

Ein neues Absorptionsspektrum von zweiatomarem Schwefeldampf im Schumanngebiet

Autor(en): **Wieland, K. / Wehrli, M. / Miescher, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **7 (1934)**

Heft VIII

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110401>

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 neues Absorptionsspektrum von zweiatomarem Schwefeldampf im Schumanngebiet

von K. Wieland, M. Wehrli und E. Miescher.

(6. X. 34.)

Inhalt. In überhitztem Schwefeldampf von weniger als 1 mm Druck aufwärts (bei 5 cm Schichtlänge) treten zwischen 1600 und 1870 Å neue Absorptionsbanden auf, die dem S₂-Molekül angehören. Die nach violett abgeschattierten Banden verteilen sich auf mindestens zwei Elektronensysteme, für die Kantenformeln aufgestellt werden können.

Eine Untersuchung über das Absorptionsspektrum von Schwefeldioxyd im Schumanngebiet¹⁾ hat ein neues Bandenspektrum zutage gefördert, von dem vermutet wurde, dass es nicht dem SO₂-, sondern dem S₂-Molekül angehört. Die vorliegende Arbeit²⁾ hat diese Vermutung bestätigt und darüber hinaus einige genauere Daten über das neue Schwefelspektrum ergeben, die hier mitgeteilt werden sollen. Die Mitteilung beschränkt sich wesentlich auf eine Beschreibung der experimentellen Befunde, da eine nähere Strukturanalyse auf Grund des vorhandenen Materials nicht möglich ist.

Experimentelles. Die spektrographische Absorptionsuntersuchung wurde mit einem kleinen Flusspatspektrographen (Göttinger-Modell³⁾) in der üblichen Weise durchgeführt. Das Absorptionsgefäß befand sich in einem hochevakuierten, elektrisch heizbaren Ofenrohr, das auf der einen Seite mit dem Spektrographen, auf der anderen mit einer Wasserstofflampe vakuumdicht verkittet war. Als Absorptionsgefäße dienten 5 cm lange Quarzgefäße mit dünnwandigen, nach innen eingezogenen Fenstern, die eine optische Durchlässigkeit bis mindestens 1500 Å gewähren. Zur Untersuchung des Absorptionsspektrums bei verschiedenen Drucken und Temperaturen wurden drei Quarzgefäße mit Schwefeldampf von 0,5 mm Quecksilberdruck (Sättigungstemperatur $t' = 165^{\circ}\text{C}$) bzw. von 3 mm ($t' = 210^{\circ}\text{C}$) bzw. von 8 mm ($t' = 240^{\circ}\text{C}$)

¹⁾ K. WIELAND, Trans. Farad. Soc. **30**, 260, 1934.

²⁾ Eine vorläufige Mitteilung ist in den Helv. Phys. Acta **6**, 460, 1933 erschienen.

³⁾ G. CARIO und H. D. SCHMIDT-OTT, Zeitschr. f. Phys. **69**, 719, 1931.

gefüllt und zugeschmolzen. Die Absorptionsaufnahmen erfolgten dann in überhitztem Schwefeldampf, bei einer Temperatur $t'' > t'$. Während der gesättigte Schwefeldampf fast ausschliesslich aus S_6 - und S_8 -Molekülen besteht, überwiegen umgekehrt in überhitztem Dampf die hier interessierenden S_2 -Moleküle. Auf Grund der Daten von PREUNER und SCHUPP¹⁾ berechnen sich näherungsweise die in Tabelle 1 zusammengestellten Partialdrucke für das hier in Frage kommende Druck- und Temperaturintervall.

Tabelle 1.

Ofen- Temp. t'' C°	Partialdrucke in mm Hg für S_2 , S_6 u. S_8 bei einem auf Sättigungstemperatur t' bezogenen Totaldruck von:								
	0,5 mm			3,0 mm			8,0 mm		
	$(t' = 165^0)$			$(t' = 210^0)$			$(t' = 240^0)$		
	S_2	S_6	S_8	S_2	S_6	S_8	S_2	S_6	S_8
250°	—	0,3	0,2	—	1,0	2,0	—	2,3	5,7
400°	0,4	0,1	—	1,5	0,6	0,8	4,5	3,0	0,5
600°	0,5	—	—	3,0	—	—	8,0	—	—

Ergebnisse. Bei niederen Temperaturen und kleinen Drucken (vgl. Fig. 1, a) tritt nur eine schwache kontinuierliche Absorption bei 1650 Å auf, die mit steigendem Druck (vgl. Fig. 2, a) gegen das langwellige Ultraviolett hin anwächst, wo sie auch von TEVES²⁾ beobachtet und dem S_6 -Molekül zugeschrieben worden ist. Mit wachsender Temperatur und gleichbleibender Konzentration verschwindet dieses kontinuierliche Spektrum schliesslich vollständig (vgl. Fig. 1 b, c und 2 b, c), um einem sehr intensiven, zwischen 1600 und 1870 Å liegenden Bandenspektrum des S_2 -Moleküls Platz zu machen. Gerade dieser Wechsel muss auf Grund der in Tabelle 1 berechneten Partialdrucke erwartet werden. Gleichzeitig mit diesen neuen S_2 -Banden, nur viel schwächer, treten auch die bekannten ultravioletten S_2 -Banden zwischen 2600 und 2800 Å auf. Das neue Spektrum des S_2 -Moleküls erweist sich als identisch mit dem früher³⁾ durch optische Zersetzung von Schwefeldioxyd erhaltenen Absorptionsspektrum, das mit einem 2 m-Gitterspektrographen photographiert worden ist. Tabelle 2 enthält sowohl die aus diesen Gitteraufnahmen erhaltenen Werte (G), deren durchschnittliche Genauigkeit $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ beträgt, als auch die aus den Prismenaufnahmen ermessenen Werte (P), die bis

¹⁾ PREUNER und SCHUPP, Z. phys. Chem. **68**, 129, 1910.

²⁾ M. C. TEVES, Zürcher Dissertation 1926, und V. HENRI und M. C. TEVES, C. R. **179**, 1156, 1924.

³⁾ WIELAND l. c.

$\pm 15 \text{ cm}^{-1}$ fehlerhaft sein können, in Schwingungszahlen ausgedrückt und mit Angabe der okular geschätzten Intensitäten (I). Sämtliche Werte beziehen sich auf die nach violett abschattierten Kanten. Rotationsstruktur kann selbst auf den Gitteraufnahmen

Fig. 1 und 2.

Absorptionsspektrum von überhitztem Schwefeldampf im Schumanngebiet.
(Stark vergrößerte Prismenaufnahmen.)

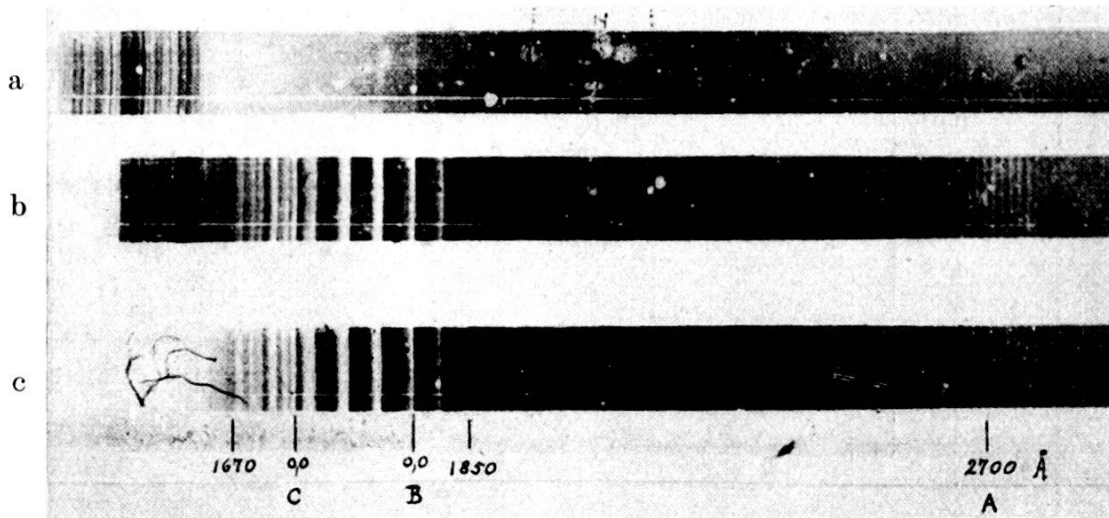


Fig. 1.

Sättigungsdruck = 0,5 mm (bei $t' = 165^\circ \text{C}$)

a) Ofentemperatur $t'' = 235^\circ$, b) $t'' = 430^\circ$, c) $t'' = 610^\circ$.



Fig. 2.

Sättigungsdruck = 8 mm (bei $t' = 240^\circ \text{C}$)

a) Ofentemperatur $t'' = 310^\circ$, b) $t'' = 450^\circ$, c) $t'' = 630^\circ$.

nirgends einwandfrei festgestellt werden. Zur Analyse der Vibrationsstruktur sind die ungenauen Prismenwerte (P) nur da benützt worden, wo die entsprechenden Gitterwerte (G) fehlen.

Deutung. Die Analyse der in Tabelle 2 enthaltenen Schwingungszahlen hat zunächst ergeben, dass es sich um mindestens

Tabelle 2.
Absorptionsbanden von S₂ im Schumanngebiet.

cm ⁻¹ (G) *)	cm ⁻¹ (P) *)	I	System	v', v''	beob. berech.
	53476	0	B	0, 3	+3
	54198	1	B	0, 2	+15
54904]	54908	2	B	0, 1	+5
933]		(1)			
55621]	55609	4	B	0, 0	0
649]		(3)			
680]		(3)			
56102		0	?		
56442]	56450	6	B	1, 0	-2
473]		(5)			
495]		(5)			
56830		0	?		
57267]	57274	5	B	2, 0	0
298]		(4)			
325]		(4)			
57835	57820	1	C	0, 1	0
58075		0	?		
58093	58090	2	B	3, 0	+3
58295	58268	1	C	1, 1	0
58557	58548	8	C	0, 0	0
583 }		0			
602 }	Rotation ?	0			
626 }		0			
58716 }	Rotation ?	0	?		
737 }		0			
58754	58738	6	C	2, 1	-1
792 }		0			
810 }		0			
826 }	Rotation ?	0			
846 }		0			
872 }		0			
59015	59014	7	C	1, 0	-2
59088		2	(C)		
59343	59330	3	(C)		
	59480	1	C	2, 0	+3
59550		0	?		
	59736	0	?		
59798	59754	1	(C)		
	60114	0	?		
	60569	0	?		

*) G = Gitterwerte, P = Prismenwerte.

Die mit eckigen Klammern zusammengefassten Werte sind wahrscheinlich als Elektronentermaufspaltung aufzufassen.

zwei Bandensysteme handelt, die den Grundzustand des S_2 -Moleküls gemeinsam haben. Wir wollen diese beiden Bandensysteme mit B und C bezeichnen und den Buchstaben A für das ultraviolette System bei 2700 Å vorbehalten.

Die Bandenkanten des langwelligeren Systems B lassen sich zwanglos durch folgende Kantenformel wiedergeben:

$$\nu = 55621 + 823 \nu' - 725 \nu'' + 3 \nu''^2 \quad (\text{System B})$$

wo die Vibrationsquantenzahlen ν' und ν'' von 0 bis 3 variieren. Die Werte für den Grundterm (ν'') sind der sehr genauen Formel von CHRISTY und NAUDÉ¹⁾ für System A entnommen worden. Auf der kurzwelligen Seite der stärkeren Kanten von System B lassen sich bei Gitterdispersion zwei weitere linienartige Kanten, je im Abstand von etwa 30 cm⁻¹, feststellen (in Tabelle 2 mit eckigen Klammern zusammengefasst). Es lässt sich hier natürlich nicht entscheiden, wie weit eine Aufspaltung der Elektronenterme und wie weit das Vorhandensein mehrerer Rotationszweige für diese Trabanten verantwortlich zu machen ist. Man wird wohl in erster Linie an eine Aufspaltung des oberen Elektronenzustandes denken. Aber auch eine solche des Grundzustandes ist noch im Bereiche der Möglichkeit, da bei System A ebenfalls ähnliche, wenn auch einfache Banden auftreten, die nach CHRISTY und NAUDÉ¹⁾ bei kleinem ν'' (Absorption) 20 cm⁻¹, nach CURTIS und TOLANSKY²⁾ bei grossem ν'' (Emission) etwa 40 cm⁻¹ kurzwelliger als die Hauptkanten liegen. Beide Autorenpaare schlossen daraus auf das Vorhandensein eines neuen Elektronentermes, ohne diesen näher präzisieren zu können.

Wenig befriedigend ist die Einordnung der übrigen Banden. Unter Berücksichtigung der Intensitätsverhältnisse der stärksten, nicht zu System B gehörenden Kanten kann für das kurzwellige System C nur folgende Formel in Frage kommen:

$$\nu = 58557 + 460 \nu' - 725 \nu'' + 3 \nu''^2 \quad (\text{System C}),$$

wo wieder die Konstanten des Grundtermes von System A übernommen worden sind. Mit dieser Kantenformel können jedoch nur 6 Kanten ($\nu' = 0, 1$ und 2 ; $\nu'' = 0$ und 1 , siehe Tabelle 2) einwandfrei wiedergegeben werden. Die Tatsache, dass auch bei

¹⁾ CHRISTY und NAUDÉ, Phys. Rev. **37**, 490 und 903, 1931. (Über eine Korrektur des oberen Terms von System A auf Grund der Daten von Fowler und Vaidya (Proc. Roy. Soc. **132**, 310, 1931) siehe bei JEVONS, Report on Band-Spectra, Cambridge 1932.)

²⁾ CURTIS und TOLANSKY, Durham Phil. Soc. **8**, 323, 1931.

einigen anderen Banden die Frequenzdifferenzen 455 und 715 cm^{-1} auftreten, legt es nahe, auch diese Banden dem System *C* einzugliedern (in Tabelle 2 mit (*C*) bezeichnet). Das gelingt aber nur dann, wenn eine beträchtliche Störung der Schwingungsfrequenzen des oberen Elektronentermes angenommen wird. Zur Festlegung einer solchen Störung reichen die vorliegenden Messungen jedoch nicht aus. Eine andere, mit Formel *C* verbundene Schwierigkeit besteht darin, dass die obere Schwingungsfrequenz $\omega' = 460 \text{ cm}^{-1}$ sehr viel kleiner als die Grundfrequenz $\omega'' = 725 \text{ cm}^{-1}$ ist, obwohl die Banden Violettabstimmung zeigen. Dies widerspricht einer empirischen Regel, von der keine so offensichtliche Ausnahme bekannt ist. Trotzdem muss man zur gemeinsamen Darstellung der wenigen starken, nicht zu System *B* gehörenden Banden an Formel *C* festhalten, will man nicht einen weiteren Elektronenterm einführen, wozu die wenigen Banden vorläufig nicht genügend Material liefern.

Zur Frage der Elektronenterme ist folgendes zu bemerken: Nach CHRISTY und NAUDÉ (l. c.) führt der Grundzustand ($^3\Sigma_g$) des S_2 -Moleküls zu zwei normalen 3P -Atomen, der obere Zustand ($^3\Sigma_u$) von System *A* zu einem 3P - und einem 1D -Atom. Mit den nach JEVONS verbesserten Zahlenwerten¹⁾ von CHRISTY und NAUDÉ berechnet sich dann aus der Gleichung $\nu_a = \nu_e + D' - D''$ (wo ν_a die Atomtermdifferenz, ν_e die Molekültermdifferenz, D' und D'' die Dissoziationsenergie des oberen und des unteren Zustandes bedeuten) ein Wert von 12818 cm^{-1} für die Atomtermdifferenz $^1D - ^3P$, während sie auf Grund neuerer Arbeiten über das Schwefelatom-Spektrum²⁾ tatsächlich nur 9241 cm^{-1} beträgt. Die Diskrepanz muss offenbar auf den zu grossen Wert von D' zurückgeführt werden, der lediglich durch Extrapolation der Schwingungsfrequenzen ermittelt worden ist, im Gegensatz zum Wert von D'' , der infolge des Auftretens von Prädissoziation auf wenige cm^{-1} genau festgelegt werden konnte. Man wird daher jetzt umgekehrt unter Benützung von $\nu_a = 9241 \text{ cm}^{-1}$ den Wert für D' von System *A* auf 1,68 Volt (statt 2,12) festsetzen.

Bei den Bandensystemen *B* und *C*, für welche die Dissoziationswerte D' aus den vorliegenden Daten auch nicht grössenordnungsmässig ermittelt werden können, kann über die Atomterme, zu denen die oberen Elektronenterme führen, nichts ausgesagt werden.

¹⁾ Siehe unter Anm. 1) p. 847.

²⁾ J. E. RUEDY, Phys. Rev. **43**, 1045, 1933. F. FRERICHs, Z. f. Phys. **80**, 150, 1933. K. W. MEISSNER, Q. BARTELT und L. ECKSTEIN, Z. f. Phys. **86**, 54, 1933.

Es sei noch auf die ausserordentliche Intensität der neuen S_2 -Banden aufmerksam gemacht. Man erkennt dies am besten aus Figur 1 (Sättigungsdruck 0,5 mm) beim Vergleich der neuen mit den ultravioletten S_2 -Banden, die ihrerseits als stark absorbierend bekannt sind.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH für die zuvorkommende Überlassung der Institutsmittel unsern besten Dank auszusprechen. Ferner möchte der eine von uns (K. W.) Herrn Prof. A. M. TYNDALL, in dessen Institut (H. H. Wills Physical Laboratory, Bristol) ein Teil der hier verwerteten Aufnahmen gemacht worden ist, auch an dieser Stelle bestens danken.

Basel, Physikalische Anstalt.
