Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 21 (1948)

Heft: VI

Artikel: Gesetzmässigkeiten bei der temperaturbedingten Änderung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums

Autor: Herczog, A. / Wieland, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111920

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 12.07.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Gesetzmässigkeiten bei der temperaturbedingten Änderung eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums

von **A. Herczog** und **K. Wieland.**

(6. IX. 1948.)

Summary. The continous absorption curves of HgJ_2-vapour ($\lambda\lambda$ 3800—2500 ÅE) were quantitatively measured from 150° to 1100° C. All the absorption curves obtained at the different temperatures intersected in a small region about a definite point. It was further seen that the wawelength displacement of the extinction coefficient is an almost linear function of the temperature. The same regularities were also shown by several other substances (CdJ_2, Br_2 and Cl_2). The explanation for these phenomena was better elucidated with the aid of Cl_2-extinction values calculated by Gibson, Rice and Bayliss. The linear relationship between wawelength displacement and temperature is of practical value because it enables one to evaluate graphically the absorption curve of a substance beyond the temperature region in which measurements were taken.

Die vorliegende experimentelle Studie bezweckt, die Temperaturabhängigkeit des Extinktionskoeffizienten bei einem anorganischen Dampf, der ein einfaches *kontinuierliches* Absorptionsspektrum besitzt, in einem möglichst grossen Temperaturintervall zu ermitteln. Von den wenigen ähnlichen Untersuchungen anderer Autoren[1]) verdienen vor allem die von Gibson und Bayliss[2]) an Chlor (Cl_2) durchgeführten Absorptionsmessungen, die sich über ein grosses Temperaturintervall (18—765° C) erstrecken und auf die wir noch zurückkommen werden, besonderes Interesse.

Die Kenntnis der Temperaturabhängigkeit einer Absorptionskurve gestattet, durch Messung der Extinktionswerte die Konzentration einer Molekülart bei irgendeiner vorgegebenen Temperatur, etwa in einem thermischen Gleichgewicht, zu ermitteln. Wir haben in einer früheren Arbeit über die thermische Dissoziation von Cadmiumjodid[3]) versucht, den im Gleichgewicht vorhandenen Anteil an dreiatomigem CdJ_2-Dampf im Temperaturbereich 900 bis 1200° C auf absorptionsspektrographischem Wege zu ermitteln. Dabei mussten wir die nicht bekannte, temperaturbedingte Änderung des Extinktionskoeffizienten dieses Moleküls mit Hilfe eines graphischen Näherungsverfahrens berücksichtigen.

Um nähere Aufklärung über eine damals beobachtete Regelmässigkeit der temperaturbedingten Verschiebung des Absorptionsspektrums von CdJ_2 zu erhalten, soll in der vorliegenden Arbeit

die Temperaturabhängigkeit eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums bei einer ähnlichen Substanz untersucht werden, deren Dissoziationsverhältnisse aus thermischen Daten hinreichend genau bekannt sind. Dies trifft für Quecksilberjodid (HgJ_2)-Dampf zu, dessen thermisches Gleichgewicht auf Grund der Druckmessungen von BRAUNE und KNOKE[4]) bis zu 1200° C als zuverlässig bekannt vorausgesetzt werden darf. Das Ergebnis der Messungen dieser Autoren spricht für einen einfachen thermischen Zerfall gemäss Gleichung (I) $(HgJ_2) \rightleftarrows (Hg)+(J_2)$, wobei (J_2) in bekannter Weise zum Teil in Jodatome dissoziiert. Eine thermodynamische Berechnung dieses Gas-Gleichgewichtes[5]) steht mit den Resultaten von BRAUNE und KNOKE in voller Übereinstimmung und zeigt darüber hinaus, dass die im allgemeinen nicht zu vernachlässigende Dissoziation in Radikale gemäss Gleichung (II) $(HgJ_2) \rightleftarrows (HgJ) + \frac{1}{2}(J_2)$ hier nicht ins Gewicht fällt.

Absorptionsmessungen.

Das Absorptionsspektrum von HgJ_2-Dampf ist von BUTKOW[6]), WIELAND[7]) und WEHRLI[8]) qualitativ gemessen worden. Von den vier von WIELAND gefundenen *kontinuierlichen* Absorptionsgebieten haben wir für unsere quantitativen Messungen das langwelligste, mit Intensitätsmaximum bei λ 2660 ÅE, gewählt.

Für die Messung des Absorptionsspektrums von HgJ_2-Dampf bei verschiedenen Temperaturen wurden 10 cm lange, mit planen Fenstern versehene Quarzrohre benützt. Die Heizung der Absorptionsrohre erfolgte mit einer für ähnliche Zwecke früher verwendeten Apparatur[3]). Die Absorptionskurven wurden mit der Pool-Halban'schen Sektormethode[9]) aufgenommen, wobei die mittels Sektoren geschwächten Vergleichsaufnahmen durch ein leeres, völlig gleichartiges Quarzrohr hindurch erfolgten.

Das Spektrum des *gesättigten* Dampfes wurde im Temperaturbereich 160—250° C (entsprechend einem Sättigungsdruck von 0,3—20 mm) gemessen. Um das Beschlagen der Fenster des Absorptionsrohres zu vermeiden, war das Rohr mit einem Ansatzröhrchen versehen, an dessen Ende eine um 20—30° C tiefere Temperatur herrschte als beim Absorptionsrohr selbst. Dementsprechend beziehen sich die in Fig. 1 für die Absorptionskurve des gesättigten Dampfes angegebenen Temperaturen auf die bei dem Absorptionsrohr gemessenen, etwas höheren Temperaturen.

Für die Untersuchung des *überhitzten* Dampfes (oberhalb 300° C) wurden die Absorptionsrohre von bekanntem Volumen mit abgewogenen Mengen von HgJ_2 gefüllt. Während im Temperaturbereich 300—500° C die thermische Dissoziation von HgJ_2-Dampf

noch unmerklich ist, muss die Konzentration des HgJ_2-Dampfes bei höheren Temperaturen, oberhalb etwa 500° C, unter Berücksichtigung der von BRAUNE und KNOKE angegebenen Dissoziationskonstanten ermittelt werden.

Voraussetzung für eine einwandfreie Auswertung des Absorptionsspektrums ist, dass die im thermischen Gleichgewicht vorhandenen Dissoziationsprodukte das Absorptionsspektrum von HgJ_2-Dampf in dem von uns benützten Spektralbereich ($\lambda\lambda$ 3800—2500 ÅE) nicht stören. Das bedeutet ganz allgemein Beschränkung auf verhältnismässig kleine Mengen an HgJ_2, um nicht durch das Absorptionsspektrum des Joddampfes gestört zu werden. Letzteres macht sich vor allem im Temperaturbereich 700—900° C bemerkbar. während es bei höheren Temperaturen, infolge der zunehmenden Dissoziation der Jodmoleküle in die Atome, wieder zurückgeht. Ausserdem lässt sich die Jodmenge im dissoziierten HgJ_2-Dampf durch Zugabe von Quecksilber in grossem Überschuss zurückdrängen, wovon wir ebenfalls Gebrauch gemacht haben. Was die bei der thermischen Dissoziation in kleinen Mengen entstehenden HgJ-Radikale anbelangt, so können die von ihnen herrührenden Absorptionsbanden ($\lambda\lambda$ 3100—3000 ÅE) erst oberhalb etwa 1050° C nachgewiesen werden. Es bereitet keine besondere Schwierigkeit, die eingefüllte Menge an Quecksilberjodid so zu wählen, dass in dem von uns gemessenen Spektralgebiet die Banden des HgJ-Radikals das Absorptionsspektrum des HgJ_2-Dampfes nicht stören.

Die Ergebnisse unserer Absorptionsmessungen sind in Fig. 1 graphisch dargestellt, wo ε der dekadische molare Extinktionskoeffizient in der bekannten Lambert-Beer'schen Gleichung $\log J_0/J = \varepsilon c d$ bedeutet. Die näheren Bedingungen, unter denen die einzelnen Kurven erhalten worden sind, finden sich in der folgenden Tabelle zusammengestellt:

Temperatur in ° C	Konzentration an HgJ_2 in 10^{-4} gr Mol/Liter*)	Zusatz von Hg in 10^{-4} gr Mol/Liter*)
160—250° (gesättigter Dampf)	0,12 bis 5,9	—
300°	1,82; 8,96; 14,8	—
500°	1,82; 8,96; 14,8	—
700° (kurzwelliger Teil)	1,82	—
700° (langwelliger Teil)	1,82	79,3
900°	5,87; 8,96	—
1100°	8,96; 14,80	—

Die zahlreichen Absorptionsmessungen, die FROMHERZ und MITARBEITER[10]) an Lösungen von HgJ_2 ausgeführt haben, zeigen, dass

*) 10^{-4} g Mol/Liter entspricht bei 0° C einem Druck von 1,70 mm Hg.

das Spektrum der wässerigen Lösungen sich von demjenigen des Dampfes nur wenig unterscheidet. Der unpolare Charakter des linearen Moleküls J—Hg—J macht das auch verständlich. Dementsprechend dürfte die Absorptionskurve der wässerigen Lösung nach FROMHERZ, die wir in Fig. 1 mitaufgenommen haben, nicht wesentlich verschieden sein von derjenigen des Dampfes bei Zimmertemperatur, die experimentell nicht messbar ist.

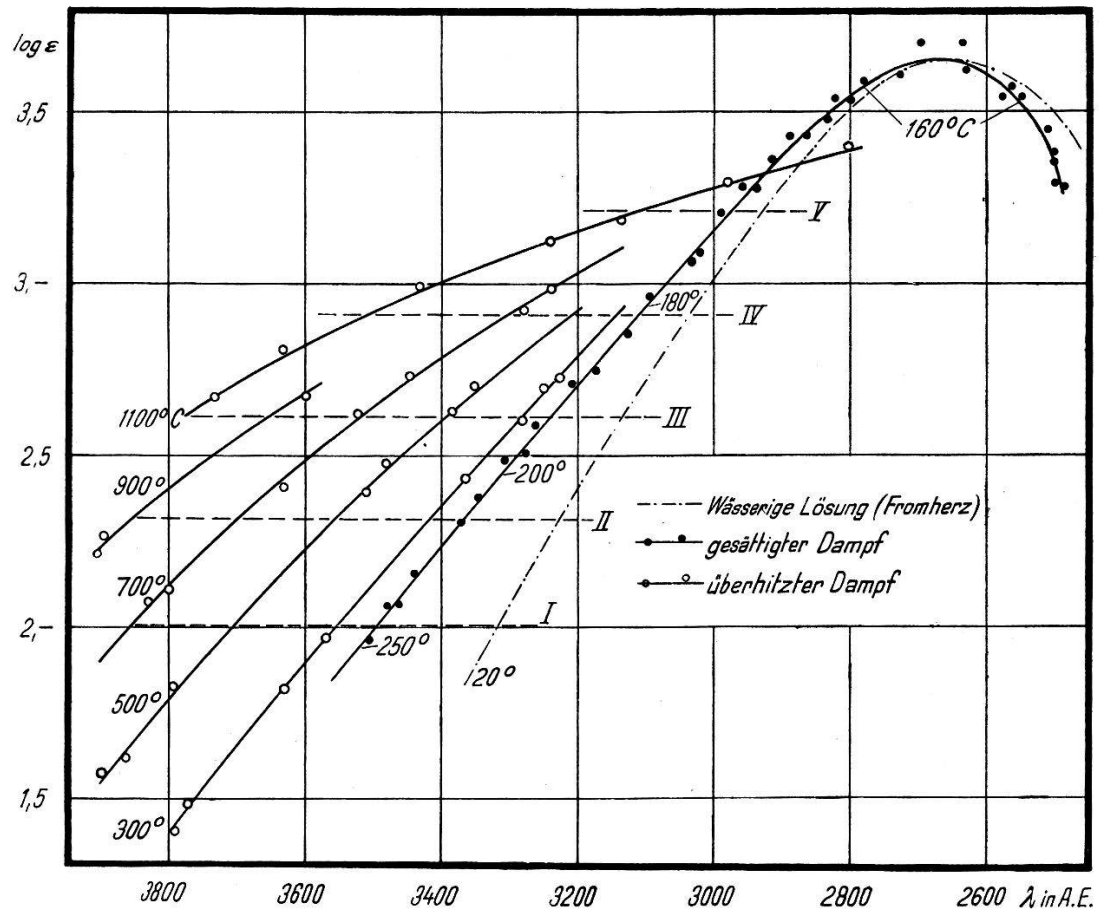

Fig. 1.

Absorptionskurven von HgJ_2 bei verschiedenen Temperaturen.

Diskussion der Ergebnisse.

Wie man aus Fig. 1 erkennt, werden die Absorptionskurven von HgJ_2-Dampf mit zunehmender Temperatur immer flacher, wie dies auf Grund des Maxwell-Boltzmann'schen Verteilungsgesetzes in Verbindung mit dem Franck-Condon-Prinzip erwartet werden muss. Auffallend ist, dass sich alle Kurven angenähert *in einem Punkt* (bei $\lambda = 2930$ ÅE) schneiden, und dass die temperaturbedingte Wellenlängenverschiebung eines bestimmten Extinktionswertes ε weitgehend *linear mit der Temperatur* verläuft, wie Fig. 2

für die aus Fig. 1 entnommenen Extinktionswerte $\varepsilon = 2{,}0$ (I), 2,3 (II), 2,6 (III), 2,9 (IV) und 3,2 (V) erkennen lässt.

Die beiden Gesetzmässigkeiten (gemeinsamer Schnittpunkt und lineare Wellenlängenverschiebung) lassen sich auch bei den von Bayliss und Mitarbeitern genau gemessenen Absorptionskurven von Br_2 [11]) und, besonders schön, von Cl_2 [2]) feststellen. In Fig. 3 sind die Absorptionskurven von Cl_2 und, daraus abgeleitet (mit Beschränkung auf den langwelligen Spektralbereich), in Fig. 4

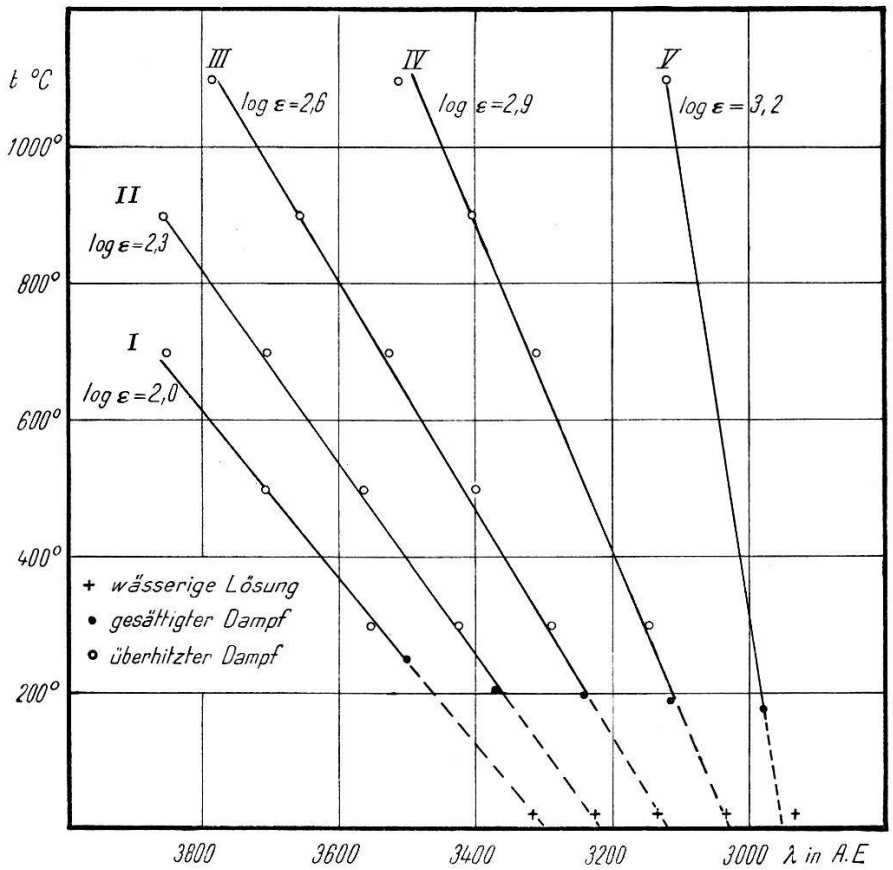

Fig. 2.

Temperaturbedingte Wellenlängenverschiebung der Extinktionswerte von HgJ_2.

die Wellenlängenverschiebungen einiger Extinktionswerte mit der Temperatur dargestellt.

Gibson, Rice und Bayliss [12]) haben die temperaturbedingte Veränderung der Absorptionskurve von Cl_2 auch wellenmechanisch *berechnet* und dabei eine sehr gute Übereinstimmung mit ihren *gemessenen* Absorptionswerten erhalten. Zur Aufdeckung der Ursache für unsere beiden Näherungsgesetze eignen sich offenbar die von G., R. und B. berechneten, von experimentellen Messfehlern freien Absorptionskurven von Cl_2 besonders gut.

In der Schreibweise dieser Autoren ist der Extinktionskoeffizient ε_λ für eine bestimmte Wellenlänge λ gegeben durch

$$\varepsilon_\lambda = \frac{\varepsilon_0 + x\,\varepsilon_1 + x^2\,\varepsilon_2 + \cdots}{1 + x + x^2 + \cdots}$$

wo $x = e^{-hc\omega_0/kT}$ der Boltzmann'sche Faktor und $\varepsilon_0, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \ldots$ die Extinktionskoeffizienten bedeuten, die den Übergängen von den

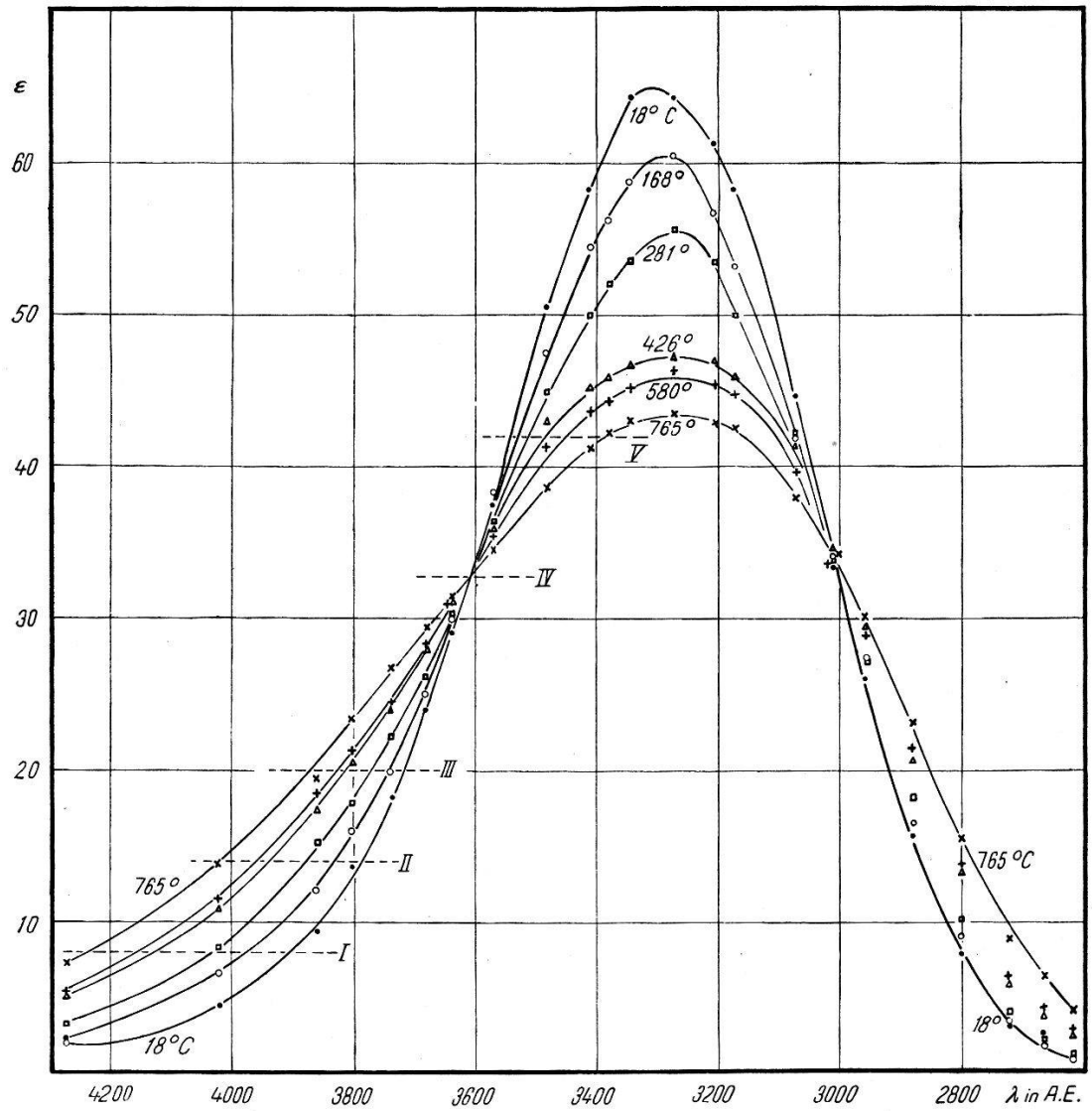

Fig. 3.
Absorptionskurven von Cl_2 bei verschiedenen Temperaturen.
(Nach Gibson und Bayliss.)

einzelnen Schwingungsstufen $\omega = 0,\ 1\,\omega_0,\ 2\,\omega_0, \ldots$ des Grundzustandes nach dem oberen (nicht gequantelten) Elektronenzustand entsprechen. Alle diese *temperaturunabhängigen Einzel-Extinktionswerte* ε_i tragen nach Massgabe des Maxwell-Botzmann'schen Verteilungsgesetzes zu dem *temperaturabhängigen Gesamt-*

wert ε_λ bei. Die mühsame wellenmechanische Berechnung der Einzelwerte ε_i haben G., R. und B. für ε_0 bis ε_3 ausgeführt. Die Nichtberücksichtigung der höheren ε_i-Werte bedeutet eine Vernachlässigung von nur 5% aller vorhandenen Moleküle. Unter Benützung der von G., R. und B. berechneten ε_i-Werte haben wir die Absorptionskurve von Cl_2 für sämtliche gemessenen Temperaturen berechnet*), und zwar einmal unter Berücksichtigung

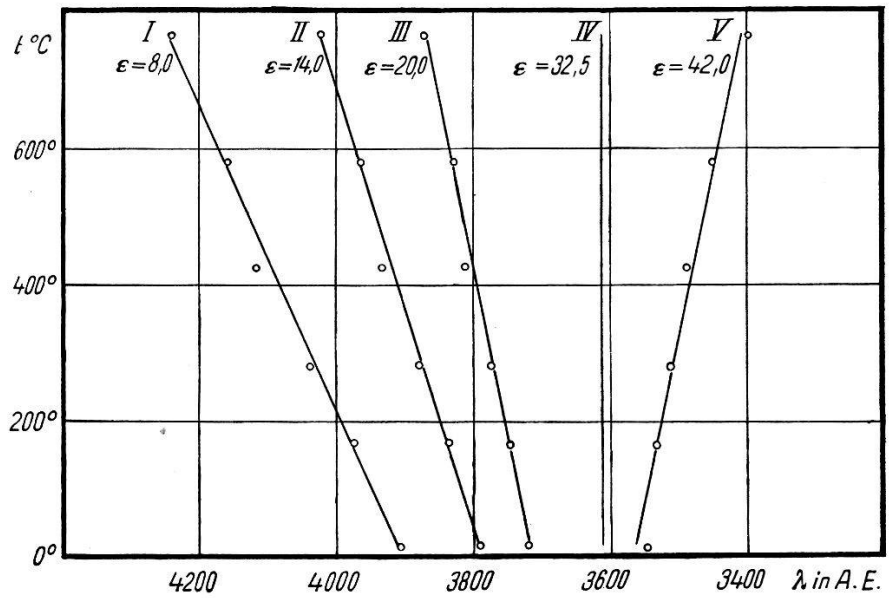

Fig. 4.

Temperaturbedingte Wellenlängenverschiebung der Extinktionswerte von Cl_2.

nur von ε_0 und ε_1, gemäss der Formel $\varepsilon_\lambda = \frac{\varepsilon_0 + x\varepsilon_1}{1+x}$, das andere Mal unter Berücksichtigung aller vier Werte ε_0 bis ε_3. Im ersten Fall (Fig. 5a) müssen sich natürlich alle Kurven mindestens in einem Punkt mathematisch exakt schneiden, aus demselben Grunde, aus welchem die Absorptionskurven zweier miteinander im Gleichgewicht stehenden Substanzen sich im isobestischen Punkt schneiden. Im zweiten Fall (Fig. 5b), der den wirklichen Verhältnissen bereits recht nahe kommt und tatsächlich auch mit den experimentellen Kurven weitgehende Übereinstimmung zeigt, tritt eine Verschmierung des Schnittpunktes ein. Diese Verschmierung ist aber im vorliegenden Falle nicht sehr gross, kaum grösser als die Streuung der Messpunkte. Allgemein wird, ceteris paribus, die temperaturbedingte Änderung einer Absorptionskurve um so kleiner und

*) Die Autoren geben nur ε_0 und ε_1 explizit an (ihre Fig. 3). Die Werte für ε_2 und ε_3 haben wir aus den in ihrer Fig. 2 dargestellten Übergangswahrscheinlichkeiten ermittelt, wobei Herr A. Trösch uns mit seiner Beratung wirkungsvoll unterstützt hat.

der Schnittpunkt um so schärfer sein, je *grösser* die Schwingungsquanten ω der betreffenden Substanz sind. Es ist daher überraschend, dass selbst bei einem schweren dreiatomigen Molekül wie HgJ_2 mit *kleinen* Schwingungsquanten der gemeinsame Schnittpunkt der Absorptionskurven noch deutlich in Erscheinung tritt.

Was die empirisch gefundene zweite Gesetzmässigkeit, die Proportionalität der temperaturbedingten Wellenlängenverschiebung eines Extinktionswertes ε mit der Temperatur anbelangt, so zeigt sich zu unserer Überraschung, dass sie bei Berücksichtigung von nur zwei Schwingungsquanten (exakter Schnittpunkt) schlechter

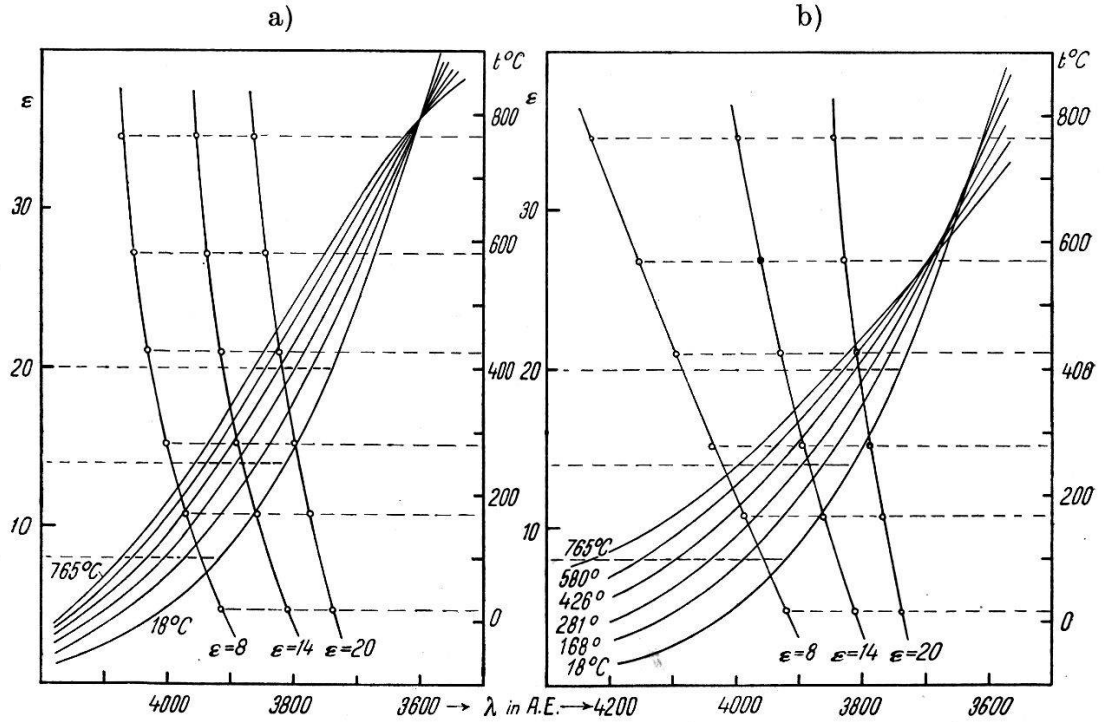

Fig. 5.

Temperaturbedingte Wellenlängenverschiebung der theoretisch berechneten Extinktionswerte von Cl_2.

erfüllt ist als bei Berücksichtigung von vier Schwingungsquanten. Ein Vergleich der Figg. 5a und 5b lässt erkennen, dass im ersten Fall (exakter Schnittpunkt, Fig. 5a) für die einzelnen ε-Werte sich merklich gekrümmte λ-T-Kurven ergeben, *während im zweiten Fall (Fig. 5b), welcher der Wirklichkeit sehr nahe kommt, die lineare Beziehung bedeutend besser erfüllt ist.* Noch besser ist sie bei den experimentell gemessenen Daten (Fig. 4) erfüllt. Wenn auch diese zweite Gesetzmässigkeit wenig durchsichtig erscheint und vielleicht als *zufällig* angesehen werden muss, so ist doch ihre angenäherte Gültigkeit, die wir immerhin an vier Fällen (HgJ_2, CdJ_2, Cl_2 und Br_2) recht befriedigend haben feststellen können, von *praktischer Bedeutung.*

Denn diese lineare Beziehung gestattet, die temperaturbedingte Wellenlängenverschiebung eines Extinktionswertes auch ausserhalb des gemessenen Temperaturbereiches graphisch zu ermitteln. Ein Beispiel dafür zeigt Figur 2. In dieser Figur entsprechen die gestrichelt gezeichneten Geraden einer Extrapolation von etwa 200° C auf Zimmertemperatur, bei der in Dampfphase keine Messungen mehr möglich sind. Die durch diese Extrapolation erhaltenen Extinktionskoeffizienten stimmen mit den an wässerigen Lösungen gewonnenen Messwerten von FROMHERZ[10]) (in Fig. 2 als + eingetragen) sehr gut überein. Es ergibt sich so nachträglich eine Bestätigung dafür, dass die Absorptionskurve der wässerigen Lösung von HgJ_2 mit derjenigen des Dampfes von gleicher Temperatur tatsächlich weitgehend übereinstimmt.

Wie weit diese hier gefundenen Gesetzmässigkeiten allgemein, z. B. auch bei komplizierteren Molekülen, zutreffen, wird sich noch erweisen müssen.

Dem Aluminium-Fonds Neuhausen, aus dessen Mittel ein grosser Teil der hier benötigten Apparate bestritten werden konnte, möchten wir unseren besten Dank aussprechen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Zürich.

Literaturverzeichnis.

1) Ausführliche Literaturzusammenstellung bei: G. KORTÜM und G. FRIEDHEIM, Z. f. Naturforschung **2a**, 20 (1947).
2) G. E. GIBSON und N. S. BAYLISS, Phys. Rev. **44**, 189 (1933).
3) K. WIELAND und A. HERCZOG, Helv. Chim. Acta **29**, 1702 (1946).
4) H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. physikal. Chem. **152**, 409 (1931).
5) K. WIELAND, Nature **156**, 504 (1945).
6) K. BUTKOW, Z. f. Physik **71**, 678 (1931).
7) K. WIELAND, ebenda **76**, 801 (1932).
8) M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **11**, 339 (1938).
9) H. v. HALBAN, G. KORTÜM und B. SZIGETI, Z. El. Ch. **42**, 628 (1936).
10) H. FROMHERZ und K. H. LIH, Z. physikal. Ch. **167**, 109 (1933).
11) A. P. ACTON, R. G. AICKIN und N. S. BAYLISS, J. chem. Physics **4**, 474 (1936).
12) G. E. GIBSON, O. K. RICE und N. S. BAYLISS, Phys. Rev. **44**, 193 (1933).