Abweichungen führen können und schließlich, welche Bandenprofile im Zusammenhang mit der Spaltfunktion des Spektralgerätes zur exakten Interpretation von gemessenen Intensitätswerten herangezogen werden müssen. Dieser Punkt scheint bei der Absolutberechnung von Teilchenkonzentrationen am wenigsten beachtet worden zu sein.

In der folgenden Arbeit wird dies anhand neuer Untersuchungen an einem „shielded Meker type burner“ gezeigt; die erreichbaren Genauigkeiten werden unter Einbeziehung aller Fehlermöglichkeiten diskutiert.

Experimentelles

Brenner

Die Untersuchungen wurden mit vorgemischten laminaren Flammen bei Atmosphärendruck mittels eines „shielded Meker type burner“ ausgeführt. Dieser Brenner besteht aus einer zylindrischen inneren (experimentellen) Flamme, die über 49 konzentrisch angeordneten Bohrungen von 2 mm Länge und 0,3 mm Durchmesser brennt und zusätzlich aus einer koaxialen ringförmigen äußeren „Schild“-Flamme mit 128 Bohrungen. Die Brennerplatte ist wassergekühlt. Als Brenngas wird Wasserstoff und als Oxydant Sauerstoff verwendet. Durch Verdünnen

Sonderdruckanforderungen an Dr. P. Frank, DFVLR-Institut für Reaktionskinetik, D-7000 Stuttgart 80, Pfaffenwaldring 38–40.

* Auszug aus der von der Fakultät für Allgemeine Wissenschaften der Technischen Universität München genehmigte

ten Dissertation „Spektroskopische Messung der Besetzungstemperaturen und Teilchendichten von AlO in Gleichgewichtsflammen zur Bestimmung seiner Dissoziationsenergie“ des Dipl.Phys. Peter Frank, Tag der Promotion: 6. Dezember 1973.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

mit Argon kann die Temperatur der Flamme herabgesetzt werden. Die Emissionsmessungen zur Bestimmung von Teilchendichten und Temperaturen werden in Höhen von 5 bis 60 mm über der Brenneroberfläche, d. h. außerhalb der Reaktionszone, vorgenommen.

Das zur Bildung von AlO nötige Aluminium wurde durch thermische Zersetzung von Aluminiumtriäthyl, das in die Wasserstoffzufuhr der inneren Flamme geleitet wurde, in der Verbrennungszone gebildet.

Temperaturbestimmung in der Flamme

Die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten einer Reaktion erforderliche Kenntnis der Teilchendichten von Reaktanden und Reaktionsprodukt wird durch Intensitätsmessungen aus Atomlinien und Molekülbanden bezogen. Ist die Absolutintensität gemessen und die Übergangswahrscheinlichkeit bekannt, so kann bei Kenntnis der dem jeweiligen Freiheitsgrad (Elektronenanregung, Rotation und Schwingung) entsprechenden Temperatur und bei Gültigkeit einer Maxwell-Boltzmann-Verteilung die Teilchendichte berechnet werden.

Voraussetzung hierfür ist, daß zumindest lokales thermisches Gleichgewicht (LTG) herrscht. Eine Prüfung, ob LTG existiert, ist z. B. die Übereinstimmung von Rotations- und Schwingungstemperatur mit der Verteilungstemperatur der Translationsfreiheitsgrade, d. h. mit der Gasttemperatur^{9, 10}. Außerdem ist zu prüfen, ob die aus Atomlinien ermittelte Anregungstemperatur der Elektronenterme mit den vorgenannten Temperaturen übereinstimmt.

Messung der Anregungstemperatur

Aus dem Emissionsvermögen $E_\lambda(T)$ und dem Absorptionsvermögen $A_\lambda(T)$ einer Lichtquelle kann deren Temperatur T bestimmt werden^{11, 12}. Die geforderte Absorption muß dabei mindestens 1% betragen. Da $A_\lambda(T)$ einer H_2/O_2 -Flamme von Natur aus sehr klein ist, wird dieses durch Zusatz von Na vergrößert.

$E_\lambda(T)$ wird mit einem Strahlungsempfänger, der mit einem Normalstrahler geeicht wurde, gemessen. $A_\lambda(T)$ ergibt sich dann aus der Schwächung einer durch die Flamme hindurchgehenden Strahlung. Voraussetzung ist, daß die absorbierenden Gebiete der Flamme eine einheitliche Temperatur T besitzen. Deshalb wird nur der innere Teil der Flamme mit Na angefärbt. Eine kontinuierliche Strahlungsquelle (z. B. die geeichte Wolframbandlampe) mit der schwarzen Temperatur T_s wird in den angefärbten Teil der Flamme abgebildet, die wiederum auf den

Eingangsspalt eines Monochromators (SPEX 0,2 m) fokussiert wird. Nach Kirchhoff ist

$$E_\lambda(T) = A_\lambda(T) \cdot B_\lambda(T) . \quad (1)$$

Die auf diese Weise gemessenen Temperaturen und die unter adiabatischen Bedingungen berechneten Temperaturen sind in Abb. 1 über dem Mischungs-

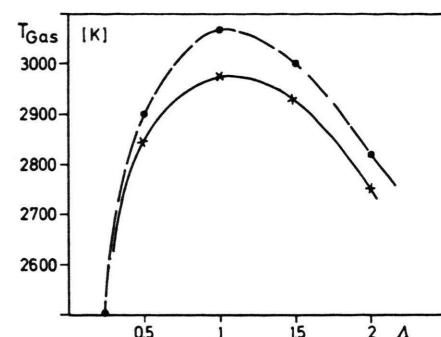


Abb. 1. H_2/O_2 -Flamme; —— berechnete Temperaturen, —— gemessene Temperaturen (Flammenhöhe = 10 mm).

verhältnis aufgetragen. Die gemessenen Temperaturen liegen um etwa $50 - 90^\circ$ unter den berechneten. Wesentliche Abweichungen vom Gleichgewicht sind daher kaum vorhanden. Deshalb wird im folgenden die Anregungstemperatur als „Gasttemperatur“ bezeichnet.

Messung der Besetzungstemperaturen

Die Rotationstemperaturen wurden unter Verwendung eines 1-m-Gitterspektrographen in V. Ordnung an Rotationslinien der 0-0- und der 1-0-Schwingungsbanden des blaugrünen AlO-Systems aus P-Linien bestimmt. Für die Intensität eines Rotations-Schwingungsübergangs gilt:

$$I_{v'J'v''J''} \sim \frac{1}{\lambda^4} N' S_{J'J''} \exp \{ -E_{v'J'}/k T_{\text{Rot}} \} . \quad (2)$$

Trägt man für die relativen Intensitäten der Rotationslinien eines Schwingungsübergangs $\log (I \cdot \lambda^4 / S_{J'J''})$ gegen die Energie $E_{v'J'} (\text{cm}^{-1})$ auf, so ergibt sich eine Gerade mit der Steigung proportional $1/T_{\text{Rot}}$.

Damit ist für Gl. (2), falls Boltzmann-Verteilung vorliegt, eine Temperatur definiert.

Ähnlich gilt für die Intensität eines Schwingungsübergangs:

$$I_{v'v''} \sim \frac{1}{\lambda^4} N' p_{v'v''} \exp \{ -E_{v'}/k T_{\text{vib}} \} . \quad (3)$$

Auch hier kann durch Auftragen von $\log(I_{v'v''}\lambda^4/p_{v'v''})$ gegen $E_{v'}$ eine Temperatur definiert werden, sofern wieder Boltzmann-Verteilung vorliegt.

Schwingungstemperaturen wurden aus Intensitäten der Übergänge $v' - v'' = 0, +1, -1$ des gleichen Systems ermittelt ($p_{v'v''}$ -Werte aus Tyte und Hébert¹³). Die in Abb. 2 aufgetragenen Besetzungs-

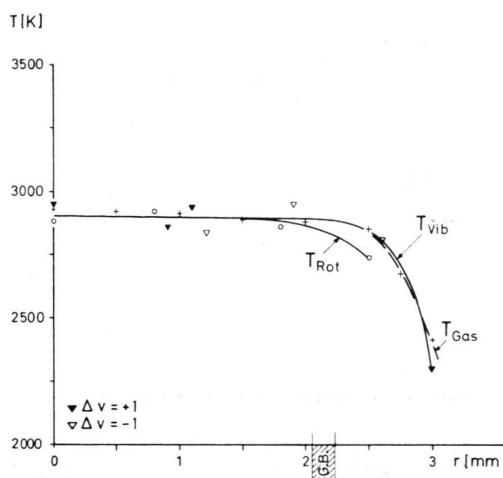


Abb. 2. Radialer Temperaturverlauf in abgeschirmten H_2/O_2 -Flammen ($\lambda = 1$, Flammenhöhe = 10 mm), (G.B. = Grenzbereich zwischen innerer und äußerer Flamme).

temperaturen von Rotation und Schwingung weisen im Zentrum der Flamme auf völlige Übereinstimmung hin, d. h. die Kriterien für thermodynamisches Gleichgewicht sind erfüllt.

Bestimmung der Teilchendichten

Die Bestimmung der Teilchendichte des AlO erfolgte aus der Messung der Intensität von Schwingungsbanden. Aufgrund der schwachen Intensität der AlO-Banden mußte ein Monochromator hoher Lichtstärke und kleiner reziproker Dispersion verwendet werden. Die Rotationslinien sind dann nicht mehr aufgelöst. Es wird nun für eine bekannte Temperatur und vorgegebene Dispersion des Monochromators ein synthetisches Bandenprofil konstruiert¹⁴ und die Teilchendichte durch Vergleich mit dem gemessenen Profil ermittelt. Bei dieser Methode entfallen zwei mögliche Fehlerquellen, die zu beträchtlichen Abweichungen¹⁵ führen können:

- die Annahme, daß das emittierende Gas optisch dünn ist,
- die Extrapolation von Bandenprofilen auf überlappende nachfolgende Banden¹⁵⁻¹⁷.

Die im Anhang skizzierte theoretische Basis stammt von Churchill und Meyerot¹⁸, die Methode wurde von Nicholls et al.¹⁹ angewendet, um Bandenstärken des BeO zu bestimmen.

Die Konzentration der Al-Atome wurde aus über die Wellenlänge integrierten Intensitäten der Linien AlI 3961 und 3944 Å berechnet.

Für die drei im folgenden Kapitel betrachteten möglichen Bildungsreaktionen des AlO aus Al ist natürlich auch die Kenntnis der beteiligten Komponenten O, H, O_2 und OH nötig. Diese sind relativ zur Al-Komponente im Überschuß vorhanden, so daß ihre Berechnung mit Hilfe eines Computerprogramms erfolgen kann.

Bildungsprozesse für AlO

Quantitative chemische Bestimmung der Aluminiumkomponente ergab, daß die Konzentration des Teilchenstroms, der an der Brenneroberfläche in den Flammenraum eintreten kann – ohne Berücksichtigung etwaiger restlicher Diffusionsverluste –, maximal $2,5 \cdot 10^{14} \text{ Al-Atome/cm}^3$ beträgt. Mit den geschilderten spektroskopischen Methoden wurden aber Teilchendichten von nur 10^{13} cm^{-3} für AlO und $6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ für Al gemessen. Der Unterschied von mehr als einer Größenordnung kann nicht auf Diffusionsverluste in der abgeschirmten Flamme zurückgeführt werden, denn im Gegensatz zur Aluminiumbestimmung lieferte die spektroskopische Messung der Teilchendichte von Natrium und die argentometrische Cl-Bestimmung nach Mohr²⁰ von in die Flamme eingebrachtem NaCl Werte, die viel geringere Unterschiede (Faktor 2–3) aufwiesen. Deshalb scheinen die obigen Messungen die von mehreren Autoren^{7,8} an ähnlichen Flammen gemachten Beobachtungen zu bestätigen, daß Al und AlO nicht die Hauptkonstituenten des Al-Systems sind. Mit dem Rechenprogramm wurden für eine stöchiometrische H_2/O_2 -Flamme mit geringem Aluminiumzusatz die relativen Teilchendichten verschiedener Al-Verbindungen im Gleichgewicht mit thermodynamischen Daten aus den Janaf Tables²¹ berechnet (Tabelle 1).

Es zeigt sich, daß AlO_2H , AlO_2 und AlOH in gleicher oder höherer Größenordnung erscheinen wie AlO. Bei 3000 K ist die Summe ihrer Konzentrationen das 27fache der AlO-Konzentration. Dieser Faktor korrespondiert gut mit dem oben genannten Verhältnis zwischen den Konzentrationen aller Al-Verbindungen und der gemessenen AlO-Konzentra-

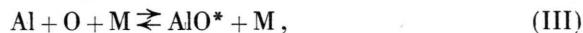
Tab. 1. Relative Teilchendichten von Al-Verbindungen in stöchiometrischen H_2/O_2 -Flammen mit einem Aluminiumanteil von $\gamma = 3 \cdot 10^{-5}$ (γ = Molenbruch).

T[K]	Al	AlO	AlH	AlOH	AlO ₂	AlO ₂ H	Al ₂ O ₃	$\frac{\sum N_i(\text{Al})}{i} / N(\text{AlO})$
3200	0,013	0,067	$3 \cdot 10^{-4}$	0,052	0,092	0,46	$< 2 \cdot 10^{-4}$	0
3000	0,004	0,030	$8 \cdot 10^{-5}$	0,042	0,073	0,66	$< 2 \cdot 10^{-4}$	27
2600	$2 \cdot 10^{-4}$	0,004	$3 \cdot 10^{-6}$	0,018	0,029	1	$< 2 \cdot 10^{-4}$	300
2300	$2 \cdot 10^{-6}$	10^{-4}	$3 \cdot 10^{-8}$	0,002	0,003	0,29	0,46	7540

tion. Diese Rechnung zeigt auch, daß das von Newmann und Page⁷ postulierte HALO als dominierende Al-Verbindung in wesentlich geringerer Gleichgewichtskonzentration vorliegen sollte als andere Al-Verbindungen, wie z. B. AlO₂H, AlO₂ und AlOH.

Die relativen Konzentrationen von Al₂O, Al₂O₃ und HALO sind kleiner als 10^{-4} .

Für die Bildung von AlO aus freien Al-Atomen können mehrere mögliche Prozesse aufgeführt werden, wie z. B.:



Reaktion (II) ist praktisch thermoneutral ($\Delta H = 0$)²². Von den Reaktionen (III) und (IV) könnte (III) genügend Energie liefern, um sowohl den $B^2\Sigma$ -Term^a ($B^2\Sigma \rightarrow X^2\Sigma$ = blaugrüne Banden) als auch den $C^2\Pi$ -Term^a ($C^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma$ = ultraviolette Banden) anzuregen. Da in Flammen höherer Temperatur UV- und blaugrüne AlO-Banden gleichzeitig auftreten, Reaktion (IV) aber nur zur Anregung der grünen Banden führen kann, scheint Reaktion (III) die dominierende^{22, 23} zu sein. Für Temperaturen über 2300 K sind die Abweichungen der Radikal-Konzentrationen von den Gleichgewichtswerten so gering, daß Prozesse wie Reaktion (I) u. ä. ununterscheidbar werden von der „Elementarreaktion“ (III).

Bestimmung der Dissoziationsenergie

Zunächst werden die Gleichgewichtskonstanten K_p aus den gemessenen bzw. berechneten Teilchendichten bestimmt:

I. „Second law“-Methode

Hierbei ergibt sich die Dissoziationsenergie graphisch aus der Van't Hoffschen Gleichung. Im Falle

^a neue Nomenklatur.

der Reaktion (III) ist ΔH_0 die Dissoziationsenergie, die aus der Steigung der Geraden $\ln K_p$ gegen $1/T$ aufgetragen, ermittelt wird:

$$\Delta H_0 = -R d(\ln K_p)/d(1/T). \quad (4)$$

Bei dieser Methode genügt es, relative Teilchendichten (rel. Gleichgewichtskonstante) zu bestimmen; die Messung muß aber bei mehreren Temperaturen ausgeführt werden.

II. „Third law“-Methode

Integriert man Gl. (4) und bestimmt die Integrationskonstante, so erhält man:

$$\Delta H_0 = T(S - R \ln K_p). \quad (5)$$

Mit Hilfe dieser Methode kann D_0 bei einer Temperatur bestimmt werden, hier muß aber der Absolutwert von K_p und die Entropiedifferenz ΔS bekannt sein. Die Größen ΔS wurden über die Zustandssummen²⁴ aus spektroskopischen Daten berechnet. ΔS ist eine sehr schwache Funktion der Temperatur in dem hier interessierenden Bereich. Eine Ungenauigkeit von $\pm 50\%$ bei der Bestimmung von $K_n(\text{III}) = N(\text{Al}) \cdot N(\text{O}) / N(\text{AlO})$ ergibt für die nach Gl. (5) berechnete Dissoziationsenergie einen Fehler von $-2,0\%$ bzw. $+3,5\%$.

Die Dissoziationsenergie wurde sowohl graphisch aus der Steigung der Geraden nach „second law“ und „third law“ ermittelt als auch rechnerisch nach Gl. (5). Es zeigt sich, daß die Streuung der graphisch erhaltenen Werte wesentlich größer ist (6,3%) als bei den rechnerisch bestimmten (1,5%), auch liegt die Dissoziationsenergie um rd. 5 kcal/mol höher.

Alle Messungen stützen sich auf die in Tab. 2 aufgeführten experimentellen Temperaturwerte. Spalte n enthält die Zahl der unabhängigen Messungen bei den entsprechenden Temperaturen.

In den letzten beiden Spalten sind die unter Zugrundelegung von Reaktion (I) und (II) ermittelten Dissoziationsenergien von AlO eingetragen. Ihre

Tab. 2. Bestimmung der Dissoziationsenergie nach Gl. (5) unter Zugrundelegung der Reaktionen (I), (II) und (III).

T_{exp} K	Fl. H. mm	Ar (H ₂ /O ₂) stöch	n	$D_0 + (\text{III})$	$D_0 + 1(\text{II})$ kcal / mol	$D_0 + 2(\text{I})$
2975	10	0	5	118,73	119,95	116,82
2950	5	0	4	117,10	118,99	116,31
2940	20	0	3	115,47	116,81	114,05
2925	10	0,11	2	115,57	116,97	114,18
2875	40	0	2	116,78	118,29	115,32
2755	10	0,67	4	116,37	118,51	115,99
Mittelwert:				116,67 (5,06 eV)	118,24 (5,13 eV)	115,44 (5,01 eV)
Mittlere Dissoziationsenergie: Rel. Standardabweichung $\Delta v(n)$:				$\pm 1,5\%$	$\pm 1,5\%$	$\pm 1,6\%$

⁺ mit (AlO) nach Michels¹. ⁺¹ mit $D_0(\text{O}_2) = 118 \text{ kcal/mol}$ ²⁵. ⁺² mit $D_0(\text{OH}) = 101 \pm 0.2 \text{ kcal/mol}$ ²⁶.

Werte liegen innerhalb der Fehlergrenzen der Dissoziationsenergie D_0 (III), die aus der Reaktion (III) bestimmt wurde. Die gute Übereinstimmung dieser aus drei verschiedenen Reaktionen ermittelten Werte der Dissoziationsenergie von AlO darf als Beweis für die realistische Berechnung der Konzentrationen von O, O₂, H, OH in der Flamme angesehen werden.

Diskussion der Ergebnisse

Einfluß der Oszillatorenstärken

Da für alle nach der größere Genauigkeit gewährleistenden „third law“-Methode ermittelten Ergebnisse die Absolutwerte der K_p und damit auch des Verhältnisses $N(\text{Al})/N(\text{AlO})$ bekannt sein müssen, ist eine genaue Kenntnis der Oszillatorenstärken erforderlich. Die Werte für die Al-Atomlinien sind hinreichend genau bestimmt und bedürfen keiner Diskussion.

Hingegen ist der Wert für $f(\text{AlO})$ keineswegs eindeutig. Im folgenden wird deshalb eine kurze Diskussion der zur Zeit bekannten Werte der Oszillatorenstärken und eine Begründung für die Wahl des in dieser Arbeit verwendeten Wertes gegeben.

Nach²⁷ ist $f_{\text{el}} = f_{v'v''}/q_{v'v''}$. Aufgrund getroffener Vereinfachungen (Born-Oppenheimeres Separationsprinzip u. ä.) ist diese Beziehung nur approximativ und meist nur innerhalb einer Sequenz $v' - v'' = \text{const}$ hinreichend gültig. Zur Verfügung stehende Publikationen^{1, 28-30} enthalten Schwingungsoszillatorenstärken, die sich um bis zu einer

Größenordnung unterscheiden. Als Kriterium zur Auswahl wurde hier folgendermaßen verfahren:

In der vorliegenden Arbeit werden zur Teilchendichtebestimmung ausschließlich Intensitäten der $\Delta v = 0$ -Sequenz mit den drei zugänglichen Schwingungsübergängen verwendet. Da deren Franck-Condon-Faktoren hinreichend gut bekannt sind und zwischen den von verschiedenen Autoren angegebenen Werten keine wesentlichen Unterschiede zu finden sind^{1, 31, 32}, wurde mit $q_{v'v''}$ -Werten von Nicholls³² geprüft, wie genau die Bedingung

$$f_{\text{el}} = f_{00}/q_{00} = f_{11}/q_{11} = f_{22}/q_{22} \quad (6)$$

für die zur Verfügung stehenden f -Werte erfüllt war*.

Der Vergleich zeigt, daß die von Michels¹ angegebenen f -Werte die Bedingung (6) am besten erfüllen. Diese wurden deshalb auch zur Berechnung von D_0 herangezogen. Da eine sichere Entscheidung bezüglich dieser unterschiedlichen Oszillatorenstärken jedoch hier nicht möglich ist, wird aus Gründen der Objektivität die Dissoziationsenergie in Abhängigkeit von der elektronischen Oszillatorenstärke, berechnet aus f_{00}/q_{00} , angegeben. Dieser Sachverhalt ist in Abb. 3, Gerade B, dargestellt und umfaßt einen Bereich von 4,9 – 5,45 eV. Vergleicht man mit der Dissoziationsenergie, die nach der auf relativen Intensitäten basierenden, allerdings weniger genauen „second law“-Methode, welche nicht die Kenntnis der elektronischen Oszillatorenstärke benötigt, graphisch ermittelt wurde, so ergibt sich im Rahmen

* Eine kürzlich von Yoshimine et al.³³ publizierte Arbeit gibt f -Werte an, die gegenüber denen von Michels¹ und Broida²⁸ um den Faktor 4–6 höher liegen; die unzurei-

chende Genauigkeit in der Berechnung des $B^2\Sigma$ -Zustandes läßt diese Angaben allerdings als nicht sehr geeignet erscheinen.

dieser Arbeit ein möglicher Bereich von 4,9–5,5 eV mit dem wahrscheinlichsten Wert bei rd. 5,1 eV.

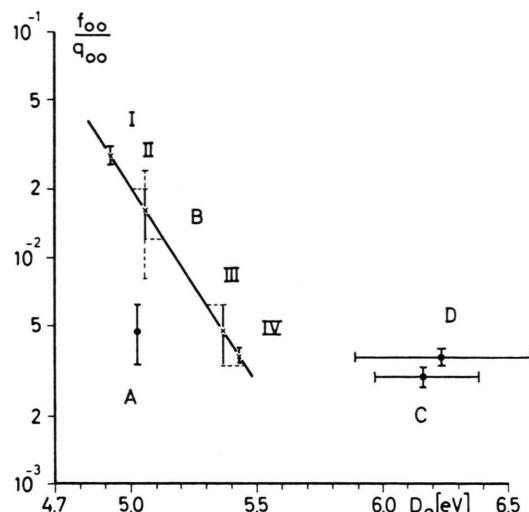


Abb. 3. Abhängigkeit der Dissoziationsenergie D_0 (AlO) von der Oszillatorenstärke des O,O-Übergangs. Ermittelt nach:

A: Main³⁴; B: eigenen Messungen mit f_{00} -Werten von Jensen u. Jones⁸; C: Jensen u. Jones⁸; D: Newman u. Page⁷.
 I: Broida et al.²⁸, II: Michels¹, III: Main u. Hooker²⁹, IV: Vanpee et al.³⁰.

In Abb. 3 sind außerdem noch die aus Publikationen bekannten Werte der Dissoziationsenergie, die aufgrund spektroskopischer Methoden in Flammen bei Kenntnis der Oszillatorenstärke bestimmt wurden, eingetragen (C, D)^{7,8}. Punkt A repräsentiert einen Wert der Oszillatorenstärke, der bei vorgegebener D_0 ²¹ aus Stoßwellen-Absorptionsmessungen³⁴ ermittelt wurde.

Vergleich der D_0 (AlO)-Werte mit anderen Autoren

Die hohen Werte der Dissoziationsenergie nach Jensen und Jones⁸ und Newman und Page⁷ resultieren teilweise aus der Verwendung des recht kleinen f -Wertes nach Vanpee et al.³⁰. Aus Abb. 3 ist zu ersehen, daß die Ersetzung dieses f -Wertes durch den nach Michels¹ oder Broida et al.²⁸ allein schon eine Erniedrigung der Dissoziationsenergie um rund 0,5 eV bewirkt.

Eine weitere mögliche Ungenauigkeit kann durch das für die Emission der Schwingungsbanden gewählte Meß- und Auswerteverfahren entstehen. In⁷ wurden die Schwingungsübergänge der $\Delta v = 0$ -Sequenz zur Messung herangezogen; es wurden dort aber nur Peakintensitäten verwendet, ebenso in⁸, wo nur die Intensität des O/O-Übergangs gemessen

wurde. Ein Vergleich unserer Meßwerte zeigt, daß die aus Peakintensitäten (second law) I_{Al}^P/I_{AlO}^P ermittelte Dissoziationsenergie um rd. 0,4 eV über dem Wert liegt, der mit Hilfe des „überlappenden Linien“-Modells ermittelt wurde. Aus der Tab. 1 ist ersichtlich, daß zwischen den Temperaturbereichen der vorliegenden Messungen (2750–3000 K) und den der oben genannten Autoren (2300–2700 K) bezüglich der Zusammensetzung an Al-Verbindungen keine wesentlichen Unterschiede bestehen. Hieraus dürften keine entscheidenden Fehlermöglichkeiten resultieren.

Der von Weitz und Gurvich⁶ angegebene Wert von 5,8 eV erscheint problematisch, da unter Zugrundeziehung von Reaktion (III) nur der Partialdruck der Aluminiumatome spektroskopisch bestimmt wurde. Der Partialdruck des AlO wurde dort als Differenz aus dem abgeschätzten Gesamtdruck aller Aluminiumverbindungen in der Flamme und dem Partialdruck des (gemessenen) atomaren Aluminiums bestimmt. Als wahrscheinlichste Al-Verbindung in Flammen betrachteten die Autoren neben AlO noch Al_2O , Al_2O_3 und AlH . Die Partialdrücke für die 3 letztgenannten Verbindungen wurden mit Hilfe von der Literatur entnommenen Werte für die Gleichgewichtskonstanten und berechneten H- und O-Konzentrationen sowie der gemessenen Al-Konzentrationen ermittelt. Die relativen Teilchendichten der in der vorliegenden Arbeit berechneten Al-Verbindung in Tab. 1 zeigen, daß bei den Flammentemperaturen dieser Autoren von rd. 3200 K die Konzentrationen von AlH , Al_2O und Al_2O_3 jeweils weniger als 1% der AlO-Konzentration betragen, während Verbindungen wie $AlOH$, AlO_2 und AlO_2H um bis zu einer Größenordnung höhere Konzentrationen als das AlO aufweisen. Diese, für eine H_2/O_2 -Flamme gerechneten Verhältnisse dürften ebenso für eine Azetylen-Sauerstoff-Flamme gelten, da O, H, OH etc. bezüglich aller Al-Verbindungen im Überschuß vorhanden sind. Aus dieser Überlegung könnte $p(AlO)$ und damit der Wert von D_0 umstritten sein, da für die Berechnung von $p(AlO)$ keinesfalls die dominierenden Al-Verbindungen herangezogen wurden.

Anhang

Die Intensität, die von einer Quelle einheitlicher Temperatur in einer Richtung senkrecht zur Oberfläche der Quelle ausgesandt wird, ist

$$I_{em}(\lambda, T) = B_\lambda(T) [1 - \exp \{-\chi(\lambda, T)l\}] . \quad (7)$$

Der Absorptionskoeffizient ergibt sich durch Aufsummieren der Beiträge aller Rotationslinien

$$\alpha(\lambda, T) = \sum_{v' v''} \sum_{K' K''} \alpha^0(v' K', v'' K'') b(|\lambda - \lambda^0_{v' K' v'' K''}|) \quad (8)$$

Für das Profil der Rotationslinien wurde das klassische Voigt-Profil angenommen, da die Linien in Flammen bei Atmosphärendruck neben der Doppler- auch noch Fremddruckverbreiterung (Lorentz-Verbreiterung) aufweisen.

Der Ausdruck

$$b(|\lambda - \lambda^0|) = \frac{(\lambda^0)^2}{\Delta \lambda_D} \frac{2 \sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} R(a, \lambda) \quad (9)$$

stellt den Linienformfaktor dar. Der integrierte Absorptionskoeffizient einer Rotationslinie

$$\alpha^0(v' K', v'' K'') = (8 \pi^3 / 3 \hbar c) N_{v'' K''} |R_{v' K', v'' K''}|^2 (1 / \lambda^0_{v' K', v'' K''}) \quad (10)$$

ist im wesentlichen abhängig von der Besetzungszahl des unteren (") Rotationsniveaus

$$N_{v'' K''} = (N_{\text{tot}} / Q_{\text{int}}) \exp \{ - (E_{v''} + E_{K''}) / kT \} \quad (11)$$

und dem Matrixelement des Übergangs

$$|R_{v' K' v'' K''}|^2 = |R_{\text{e}}(\bar{r}_{v' v''})|^2 \cdot p_{v' v''} \cdot S_{K' K''} \quad (12)$$

mit

$$|R_{\text{e}}(\bar{r}_{v' v''})| = (3 \hbar e^2 / 8 \pi^2 m c) \lambda_{v' v''} f_{v' v''} / p_{v' v''}. \quad (12 \text{ a})$$

Gln. (9) – (12) in Gl. (8) eingesetzt, liefert für den Absorptionskoeffizienten bei der Wellenlänge λ :

$$\begin{aligned} \alpha(\lambda, T) = & 2 a_0 \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} f_{\text{el}} \frac{N_{\text{tot}}}{Q_{\text{int}}} \sum_{v' v''} \sum_{K' K''} \\ & \cdot \exp \{ - E_{v''} / kT \} q_{v' v''} \\ & \cdot S_{K' K''} \lambda^0_{v' K', v'' K''} \frac{a}{\Delta \lambda_D} \\ & \cdot R(a, \lambda_{v' K', v'' K''}) \exp \{ - E_{K''} / kT \}. \end{aligned} \quad (13)$$

Um die experimentell beobachtete Intensität $I_{\text{obs}}(\lambda, T)$ am Austrittsspalt des Spektrographen zu erhalten, muß $I_{\text{em}}(\lambda, T)$ noch mit der Spaltfunktion $g^*(|\lambda - \lambda'|)$ gefaltet und die spektrale Empfindlichkeit $D(\lambda)$ des Detektors berücksichtigt werden.

$$I_{\text{obs}}(\lambda, T) = \int_{\text{Spalt}} D(\lambda') I_{\text{em}}(\lambda', T) g^*(|\lambda - \lambda'|) d\lambda'. \quad (14)$$

Die Spaltfunktion war wegen der unterschiedlichen Eingangs- und Ausgangsspaltbreite des Monochromators eine Trapezfunktion mit einer effektiven Bandbreite von $\Delta \lambda_{\text{eff}} = 16 \text{ cm}^{-1}$.

Abbildung 4 zeigt den nach Gl. (14) mit Gln. (7), (13) berechneten spektralen Verlauf der Emission der $\Delta v = 0$ -Sequenz im Vergleich mit dem am Monochromator gemessenen Spektrum.

Für die Messung von N_{tot} wurde die intensivste $\Delta v = 0$ -Sequenz verwendet. Rechnung und Experiment zeigten, daß die Überlappung durch andere Sequenzen ($\Delta v = \pm 1$) vernachlässigbar war.

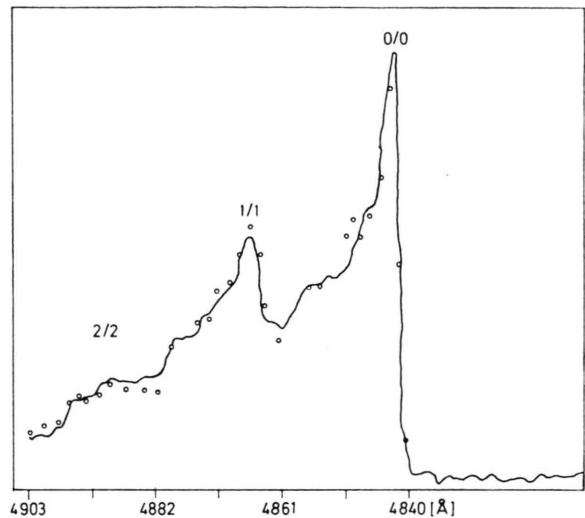


Abb. 4. Spektrale Intensitätsverteilung der nichtaufgelösten Schwingungsbanden der $\Delta v = 0$ -Sequenz.
○○○ berechneter Verlauf; —— gemessener Verlauf.

Symbole

D_0	Dissoziationsenergie
K_p	Gleichgewichtskonstante
ΔH_0	Bildungsenthalpie
S	Entropie
R	Gaskonstante
A	$\frac{H_2 : O_2}{[H_2 : O_2]}_{\text{stöch}}$
$E_{\lambda}(T)$	Emissionsvermögen
$A_{\lambda}(T)$	Absorptionsvermögen
$B_{\lambda}(T)$	Plancksche Funktion
$\lambda^0_{v' K' v'' K''}$	Wellenlänge des Intensitätsmaximums der $v' K' \rightarrow v'' K''$ -Rotationslinie
α^0	über die gesamte Linie integrierter Absorptionskoeffizient
$\alpha(\lambda, T)$	Absorptionskoeffizient
l	Schichtdicke der Quelle
N'	Teilchendichte im oberen Elektronenzustand
N_{tot}	Moleküldichte
$Q_{\text{e}} Q_{\text{v}} Q_{\text{R}}$	$Q_{\text{e}} Q_{\text{v}} Q_{\text{R}} = \text{innere Zustandsumme}$
T_{Rot}	Rotationstemperatur
T_{vib}	Schwingungstemperatur
$E_{v'}$	Schwingungsenergie im angeregten Elektronenzustand
$E_{v' J'}$	Anregungsenergie des Rotations-Schwingungs-Übergangs im oberen Elektronenzustand

$ R_e $	el. Übergangsmoment
$S_J' J''$	Linienstärke
$p_{v'} v''$	Bandenstärke
$q_{v'} v''$	Franck-Condon-Faktor
f_{el}	elektronische Oszillatorkröße
$f_{el} q_{v'} v'' = f_{v'} v''$	Oszillatorkröße des Schwingungs-Übergangs
$R(a, \lambda) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{a^2 + (x-y)^2}$	Voigtsche Verteilungsfunktion
$a = \sqrt{\ln 2} (\Delta \lambda_C / \Delta \lambda_D)$	Profilparameter
$x = (\lambda^0 - \lambda) (\sqrt{\ln 2} / \Delta \lambda_D)$	Doppler Variable
a_0	Bohrscher Radius

- ¹ H. H. Michels, J. Chem. Phys. **56**, 665 [1972].
- ² D. L. Hildenbrand, Chem. Phys. Letters **20**, 127 [1973].
- ³ G. DeMaria, J. Drowart u. M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **30**, 318 [1959].
- ⁴ J. Drowart, G. DeMaria, R. P. Burns u. M. G. Inghram, J. Chem. Phys. **32**, 1366 [1960].
- ⁵ R. P. Burns, J. Chem. Phys. **44**, 3307 [1966].
- ⁶ J. V. Weitz u. L. V. Gurvich, Dokl. Akad. Nauk. UdSSR **108**, 659 [1956].
- ⁷ R. N. Newman u. F. M. Page, Comb. Flame **17**, 149 [1971].
- ⁸ D. E. Jensen u. G. A. Jones, Trans. Faraday Soc. **68**, 259 [1972].
- ⁹ R. Rompe u. Steenbeck, Ergebnisse der Plasmaphysik und der Gaselektronik, Bd. 1, Akademie-Verlag, Berlin 1967.
- ¹⁰ H. Krempl, Z. Phys. **167**, 302 [1962].
- ¹¹ W. Snelleman, Comb. Flame **11**, 453 [1967].
- ¹² W. Snelleman u. J. A. Smit, Coll. Spectrosc. Int. VI, Amsterdam [1956].
- ¹³ D. C. Tyte u. G. R. Hébert, Proc. Phys. Soc. London **84**, 830 [1964].
- ¹⁴ C. Linton u. R. W. Nicholls, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **9**, 1 [1969].
- ¹⁵ S. S. Penner, Quantitative Molecular Spectroscopy and Gas Emissivities, Addison-Wesley Publ. Co. Reading [1959].
- ¹⁶ J. C. Keck, J. C. Camm, B. Kivel u. T. Wentink, Jr., Ann. Phys. **7**, 1 [1959].
- ¹⁷ R. W. Patch u. W. C. Shackleford, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **2**, 263 [1962].
- ¹⁸ D. R. Churchill u. R. E. Meyerot, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **5**, 69 [1965].

i	Laufzahl für einzelne Aluminiumkomponenten
γ	Molenbruch

Unser Dank gilt Herrn Professor Dr. H. Krempl, TU München, für die Förderung dieser Arbeit sowie der Deutschen Forschungsgemeinschaft für finanzielle Hilfe.

Unsere Kollegen Herr Dr. Th. Just, Dr. M. Mailänder, Dr. H. Meinel und Dr. W. Stricker haben uns mit zahlreichen Diskussionen bereitwillig unterstützt. Ihnen sei vielmals gedankt.

- ¹⁹ G. W. F. Drake, D. C. Tyte u. R. W. Nicholls, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **7**, 639 [1967].
- ²⁰ G. G. Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, Verlag S. Hirzel, Stuttgart 1967, S. 325.
- ²¹ D. R. Stull u. H. Prophet, JANAF Thermochemical Table [1971].
- ²² M. Vanpee u. T. F. Seamans, XI. Symp. on Combustion, Univ. of California, Berkeley 1966.
- ²³ M. Vanpee, E. C. Hinck u. T. F. Seamans, Comb. Flame **9**, 393 [1965].
- ²⁴ L. Krauss, Z. Naturforsch. **25 a**, 724 [1970].
- ²⁵ G. Herzberg, Molecular Spectra and Molecular Structure, I. Spectra of Diatomic Molecules. Van Nostrand Co., New York 1953.
- ²⁶ R. Mavrodineanu u. H. Boiteux, Flame Spectroscopy. Wiley & Son, New York 1965.
- ²⁷ V. H. Reis, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **5**, 585 [1965].
- ²⁸ S. E. Johnson, G. Capelle u. H. P. Broida, J. Chem. Phys. **56**, 663 [1972].
- ²⁹ R. P. Main u. W. S. Hooker, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. (in Vorbereitung).
- ³⁰ M. Vanpee, W. R. Kineyko u. R. Caruso, Comb. Flame **14**, 381 [1970].
- ³¹ A. Sharma, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf. **7**, 289 [1967].
- ³² R. W. Nicholls, J. Res. NBS **66 A**, 227 [1962].
- ³³ M. Yoshimine, A. D. McLean u. B. Liu, J. Chem. Phys. **28**, 4412 [1973].
- ³⁴ R. P. Main, persönliche Mitteilung.