Absorptionsbanden des Schumann-Runge-Systems von O2 bei hohen Drucken und Temperaturen

Autor(en): **Herczog, A. / Wieland, K.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **23 (1950)**

Heft IV

PDF erstellt am: **05.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-112117

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Absorptionsbanden des Schumann-Runge-Systems von O_2 bei hohen Drucken und Temperaturen

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

(6. IV. 1950.)

Im Verlauf einer absorptionsspektrographischen Untersuchung von Gasen und Dämpfen, die sich gleichzeitig unter hohen Drucken und hohen Temperaturen (bis zu 90 Atm. und 1150° C) befanden, konnten wir bei Sauerstoff das bekannte ultraviolette Bandensystem von SCHUMANN-RUNGE $^3\Sigma_g^- \longleftrightarrow {}^3\Sigma_u^-$ nach langen Wellenlängen hin erweitern, worüber hier kurz berichtet werden soll.

Das Schumann-Runge-System, dessen Absorptionsmaximum bei λ 1450 ÅE. liegt[1]), ist von CURRY und HERZBERG[2]) unter Benützung eines 25 m langen Absorptionsweges in Sauerstoff von Atmosphärendruck bis λ 2000 ÅE. ($v'\ v'' = 1{,}0$ Bande bei 50045,7 cm^{-1}) beobachtet worden. Gleichzeitig treten bei diesen extrem langen Absorptionsstrecken im Wellenlängengebiet $\lambda\lambda$ 2430—2595 ÅE. die Herzberg-Banden des verbotenen Überganges $^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Sigma_u^+$ in Erscheinung[3]). Benützt man statt langer Absorptionswege erhöhte Sauerstoffdrucke, wie dies WULF[4]) und später vor allem FINKELNBURG[5]) getan haben, so erhält man infolge der Entstehung von $(O_2)_2$ Doppelmolekülen ein viel langwelligeres Absorptionsspektrum ($^3\Sigma_g^- \rightarrow {}^3\Delta_u^-$). Dieses besteht aus breiten diffusen Triplettbanden, welche nach kurzen Wellen hin, bei etwa 2400 ÅE., in ein Kontinuum auslaufen und das kurzwelligere Gebiet der Schumann-Runge-Banden verdecken. Quantitative Absorptionsmessungen von HEILPERN[6]) bei verschiedenen Drucken lassen den unterschiedlichen Anteil der Spektren von $(O_2)_2$ bzw. von O_2 im Wellenlängenbereich 2400—2100 ÅE. deutlich erkennen. Mit zunehmendem Druck überwiegen, wie erwartet, die $(O_2)_2$-Moleküle mehr und mehr.

Unsere eigenen Absorptionsuntersuchungen zeigen sehr augenfällig, dass die diffusen Triplettbanden tatsächlich einem lose gebundenen Doppelmolekül angehören müssen. Während das Absorptionsspektrum von komprimiertem Sauerstoff (Schichtlänge $l = 20$ cm) *bei Zimmertemperatur* das Kontinuum und die Triplett-

banden deutlich erkennen lässt (vgl. Fig. 1, a, b, c und d), zeigt es unter denselben Konzentrationsverhältnissen (annähernd gleiche Nulldrucke $p_0 = p_T \cdot 273/T$), jedoch *bei einer Temperatur von 1070° C* zahlreiche scharfe Bandenlinien (vgl. Fig. 1, e und f) des Schumann-Runge-Systems: die $(O_2)_2$-Doppelmoleküle sind infolge

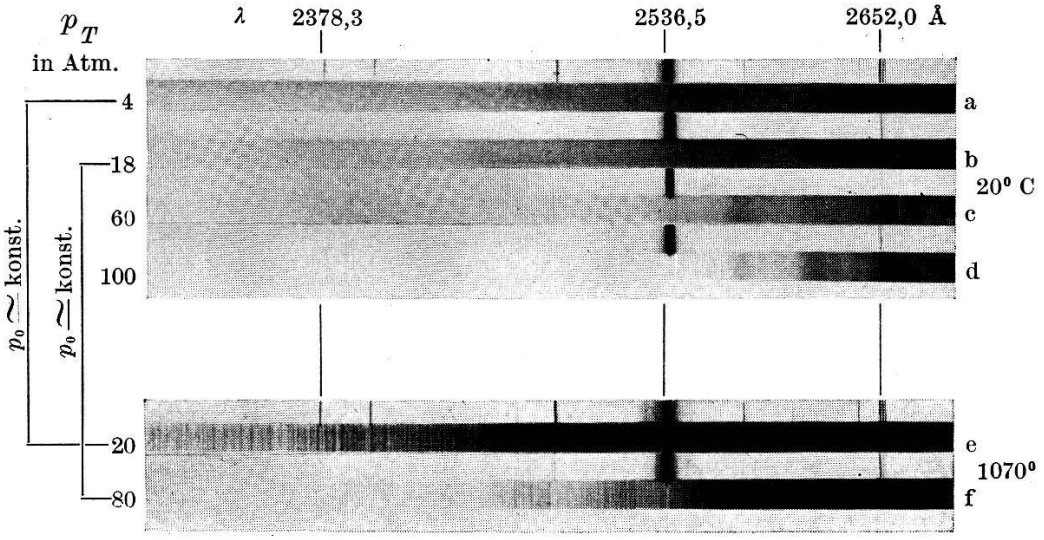

Fig. 1.
Absorptionsspektrum von Sauerstoff bei verschiedenen Drucken und Temperaturen.

der Erhitzung in einfache O_2-Moleküle zerfallen. Eine Rotationsanalyse dieses linienreichen Absorptionsspektrums, welches mit einem Hilger Spektrographen mittlerer Dispersion photographiert worden ist, haben wir lediglich am langwelligen Ende vorgenommen (vgl. hierzu Fig. 2, die diesen Teil des Spektrums in starker Ver-

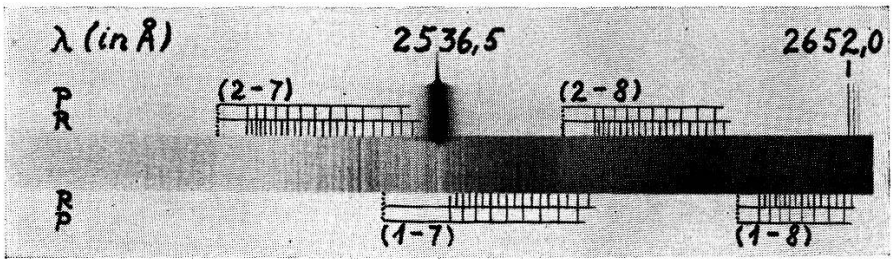

Fig. 2.
Langwelliges Ende der Schumann-Runge-Banden in Absorption bei 80 Atm. und 1070° C ($l = 20$ cm).

grösserung zeigt). Hier konnten wir auf Grund einer Vorherberechnung, unter Benützung der von Curry und Herzberg[2]) angegebenen Molekülkonstanten, die 4 Banden $(v', v'') = (1,7), (2,7), (1,8)$ und $(2,8)$ eindeutig identifizieren (vgl. Tabelle). Beim Vergleich der grössten von uns verwendeten Absorptionszahl $l \cdot p_0 = 360$ cm. Atm.

Tabelle.

Absorptionslinien des Schumann-Runge-Systems von Sauerstoff bei 80 Atm., 1070° C und 20 cm Schichtdicke.

J		$v', v'' = 1{,}8$ $\nu_0 = 38245{,}8\ cm^{-1}$		$v', v'' = 2{,}8$ $\nu_0 = 38911{,}2\ cm^{-1}$		$v', v'' = 1{,}7$ $\nu_0 = 39640{,}6\ cm^{-1}$		$v', v'' = 2{,}7$ $\nu_0 = 40306{,}0\ cm^{-1}$	
R	*P*	berechnet	beob. –ber.	berechnet	beob –ber.	berechnet	beob –ber.	berechnet	beob. –ber.
9		38216		38880	−2	39609		40273	−3
	7	206		871		600	+1	265	
11		197	−3	861	−1	590	−1	253	−1
	9	185		850	−1	579		243	−4
13		175	+1	837	0	567	+2	229	−1
	11	161	+1	824	+4	553	0	217	−1
15		148	+1	810	+2	539	−2	201	−2
	13	132	0	795	+1	524	−1	187	0
17		118	0	778	+1	508	0	168	−2
	15	099	+1	761	−1	490	−3	152	−2
19		083	+1	743	+2	472	−2	132	−3
	17	062	+3	723	+4	452	−5	113	−3
21		044	+2	703	0	432	−1	090	−3
	19	020	−4	681	+4	409	+3	070	−2
23		001	−1	659	+1	387	−1	045	−1
	21	37975	+3	635	+1	363	−2	022	−2
25		954	+3	610	0	339	−1	39995	−2
	23	926	−1	584	+1	312	0	970	0
27		903	−4	558	0	286	+1	940	0
	25	872	+4	530	−1	257	−2	914	−1
29		848	+1	501	−1	229	+1	882	−3
	27	814	−1	470	+4	197	+2	853	−1
31		788	−2	440	−3	167	−3	819	−1
	29	753	−3	407	0	134	+1	788	−1
33		725	+1	374	+5	102	0	752	−1
	31	687	−1	340	+4	066	+3	719	0
35		657				032	+2	680	0
	33	617	0			38994	+3	645	+2

mit der von HERZBERG benützten Zahl 2500 cm. Atm. erkennt man, dass unter unseren Versuchsbedingungen die verbotenen Herzberg-Banden von O_2 bei weitem noch nicht in Erscheinung treten können.

In neuerer Zeit ist das Schumann-Runge-System vor allem von FEAST und Mitarbeiter durch Absorptions-[7]) und durch Emissionsuntersuchungen[8]) beträchtlich erweitert worden. Infolge der starken Verlagerung der oberen Potentialkurve ($^3\Sigma_u^-$-Term) nach grossen Atomkernabständen liegen die Absorptions- und die Emissionsbanden in verschiedenen Spektralbereichen, die gerade in dem von uns untersuchten Wellenlängengebiet (2450—2650 AE) aneinanderstossen bzw. übereinandergreifen.

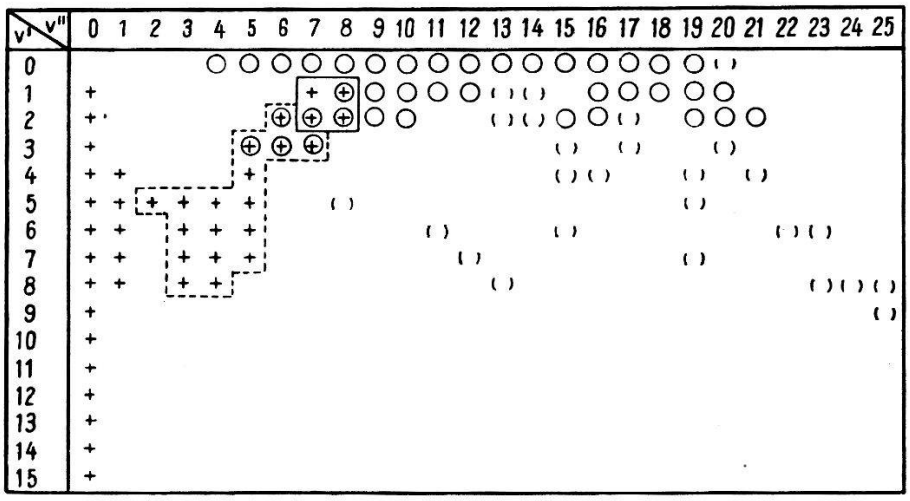

Fig. 3.
Kantenschema der Schumann-Runge-Banden.
+ in Absorption: die bei hohen Temperaturen und Atmosphärendruck beobachteten Banden sind mit - - - - -, unsere 4 Banden mit —— umrahmt.
○ in Emission. () unsichere Emmissionsbanden nach LAL[3]).

Anschaulich ersieht man dies aus dem in Fig. 3 dargestellten Kantenschema, in welchem die bisher in Absorption (+) und in Emission (○) gefundenen Banden zusammengestellt sind. Die mit - - - - eingerahmten Absorptionsbanden erscheinen erst bei hohen Temperaturen (bei 1050° C[9]) bzw. bei 1900° C[7])), die mit —— eingerahmten, von uns gemessenen Banden bei zusätzlicher Erhöhung des Druckes.

Unser kleiner Beitrag zum Absorptionsspektrum von Sauerstoff dürfte deshalb von Interesse sein, weil er über die Entwicklung dieses Spektrums unter bisher noch nicht untersuchten Bedingungen Aufschluss gibt. Eine weitergehende quantitative Untersuchung dieses Spektrums liegt nicht in unserer Absicht, und dies um so weniger, als hierfür Dr. FEAST auf Grund seiner umfang-

reichen, mit grosser Dispersion aufgenommenen Spektrogramme viel besser in der Lage ist.

Die vorliegenden Messungen, die ein Teilergebnis einer grösseren Untersuchung über die Absorptionsspektren von Gasen und Dämpfen bei hohen Drucken und Temperaturen bilden, wurden mit Mitteln der Eidg. Volkswirtschaftsstiftung durchgeführt. Für die grosszügige Hilfe dieser Stiftung möchten wir hier unseren besten Dank aussprechen.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität,

Literaturverzeichnis.

[1]) R. Ladenburg und C. C. Van Voorhis, Phys. Rev. **43**, 315 (1933).
[2]) J. Curry und G. Herzberg, Ann. Phys. **19**, 800 (1934).
[3]) G. Herzberg, Naturwiss. **20**, 577 (1932).
[4]) O. R. Wulf, Proc. Nat. Acad. Sci. **14**, 356 und 603 (1928).
[5]) W. Finkelnburg und Mitarbeiter, Z. Phys. **79**, 69 (1932), ebenda **90**, 1 (1934); siehe zusammenfassende Darstellung bei W. Finkelnburg, „Kontinuierliche Spektren", Berlin 1938.
[6]) W. Heilpern, Helv. Phys. Acta **29**, 245 (1946).
[7]) W. R. S. Garton und M. W. Feast, Nature **165**, 281 (1950).
[8]) J. Millon und L. Herman, C. R. **218**, 152 (1944); Lalji Lal, Nature **161**, 477 (1948); M. W. Feast, Proc. Phys. Soc. A. **62**, 114 (1949); G. A. Hornbeck und H. S. Hopfield, J. Chem. Phys. **17**, 982 (1949).
[9]) Chr. Füchtbauer und E. Holm, Physik. Z. **26**, 345 (1925).