

S. Mrozowski.

Absorptionsmessungen im Bandenspektrum des Quecksilberdampfes.

O pomiarach absorpcji pasmowej w parze rtęci.

Streszczenie.

Zbadano wpływ temperatury i ciśnienia na wartości współczynników absorpcji pasmowej pary rtęci w różnych obszarach widmowych. Schemat zastosowanej aparatury przedstawiony jest na fig. 2. Światło iskry F , po przejściu przez umieszczone wewnątrz pieca elektrycznego naczynko absorpcyjne A , pada na szczelinę monochromatora M , zapomocą którego z widma iskry zostaje wydzielone światło jednego z prążków, leżących w jednym z obszarów absorpcyjnych pary rtęci. Natężenie tego światła wyznaczano zapomocą fotokomórki kadmowej P ; prądy wywołane w fotokomórce mierzone były zapomocą elektrometru kwadrantowego E , którego schemat połączeń elektrycznych przedstawiony jest również na fig. 2.

Spółczynnik absorpcji α dla danej długości fali świetlnej obliczano ze wzoru (4) tekstu, gdzie l oznacza długość naczynia absorpcyjnego, i/i_0 oznacza zaś stosunek natężenia prądu płynącego w fotokomórce w warunkach badanych do prądu płynącego w przypadku nieobecności absorpcji, t. j. znikomo małego ciśnienia pary rtęci w naczyniu absorpcyjnym. Na fig. 3 w charakterze przykładu podano szereg krzywych, wyrażających wyniki jednej serii pomiarów w przypadku absorpcji pary rtęci przegrzanej o stałej temperaturze (około $580^\circ C$) przy zmiennem ciśnieniu pary (wartości temperatury podane na osi odciętych odnoszą się do określającej ciśnienie temperatury odnogi bocznej naczynia absorpcyjnego).

Na fig. 4 przedstawione są krzywe będące wynikiem większej liczby pomiarów (t. j. kilku seryj), przedstawiające zaś zależność $lg \alpha$ od logarytmu ciśnienia p przy stałej temperaturze pary absorbującej (ok. $580^\circ C$).

Zależność ta, jak widać z fig. 4, okazała się linjowa, wynika więc, że $\alpha = c \cdot p^\gamma$, gdzie współczynnik γ otrzymuje się z nachylenia odpowiedniej prostej na fig. 4. Na fig. 5 przedstawione są wyniki badań przeprowadzonych w przypadku absorpcji pary nasyconej rtęci, przyczem okazało się, że współczynniki α dobrze spełniają zależność (1), podaną w tekście. Obliczone z nachylenia tych prostych wielkości λ wraz z znalezionymi powyżej wartościami współczynników γ , zestawione są w tabelicy podanej w tekście, gdzie numeracja prążków widmowych, zbadanych odnosi się do wszystkich krzywych fig. 3—5.

Przez ekstrapolację prostych fig. 4 i 5 wyznaczono obie krzywe wykreślone w górnej części fig. 6, a przedstawiające przebieg logarytmu współczynnika absorpcji (w cm^{-1}) w zależności od częstości fali świetlnej (wyrażonej także w cm^{-1}), dla pary nasyconej w 300°C (górną krzywą) oraz dla pary przegrzanej w 580°C o tem samym ciśnieniu (dolną krzywą). Jak widać z fig. 6, przegrzanie pary o 280°C osłabia nieco absorpcję pasmową pary rtęci we wszystkich zbadanych przez autora dziedzinach widmowych. Przebieg wielkości Q , charakteryzującej wpływ przegrzania i określonej przez wzór (2) tekstu, obliczony na podstawie danych z górnej części fig. 6, przedstawiony jest wraz z przebiegiem wielkości γ i λ w zależności od częstości fali w dolnej części fig. 6. W ten sposób na fig. 6 znajdują się zebrane wszystkie główne wyniki pracy niniejszej w postaci graficznej.

Dokładna dyskusja uzyskanych wyników wykazuje, że tak przebieg współczynnika absorpcji w zależności od częstości fali, jak i wpływ przegrzania, dają się dokładnie przewidzieć na gruncie współczesnych poglądów na budowę widma pasmowego pary rtęci. Zmienność współczynnika γ jest zaś zjawiskiem nowem i niespodziewanem; znalezione wartości γ różnią się znacznie od wartości (2), której w przypadku absorpcji cząsteczek dwuatomowych spodziewać by się należało. Co do zmienności wielkości λ , to zauważyć należy, że ostatnia krzywa fig. 6, nie dodając właściwie do zagadnienia nic nowego, potwierdza rezultaty, dotyczące przebiegu współczynnika γ , albowiem, jak łatwo się można przekonać, γ i λ muszą być do siebie w przybliżeniu proporcjonalne, jeśli tylko Q w stosunku do λ jest wielkością małą.

Zakład Fizyki Teoretycznej Uniwersytetu Warszawskiego.

Rękopis otrzymany dn. 2 sierpnia 1934 r.

Einleitung.

Es sind in den letzten Jahren sehr viele Arbeiten über das Bandenspektrum des Quecksilberdampfes publiziert worden, die aber sehr wenig quantitatives Material enthalten. Genau genommen sind nur in zwei Arbeiten Messungen angestellt worden¹⁾. Da jedoch eine feste Basis für jede Theorie nur genaue Messungen bilden können, so wurden vom Verfasser nach einem photoelektrischen Verfahren Untersuchungen der Bandenabsorption des Quecksilberdampfes und ihres Verhaltens bei Druck- und Temperaturvariation durchgeführt.

Die Absorptionsbanden des Quecksilberdampfes zerfallen in zwei Klassen, die Übergängen der Hg₂-Moleküle vom unteren, schwach gebundenen Normalzustand, zu 1^o schwach gebundenen, oder 2^o stark gebundenen angeregten Zuständen des Moleküls darstellen²⁾. Die Übergänge des ersten Typus ergeben enggelegene Bandengruppen mit recht scharf ausgebildeten Kanten (Bandengruppen bei 2540 und 2345 Å); die Banden des zweiten Typus stellen ausgedehnte kontinuierliche Fluktuationsbandengebiete dar, die sich mit kontinuierlich abfallender Intensität den atomaren Absorptionslinien an der langwelliger Seite anschliessen. Die vorliegenden Untersuchungen wurden hauptsächlich in den zwei Absorptionsgebieten des zweiten Bandentypus durchgeführt — das eine reicht von der 2537 Å Linie bis ca. 3200 Å (bei sehr hohen Dampfdichten), das andere dehnt sich von der 1849 Å—Linie nach langen Wellenlängen aus, indem es bei hohen Dampfdichten über die Bandengruppe 2345 Å recht weit hinüberreicht. Die Potentialkurven der beiden Molekülzustände für einen Übergang des letzten Typus sind in der Fig. 1 dargestellt. Die Absorption erfolgt aus einem echten Molekülzustand von schwacher Bindung (der Teil der Kurve unterhalb der gestrichelten Linie), oder aus einem Stosszustand zweier Atome mit positiver kinetischer Energie (linker Teil der unteren Kurve, oberhalb der gestrichelter horizontalen Linie).

K u h n und F r e u d e n b e r g³⁾ haben orientierende Versuche über das Verhalten der Absorption in der langwelligigen Bande durchgeführt. Sie haben gezeigt, dass bei konstanter Temperatur die Absorption in der gan-

1) Dies sind die weiter unten besprochenen Arbeiten von K u h n und F r e u d e n b e r g und von F r a n k. Vor einigen Jahren hat auch der Verfasser einige Messungen ausgeführt, deren Resultate aber wahrscheinlich wegen eines Rechenfehlers entstellt sind (S. Anm. 1, S. 226).

2) Ein ausführlicher Bericht über den heutigen Stand der Theorie der Struktur des Bandenspektrums des Quecksilberdampfes befindet sich bei W. F i n k e l n b u r g, Phys. ZS. 34, 529, 1933; er sei noch durch die Arbeit des Verfassers vervollständigt: S. M r o z o w s k i, ZS. f. Phys., 87, 340, 1934.

3) H. K u h n und K. F r e u d e n b e r g ZS. f. Phys., 76, 38, 1932.

zen Bande proportional zum Quadrat des Dampfdruckes wächst, was mit der Annahme im Einklang steht, dass die Absorption durch die Anwesenheit der zweiatomigen Moleküle bedingt ist. Weiter haben sie festgestellt, dass die Überhitzung des Dampfes im kurzwelligen und mittleren Gebiet auf die Absorption keinen bemerkbaren Einfluss ausübt, im langwelligen dagegen die Absorption verstärkt. Diese Erscheinung wurde von ihnen auf Grund der Fig. 1 erklärt, indem darauf hingewiesen wurde, dass die Erhöhung der Temperatur eine Abnahme der Konzentration der echt gebundenen Moleküle dagegen eine Zunahme der Stesszustände von hoher kinetischer Energie bewirkt.

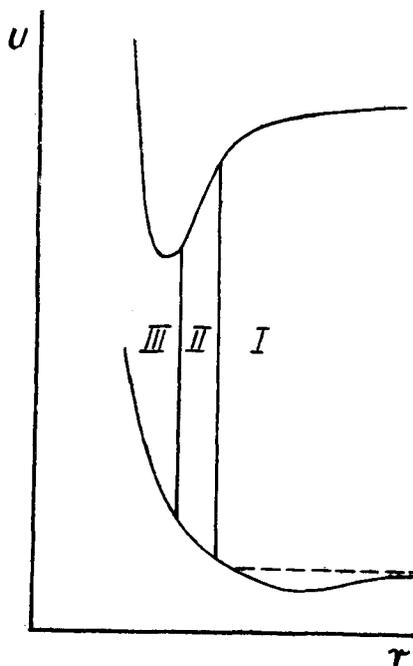


Fig. 1.

Die Ergebnisse ihrer Arbeit wurden nach einem Verfahren erhalten, dass keinen Anspruch auf hohe Genauigkeit haben kann, indem die Lage der recht scharfen kurzwelligen Grenze der durchgelassenen kontinuierlichen Strahlung einer Wasserstoffentladung als die Stelle von gewisser konstanter Absorption definiert und die Verschiebung dieser Grenze bei Variation der Versuchsbedingungen studiert wurde. Nach Berücksichtigung der gefundenen quadratischen Druckabhängigkeit konnte eine Kurve des relativen Absorptionskoeffizienten α in Abhängigkeit von der Wellenzahl konstruiert werden, die in logarithmischer Skala zuerst bei der Resonanz-

linie 2537 Å einen starken Abfall und dann bis zu den am weitesten nach langen Wellenlängen gelegenen Messpunkten einen linearen Verlauf (die Neigung der Geraden beträgt ca. $\frac{3,2}{10000}$) aufweist. Dieser Teil der Absorptionskurve entspricht dem in Fig. 1 mit II bezeichneten Gebiet, wo die beiden, d. h. die untere wie auch die obere, Potentialkurven annähernd durch Gerade approximiert werden können. Wie K u h n und F r e u d e n b e r g hingewiesen haben, ergibt sich die Linearität der $\lg \alpha$ — Kurve als direkte Folge des M a x w e l l s c h e n Geschwindigkeitsverteilungsgesetzes für die zusammenstossenden Atome.

Dass der von K u h n und F r e u d e n b e r g gefundenen quadratischen Druckabhängigkeit der Bandenabsorption im Quecksilberdampf keine allgemeine Gültigkeit entspricht, hat F r a n k¹⁾ gezeigt, der die Absorption der 1854 Å-Linie untersucht hat. Er hat gefunden, dass die Absorption sich dem Druck proportional verändert und dass der Einfluss der Überhitzung recht stark ist (d. h. dass die berechnete Wärmertönung Q ca. 8 Kcal/Mol beträgt). Die Druckproportionalität der Absorption könnte durch reine atomare Absorption bedingt sein, wenn der Absorptionskoeffizient für die 1849 Å-Resonanzlinie ca. 30-mal grösser als der aus den Dispersionsmessungen erhaltene wäre. Es scheint aber dem Verfasser, dass ein so grosser Fehler bei Dispersionsmessungen nicht begangen werden konnte; man hat hier mit einer neuen Erscheinung zu tun, deren Zusammenhang mit den gänzlich verschiedenen Verhältnissen in der langwelligen Bande näheren Untersuchung wert ist.

Um das Verhalten der Absorption für eine bestimmte Wellenlänge bei Variation des Druckes und der Temperatur zu charakterisieren, werden in der vorliegenden Arbeit folgende zwei Grössen benutzt, die den in der Thermodynamik eingeführten entsprechenden Grössen völlig analog sind. Dies sind die Verdampfungswärme λ und die Dissoziationswärme Q der Bandenträger für die gegebene Wellenlänge. Die Verdampfungswärme wird durch die thermodynamische Formel definiert:

$$\lg_{10}(\alpha, T) = -\frac{\lambda}{2,3RT} + \text{Const.} \quad (1)$$

wo einige Zusatzglieder ihrer Kleinheit wegen vernachlässigt wurden. Diese Formel trifft im Fall des gesättigten Dampfes zu, indem α den zur Konzentration der Bandenträger der entsprechenden Art proportionalen Absorptionskoeffizient darstellt (α, T stellt den Partialdruck der Bandenträger

¹⁾ J. M. F r a n k, Phys. ZS. der Sowjetunion, 4, 637, 1933.

dar¹⁾. Die Dissoziationswärme Q ergibt sich aus der Gleichung:

$$Q = -2,3 RT^2 \cdot \frac{d(\lg \alpha \cdot T^n)}{dT} \quad (2)$$

wo $n=2$ nach einer angenäherten Formel von Carelli und Pringsheim¹⁾ oder $n=3/2$ nach Koernicke²⁾ ist. Diese Formel trifft im Fall des Dampfes von konstantem Druck zu.

Wenn man statt α in den beiden Formeln Integrale $\int \alpha_\lambda d\lambda$ über alle Absorptionsgebiete, die Übergängen von echt gebundenen Molekülzuständen darstellen, einführt, so bekommt man die wahren Verdampfungs- und Dissoziationswärmen der betrachteten Moleküle (λ_w und Q_w). Der in dieser Weise durch Untersuchungen der Absorption in der 2540 Å-Banden-Gruppe von Kuhn und Freudenberg (l. c.) bestimmte Q_w -Wert ergab sich zu 1.6 Kcal/Mol. Wenn die Absorption der dem Minimum der Potentialkurve des Normalzustandes entsprechenden Wellenlängen untersucht wird, so ist von vornherein zu erwarten, dass der Q -Wert etwas grösser als Q_w sich ergeben wird, es ist aber schwer, auf diese Weise den Frank'schen Befund (8 Kcal/Mol) zu erklären, weil die Abweichung zu gross erscheint.

Nach allem obengesagten ist zu erwarten, dass in einer Bande des betrachteten Typus die Messungen der Q -Werte von Q_{max} ($\geq Q_w$) in der Nähe der Resonanzlinie an in der Richtung der grösseren Wellenlängen immer kleinere (und weiter auch negative) Zahlenwerte ergeben werden. Was die Verdampfungswärme betrifft, so gilt für die zweiatomigen Moleküle die Gleichung

$$\lambda_w = 2 \cdot \lambda_1 - Q_w, \quad (3)$$

wo λ_1 die Verdampfungswärme der Atome darstellt¹⁾. Es soll also λ in der Bande von $2\lambda_1 - Q_{max}$ bei der Resonanzlinie bis über $2\lambda_1$ beim Fortschreiten nach grösseren Wellenlängen wachsen. Es ist aber zu bemerken, dass in der Formel (3) schon die Annahme der quadratischen Druckabhängigkeit enthalten ist; wenn diese nicht zutrifft, so muss man eine Modifikation einführen, die in § 4 besprochen wird.

§ 1. Die Apparaturanordnung.

Die allgemeine Apparaturanordnung ist in Fig. 2 dargestellt. F ist ein Funke, der von einem 6 KV (2 KW) Transformator gespeist wird und mit einer Kondensatorenbatterie parallel geschaltet ist. Das mittels einer

¹⁾ A. Carelli und P. Pringsheim, ZS. f. Phys., 44, 643, 1927.

²⁾ E. Koernicke, ZS. f. Phys., 33, 219, 1925.

Linse in ein paralleles Bündel verwandelte Funkenlicht wird nach Passieren des den Quecksilberdampf enthaltenden Absorptionsfäßes *A* mittels einer zweiten Linse auf dem Spalt eines Hilgerschen Monochromators *M* gesammelt. Der Monochromator erlaubt, das Licht einer bestimmter Wellenlänge auszusondern und es mittels einer dritten Linse auf die empfindliche Schicht einer Photozelle *P* zu konzentrieren. Dank einer in der Fig. 2 nicht eingezeichneten Anordnung (Prismen und Linsen) konnte das spektral unzerlegte Licht des Funkens *F* direkt (d. h. ohne Absorption) auf die Photozelle gerichtet werden, was die Überwachung der Intensitätskonstanz des Funkens zum Zweck hatte. Eine geeignete Klappvorrichtung ermöglichte es, den durch das verschiedene Wege durchlaufende Licht hervorgerufenen Photoeffekt abwechselnd zu messen. Der Lichtweg von *M* bis *P* wurde mittels schwarzen Papier vor gestreutem Funkenlicht geschützt.

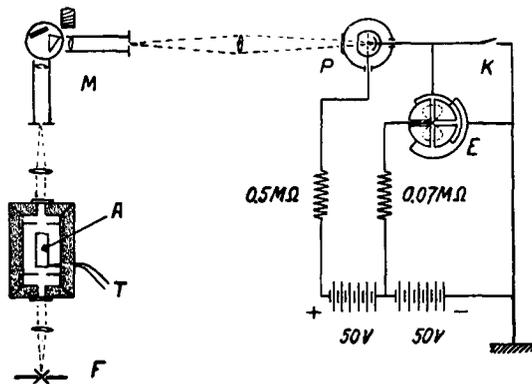


Fig. 2

Es wurden zwei verschiedene zylinderförmige Absorptionsgefäße mit planen Fenstern angewandt. Beide waren aus Quarz hergestellt, sorgfältig evakuiert und ausgeheizt, dann mit einigen Tropfen Quecksilbers versehen und zugeschmolzen. Eines von ihnen war 74 mm, das andere 114 mm lang: letzteres besaß ein Ansatzröhrchen, das aus dem das Absorptionsgefäß umfassenden elektrischen Ofen hinausragte und von einem zweiten Ofen (Zusatzofen) umgeben war. Das erstere wurde bei Absorptionsmessungen des gesättigten Dampfes benutzt, wobei das Gefäß in ein genau passendes Messingrohr hineingeschoben und erst dann in dem Ofen eingerichtet wurde. Das Messingrohr sollte das Gefäß vor Temperaturinhomogenitäten schützen. Das *Ni Al - Ni Cr* Thermoelement *T* wurde zwischen dem Quarzgefäß und Messingrohr angebracht. Das zweite Gefäß wurde ohne umfassendes Messingrohr bei allen anderen Messungen benutzt; der Zu-

satzofen war auf einem Messingkasten aufgewickelt, in welchem zwei Löcher, eines für das Ansatzrohr, das andere zur Einführung eines zweiten Thermoelementes durchbort waren. Im Innern des Hauptofens waren Azbestblenden angebracht; die Ofenfenster waren mit planen Quarzplatten verschlossen.

Die benutzte Photozelle war eine von Leiss bezogene edelgasgefüllte Cadmiumphotozelle, die in einem geerdeten Schutzkasten auf einem Block aus reinstem Paraffin eingerichtet wurde. Das Eintrittsfenster für das Funkenlicht war mit einer Quarzplatte verschlossen. Zwischen der Anode und Kathodezuleitung wurde auf der Photozelle ein geerdeter Schutzring aus Zinnfolie aufgeklebt. In dem Schutzkasten befand sich ein Gefäß, das mit Phosphorpentoxyd jeden Monat frisch gefüllt wurde. Das Elektrometer E war ein von dem Mechaniker C. Skłodowski konstruiertes Quadrantenelektrometer von mittelgrosser Empfindlichkeit. Die Elektrometerezuleitungen und der Ausschalter K (mit Platinkontakten) befanden sich auf Bernsteinisolatoren und waren elektrostatisch durch geerdete sie umgebende Metallröhren geschützt. Das Schaltschema ist aus der Fig. 2 ersichtlich, es ist nur zu bemerken, dass die Spannung an der Photozelle so weit unterhalb der Entladungsspannung gehalten wurde, dass die Proportionalität des Stromes und der Intensität des die Photozelle beleuchtenden Lichtes gesichert war.

§ 2. Das Messverfahren.

Die durchgelassene Lichtenergie I einer bestimmten Wellenlänge ist, wie bekannt, gleich $I_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}$, wo I_0 die beim kalten Ofen (es wurden Messungen für Wellenlängen durchgeführt, die relativ weit von den Resonanzlinien des Quecksilberdampfes liegen) durchgelassene Lichtmenge, α den gesuchten Absorptionskoeffizient des Dampfes und l die Länge des Absorptionsgefässes bedeuten. Da die gemessenen Photoströme i den Lichtenergien proportional sind, so wird $i = i_0 \cdot e^{-\alpha \cdot l}$, oder

$$\alpha = \frac{2,3}{l} \cdot \lg_{10} \left(\frac{i_0}{i} \right). \quad (4)$$

Wenn man in möglichst breiten Temperatur- und Druckgrenzen die Absorption untersuchen soll, so ist das Verfahren des Einschaltens verschiedener Kapazitäten in den Elektrometerkreis deswegen ungeeignet, weil dann in der Photozelle bei schwacher Absorption um mehrere Größenordnungen stärkere Ströme als bei starker Absorption induziert werden, was mit einer Verfälschung der Messergebnisse durch Ermüdungserscheinungen verbunden ist.

nungen in der Photozelle verbunden sein kann. Deshalb wurde ein Verfahren angewandt, bei dem der Photostrom nur in recht engen Grenzen variierte (1 : 20). Die Kapazität der elektrischen Messanordnung wurde konstant gehalten, der starke Abfall der Lichtintensität bei Absorptionssteigerung wurde durch entsprechende stufenweise Verbreiterung des Eintrittsspalt des Monochromators teilweise kompensiert (der Austrittsspalt war recht breit geöffnet). Dies Verfahren hatte auch einen anderen Vorteil, nämlich den, dass man den Elektrometer nicht zu eichen brauchte.

Die Eichung des Monochromatorspalt geschah auf verschiedene Weise. Zuerst wurde bei kaltem Ofen eine der Linsen entsprechend abgeblendet, und dann die Photoströme bei verschiedenen Spaltöffnungen verglichen; ein zweites Mal wurde dieselbe Eichung durchgeführt während einer Messserie, bei einer entsprechend starken Absorption. Diese zweite Eichung wäre der ersten vorzuziehen, weil während der Arbeit bemerkt wurde, dass das Stromverhältnis von der Blendenform ein wenig abhängt; da aber wegen der unvermeidlichen Schwankungen der städtischen Netzspannung eine sehr genaue Temperaturkonstanz während einer länger dauernder Eichung nicht erreicht werden konnte ($\Delta T \leq 3^\circ \text{C}$), so war die zweite Eichung mit einem Fehler von derselben Grössenordnung behaftet (ca. 4%).

Die Spaltbreite konnte in recht weiten Grenzen variiert werden (1 : 100), so dass mit der beschriebenen Anordnung Lichtenergien im Bereich von 1 bis 2000 gemessen werden konnten. Die Genauigkeit der Messergebnisse ist wesentlich durch die spontanen und kontinuierlichen Intensitätsschwankungen des Funkenlichtes, und durch die Temperaturschwankungen des Absorptionsgefässes, beschränkt. Die Eichungsfehler des Monochromatorspalt wurden durch vielfache Wiederholung der Eichung sehr klein gemacht; die Genauigkeit der elektrischen Messanordnung ist so gross, dass sie nicht berücksichtigt werden muss. Was die Intensitätsschwankungen des Funkens betrifft, stammten sie von den Schwankungen in der städtischen Netzspannung. Es hat sich ergeben, dass es kurzdauernde (5—10 Min.) regellose Spannungsschwankungen gibt, die bei grösserer Häufung der Messpunkte in verschiedenen Tagen unschädlich gemacht werden können, und konstante, kontinuierlich verlaufende Spannungszu- oder -abnahmen, die in gewissen Tagesstunden hervortreten und wahrscheinlich mit dem Stromverbrauch in der ganzen Stadt zusammenhängen. Der letzten Fehlerquelle wurde anfänglich nur derweise entgangen, dass an verschiedenen Tagen die Messerien in verschiedenen Richtungen zu derselben Zeit durchgeführt wurden. Später aber wurde in gewissen Tagesstunden (z. B. während der Abenddämmerung) überhaupt nicht gearbeitet.

Ausser diesen Spannungsschwankungen sind noch die Intensitätsschwankungen zu berücksichtigen, die mit der Variation der Funkenlänge direkt verbunden sind. Da beim Einschalten des Funkens die Funkenlänge sich anfänglich wegen der Erwärmung der Zuführungsdrähte und der Elektroden verkürzt, wurde vor jeder Messung der Funke ca. 5 Minuten eingeschaltet und das Eintreten des Gleichgewichtszustandes abgewartet. Während einer Messserie vergrössert sich die Funkenlänge infolge der Zerstäubung — dies wurde berücksichtigt, indem nach Beendigung jeder Messserie nocheinmal der Photostrom beim kalten Ofen bestimmt wurde. Es ist zu bemerken, dass die am Anfang von § 1 beschriebene Vorrichtung nur die Überwachung der Intensitätskonstanz des Funkens ermöglichte, nicht aber den Richtungssinn der Intensitätsschwankung des den Monochromator verlassenden Lichtes aufklären konnte. Dies stammt, wie der Verfasser sich überzeugt hat, davon, dass auf den Monochromatorspalt der zentrale Teil des Funkens abgebildet wurde, die totale Intensität des Funkens und die Intensität des zentralen Teiles (von konstanten Abmessungen) weisen aber verschiedene Abhängigkeit von den Spannungsbedingungen und der Funkenlänge auf.

Die Messungen wurden nur dann durchgeführt, wenn das Thermoelement eine Zeitlang vor der Messung genügende Konstanz der Temperatur aufwies; auch wurden nur diejenigen Messungen berücksichtigt, während deren Durchführung die Temperatur um weniger als $1^{\circ} C$ schwankte. Bei der Temperaturablesung wurde immer eine Korrektur angebracht, die auf der Berücksichtigung der jeweiligen Zimmertemperatur beruhte, was deshalb unbedingt nötig war, weil die zweiten Lötstellen der Thermoelementen sich nicht in einem konstanten Temperaturbad, sondern frei in der Zimmerluft befanden und die Schwankungen der Zimmertemperatur durch Veränderungen des Nullpunktes des Millivoltmeters nicht kompensiert wurden.

§ 3. Die Messergebnisse.

Die Messungen wurden für eine Reihe von Spektrallinien der *Cd*-, *Zn*- und *Al*-Funken durchgeführt: 1) $2749\text{Å}-Cd$, 2) $2573\text{Å}-Cd$, 3) $2557\text{Å}-Zn$, 4) $2313\text{Å}-Cd$, 5) $2195\text{Å}-Cd$, 6) $2144\text{Å}-Cd$, 7) $2100\text{Å}-Zn$, 8) $2062\text{Å}-Zn$, 9) $2026\text{Å}-Zn$, und 10) $1990\text{Å}-Al$. Da der Cadmiumfunke sehr ruhig brennt, der *Zn*-Funke ein wenig und der *Al*-Funke sehr stark flackert (indem der Funke nicht gleichmässig auf der ganzen Oberfläche, sondern an verschiedenen Stellen der Elektroden überspringt), sind die Ergebnisse im Fall der Cadmiumlinien etwas sicherer, als im Fall der Zinklinien. Was die einzige Aluminiumlinie betrifft, so sind die Messungen auch aus einem anderen Grunde wenig genau, weil nämlich die Aussonderung einer so weit im

Ultraviolett liegenden Spektrallinie schwierig und die Intensität dieser Linie nach der Aussonderung relativ klein ist.

Eine typische Schar von Kurven, die den Verlauf des Absorptionskoeffizienten des Quecksilberdampfes zeigen, ist in Fig. 3 wiedergegeben. Sie stellt die Abhängigkeit einer zum Absorptionskoeffizienten des überhitzten Dampfes bei ca. 580° C ¹⁾ proportionalen Grösse von der Temperatur des Zusatzofens dar. Die Beobachtungswerte sind mit schwarzen Punkten bezeichnet. Als die genauesten müssen die mittleren Teile der Kurven angesehen werden, weil die Intensitätsschwankungen des Funkenlichtes den grössten Einfluss auf die anfänglichen Teile (kleine Dichten) der Kurven

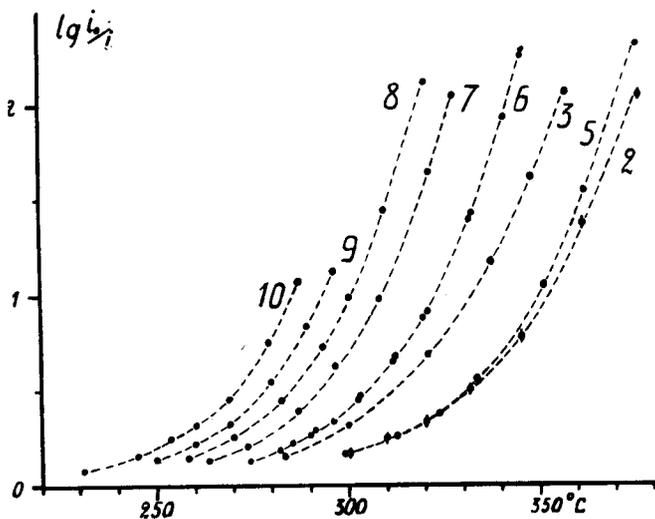


Fig. 3.

haben, bei sehr starker Absorption kann dagegen die Unreinheit der Aussonderung (es wurde kein Doppelmonochromator benutzt) durch die Anwesenheit eines Hintergrundes von Strahlungen verschiedener Wellenlängen die Messungen stören.

Die erhaltenen Messergebnisse wurden weiter folgenderweise ausgewertet: durch die Beobachtungspunkte wurden möglichst glatte Kurven eingezeichnet und die Ordinaten dieser Kurven (also die in dieser Weise gemittelten $\lg i_0/i$ -Werte) für sich um 10 Grad unterscheidende Temperaturen Abgelesen. Daraus wurden die entsprechenden Absorptionskoeffizienten α nach Formel (4) berechnet und in Fig. 4 die Werte von $\lg \alpha$ in Abhän-

¹⁾ Die Temperatur schwankte von 570° bis 590° C, da aber die Einwirkung der Überhitzung schwach ist, kann daraus kein grösserer Fehler stammen.

gigkeit von $\lg p$, wo p den der Zusatzofentemperatur entsprechenden Druck des gesättigten Dampfes bezeichnet, eingetragen. Die Absorptionskoeffizienten α sind hier, so wie auch weiterhin in der ganzen vorliegenden Arbeit, in cm^{-1} angegeben. Aus dem geradlinigen Verlauf dieser Kurven ist zu schliessen, dass im Bereich der den Beobachtungen unterzogenen Drucke

$$\alpha = C \cdot p^\gamma, \quad (5)$$

wo C und γ für jede Kurve verschiedene Konstanten bedeuten, Entgegen der Erwartung sind die Exponenten γ von 2 verschieden; die aus der Neigung der Geraden gefundene Zahlenwerte sind in einer Tabelle zusammengestellt.

Analoge Messungen wurden im Fall des gesättigten Dampfes durchgeführt und ganz ähnlich ausgewertet, d. h. die Absorptionskoeffizienten wurden den ausgeglätteten Kurven entnommen, daraus die Grössen $\lg(\alpha T)$ berechnet und in Abhängigkeit von $\frac{1}{T}$ in einem Diagramm dargestellt. Wie aus der entsprechenden Fig. 5 ersichtlich ist, erhält man Gerade, die durch die Formel (1) dargestellt werden können und aus deren Neigung man die Verdampfungswärmen λ berechnen kann. Die gefundenen Zahlenwerte sind in der Tabelle angegeben (in Kcal/Mol)¹⁾.

Tabelle.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wellenlänge	2749	2573	2557	2313	2195	2144	2100	2062	2026	1990 Å
γ	1,98	1,81	1,72	2,00	1,90	1,95	1,97	1,93	1,90	1,87
λ	28,5	26,2	24,4	29,4	26,5	26,3	—	27,1	—	24,2

¹⁾ Der Verfasser hat vor einigen Jahren die Verdampfungswärmen λ auf zwei verschiedenen Wegen bestimmt und ca. zweimal kleinere als die in der Tabelle angegebene Zahlenwerte gefunden (Fluoreszenzbeobachtungen: ZS. f. Phys. 55, 338, 1929, und Absorptionsbeobachtungen: Phys. Rev., 36, 1168, 1930, oder Wszechświat 101, 1930). Da es mir nicht möglich war, die früher erhaltenen Aufnahmen erneut zu photometrieren, habe ich Versuche nach dem zweiten Verfahren angestellt, die mit der Tabelle annähernd übereinstimmende Resultate ergaben. Dies zeigt, dass das früher von mir angewandte Verfahren, obwohl sehr wenig genau, jedoch korrekt ist, und deshalb scheint mir, dass die Diskrepanz der Ergebnisse wahrscheinlich nur von einem bei der Auswertung aller früherer Messergebnisse wiederkehrenden Rechenfehler stammen könnte.

In der Fig. 6 sind in graphischer Form alle Resultate der vorliegenden Arbeit dargestellt. Zuerst ist der Verlauf des $lg\alpha$ in Abhängigkeit von der Wellenzahl eingetragen. Die obere Kurve entspricht der Absorption

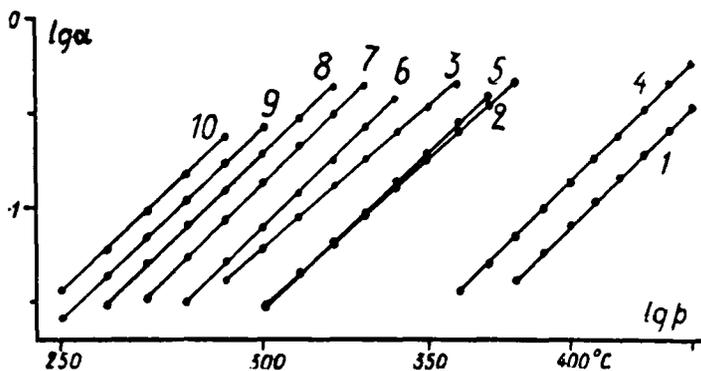


Fig. 4

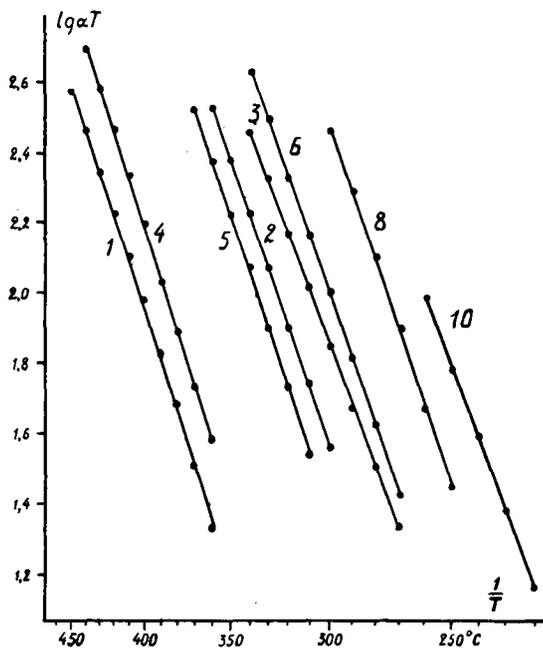


Fig. 5.

des gesättigten Dampfes bei 300° C (die Zahlenwerte wurden durch Extrapolation der Geraden in Fig. 5 erhalten), die untere — der Absorption des zu ca. 580° C überhitzten Dampfes von gleichem Druck (die Geraden in

Fig 4 wurden bis zur Temperatur $300^{\circ} C$ des Zusatzofens extrapoliert). Um den Leser die Zuordnung der Beobachtungspunkte den verschiedenen Absorptionsgebieten des Quecksilberdampfes zu erleichtern, wurden da-

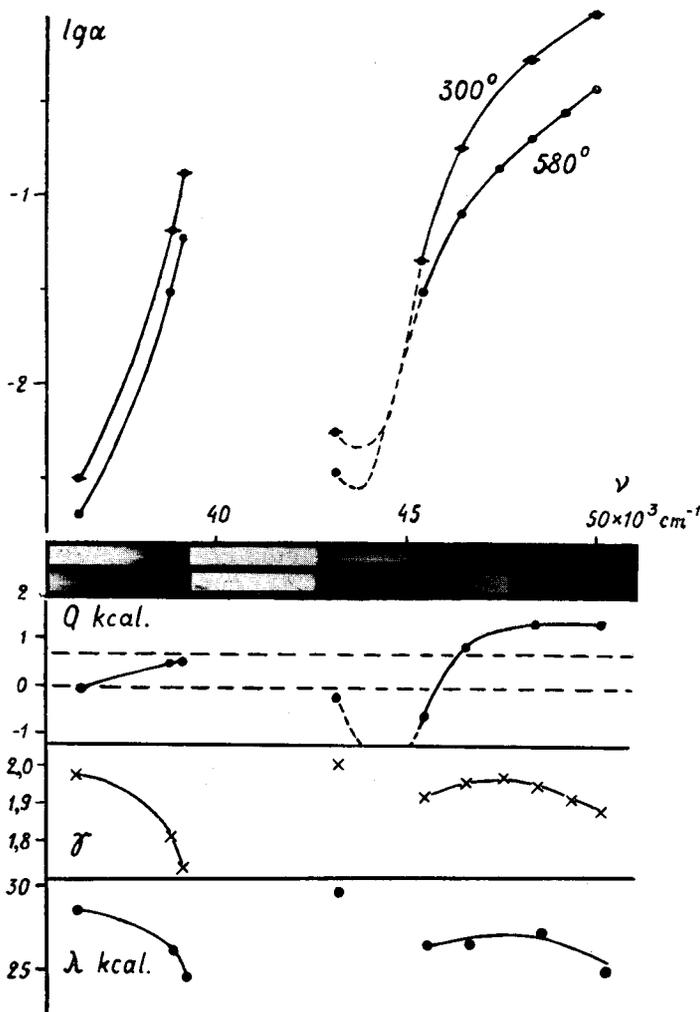


Fig. 6.

runter Aufnahmen des Absorptionsspektrums bei zwei verschiedenen Dampfdrücken hinzugefügt. Es ist zu bemerken, dass die Wellenlängenskala dieser Spektren der Ungleichmässigkeit der Dispersion des Quarzes wegen nur in einer sehr groben Übereinstimmung mit den oben ange-deuteten Wellenzahlen bleibt.

Die drei unteren Zeichnungen stellen den Verlauf der Dissoziationswärme Q , des Exponenten γ und der Verdampfungswärme λ für verschiedene Absorptionsgebiete dar. Die γ und λ -Werte sind der Tabelle entnommen, die Q -Werte wurden aus den oben in Fig. 6 angegebenen Kurven berechnet. Die letzteren ergeben direkt die durch die Überhitzung des Dampfes von 300° bis $580^\circ C$ hervorgerufene Abnahme des Absorptionskoeffizienten und daraus kann nach einer von den zwei in der Einleitung angegebenen Formeln (2) die Dissoziationswärme berechnet werden. Die nach den beiden Formeln errechneten Q -Werte weisen eine konstante Differenz auf, so dass sie in einer Zeichnung dargestellt werden können, indem nur das Nullniveau verschoben erscheint (die untere gestrichelte Nulllinie entspricht der Formel von Koernicke, die obere—der Carelli-Pringsheim'schen Formel). Der allgemeine Verlauf der Q -Werte wurde in der vorliegenden Arbeit auch unmittelbar geprüft, indem die Temperatur des Zusatzofens konstant und die Temperatur des Hauptofens variiert wurde. Die Beobachtungen ergaben recht stark gestreute Q -Werte, was wahrscheinlich durch die Kleinheit des Effektes hervorgerufen ist, doch ist der Verlauf der Mittelwerte dem in der Fig. 6 eingetragenen Werten annähernd gleich.

Die Angaben der Fig. 6 besitzen eine Unsicherheit, die auf den recht weitgehenden Extrapolationen bei der Konstruktion der $lg\alpha$ -Kurven beruht. Die Kurven in Fig. 4 und 5 können ausserhalb der untersuchten Druckgebieten einen vom geradlinigen abweichenden Verlauf besitzen; gleichzeitig werden die γ und λ -Werte der Tabelle (und in Fig. 6) aus denselben Grunde unvollständig, weil die Angaben für verschiedene Wellenlängen einer bestimmter Temperatur und einem bestimmten Dampfdruck nicht entsprechen.

§ 4. Diskussion der Messergebnisse.

Die Ergebnisse der Untersuchungen von Kuhn und Freudenberg und von Frank erlauben, die Fig. 6 zu vervollständigen. Wenn man den Kuhn-Freudenberg'schen relativen Absorptionskoeffizient für die Wellenlänge 2749 \AA dem vom Verfasser gefundenen Wert gleichsetzt, so wird die Verlängerung der Fig. 6 nach langen Wellen erhalten. Nach kurzen Wellenlängen steigt dann die Kuhn-Freudenberg'sche Kurve beträchtlich steiler an als die in Fig. 6 angegebene, doch ist zu berücksichtigen, dass die Extrapolation von Kuhn und Freudenberg in diesem Gebiet zu falschen Werten führen musste, weil sie sich auf quadratischer Druckabhängigkeit der Absorption gründete, die ge-

rade in der Nähe der Resonanzlinie nicht erfüllt ist ¹⁾. Nach langen Wellen schmiegt sich die Kurve der meinigen sehr gut an; es fällt der Logarithmus des Absorptionskoeffizienten mit der Wellenzahl linear ab und in diesem Gebiet sind die Ergebnisse von K u h n und F r e u d e n b e r g wahrscheinlich annähernd korrekt, weil der Koeffizient γ einen von 2 wenig abweichenden Wert zu haben scheint. Was den Einfluss der Überhitzung betrifft, so ist die Bemerkung von K u h n und F r e u d e n b e r g, dass in der Umgebung von 2749 Å die Überhitzung keinen merkbaren Einfluss auf die Absorption zu haben scheint, mit der Fig. 6 in Übereinstimmung. Weiter nach langen Wellenlängen hin werden nach K u h n und F r e u d e n b e r g negative Werte von Q beobachtet.

Das zweite zum langwelligen analoge Absorptionsgebiet erstreckt sich von 2250 Å nach kurzen Wellenlängen hin. Wenn man die Fig. 6 durch den von F r a n k gefundenen Wert des Absorptionskoeffizienten für die 1854 Å-Linie vervollständigt, so ergibt sich ein ähnlicher Verlauf der $\lg \alpha$ -Kurve: ein schroffer Abfall in der Nähe der Resonanzlinie 1849 Å (Absorptionsgebiet I), dann tritt ein linearer Abfall nach langen Wellenlängen hervor, die Neigung dieser Geraden ist aber wesentlich geringer.

ca. $\frac{1,65}{10000}$ (Gebiet II). Endlich tritt ein starker Abfall hervor, der als Übergang zum Absorptionsgebiet III gedeutet werden muss; mit dieser Deutung ist die Erscheinung in Übereinstimmung, dass dieser Abfall an der Stelle der langwelligsten Steubing'schen Fluoreszenzbanden erfolgt. Es ist leicht zu sehen, dass in dem betrachteten Fall der mit der 1849 Å-Resonanzlinie zusammenhängenden Bande das Minimum der oberen Potentialkurve (Fig. 1) relativ zum Minimum der oberen Potentialkurve der langwelligen Bande nach grösseren Kernabständen r verschoben ist. Dies wird erstens durch die kleinere Neigung der Geraden $\lg \alpha$ im Gebiet II und zweitens durch den Einfluss der Überhitzung bewiesen ²⁾. Negative Dissoziationswärmewerte werden in der betrachteten Bande nur im Gebiet III beobachtet, im Vergleich mit der langwelligen Bande, wo sie schon im Gebiet II hervortreten.

F r a n k hat in der Absorption der 1854 Å-Linie für Q ca. 8 Kcal/Mol gefunden, was mit den Ergebnissen der Beobachtungen von Eliaschevitch

¹⁾ Man könnte die K u h n - F r e u d e n b e r g'sche Kurve als Absorptionskurve bei sehr kleinen Dampfdichten auffassen, dann wäre aber der Verlauf im langwelligen Teil wegen weitgehender Extrapolation unsicher.

²⁾ Dass bei wachsender Überhitzung die Absorption im Gebiet 2100—2026 Å geschwächt wird, hat vor mehreren Jahren der Verfasser beobachtet (ZS. f. Phys. 50, 657, 1928).

über den Einfluss der Überhitzung auf die Reemission der Linien 1854, 1862, 1935 und 1990 Å in Übereinstimmung ist¹⁾ Wie vom Verfasser mehrmals betont wurde, stellt die Reemission wahrscheinlich eine Erscheinung molekularen Ursprungs dar²⁾. Deshalb wäre zu erwarten, dass die Wärmetönung ca. 2 Kcal/Mol nicht übersteigen sollte; wenn die Erscheinung atomaren Ursprung hätte, so wäre der Q -Wert geringer. Jedenfalls sind so hohe Q -Werte unerwartet, und es wäre sehr erwünscht diese Unstimmigkeit durch genauere Messungen zu klären, weil die Angaben von Eliaschewitsch nur angenäherte Schätzungen darstellen und die letzteren von dem für die Linie 1990 Å vom Verfasser in Absorption gefundenen Q -Wert abweichen. Obwohl die Verschiedenheit der Resultate nicht als eine Diskrepanz bezeichnet werden muss, da die totale Absorption durch Überlagerung mehrerer Prozesse zustande kommen kann, scheint eine so weitgehende Verschiedenheit der Ergebnisse wenig wahrscheinlich zu sein. Die maximale vom Verfasser gefundene Dissoziationswärme von 1,3 Kcal/Mol übersteigt die Dissoziationswärme des unangeregten Hg_2 -Moleküls nicht, was mit den Erwartungen in völliger Übereinstimmung ist.

Wenn wir jetzt zur Betrachtung der beiden unteren Zeichnungen der Fig. 6 übergehen, so muss ausdrücklich betont werden, dass hier stark von der Theorie abweichende Werte für die Exponenten γ gefunden wurden. Was die Unterschreitungen der Verdampfungswärmen λ unter die theoretische Grenze von $2 \lambda_1 - Q_{max}$ (ca. 28,5 Kcal/Mol) betrifft, so ist darin keine neue Erscheinung zu erblicken, weil $\lambda = \gamma \cdot \lambda_1$ sein muss, wenn der Einfluss der Überhitzung verhältnismässig ($Q \ll \lambda$) klein ist. Deshalb muss auch der Verlauf der λ -Werte dem der γ -Werte ganz ähnlich sein, was durch die Messungen vollständig bestätigt wird.

Alle molekularen und quasimolekularen (wie z. B. die Stossdämpfungsverbreiterung am Rande der Linien) Prozesse, in denen zwei Atome gleichzeitig eine Rolle spielen, sind nur mit $\gamma = 2$ verträglich. Da die Abweichungen von der Beziehung $\gamma = 2$ in der Nähe der Resonanzlinie stark wachsen (es sei auch die Angabe Franks berücksichtigt, dass $\gamma = 1$ für 1854 Å), so ist vielleicht mit der Überlagerung eines reinen Atomprozesses ($\gamma = 1$) und der molekularen Absorption ($\gamma = 2$) zu rechnen. Der Absorptionskoeffizient des Atomprozesses müsste dann von den Resonanzlinien an einen stetigen Abfall aufweisen, dagegen wäre der Abfall

1) Die Originalarbeit von Eliaschewitsch war mir unzugänglich; die obigen Angaben wurden der Arbeit von Frank (l. c.) entnommen.

2) Vgl. S. Mrozowski, ZS. f. Phys., 87, 340, 1934.

des Molekülprozesses (im Gebiet I und II) langsamer, und damit wäre das Anwachsen von γ verbunden. Es wäre dann leicht die Erscheinung zu erklären, dass im Gebiet III der kurzwelligen Bande (2144 und 2195 Å) der Exponent γ wieder kleiner wird. Obwohl der Verfasser keineswegs hohe Genauigkeit den Ergebnissen seiner Messungen zuschreibt, scheint die Realität dieser Tatsache besonders aus dem Umstand hervorzugehen, dass dieselbe Abweichung in dem Verhalten von λ auch gefunden wurde. Wenn im Gebiet III der Absorptionskoeffizient des Molekülprozesses stärker, als der atomare, abfällt, so wäre eine entsprechende Verkleinerung von γ zu erwarten.

Im Zusammenhang mit dieser Frage sei auf eine interessante Folgerung, die der Fig. 4 entnommen werden kann, hingewiesen. Wenn man den Verlauf der $lg\alpha$ -Kurve in Fig. 6 für die kurzwellige Bande bei verschiedenen Drucken und konstanter Temperatur aufzeichnet, so sieht man, dass bei kleinen Drucken der Abfall gleichmässig verläuft (ein rein atomare Effekt?). Bei Steigerung des Dampfdruckes tritt die den Übergang vom Gebiet II ins Gebiet III bestimmende Krümmung immer stärker hervor (Vorherrschen des Moleküleffektes?), gleichzeitig verkleinert sich die Neigung der Geraden im Gebiet II. Aus diesem Grunde ist dem oben angegebenen Neigungswert der Geraden eine nur angenäherte Gültigkeit beizumessen.

Die Annahme der Existenz einer atomaren Absorption in so weit von den Absorptionslinien entfernten Gebieten scheint aber dem Verfasser derart hypothetisch und unbegründet, dass es wünschenswert wäre nach einer anderen Erklärung der gefundenen Abweichungen zu suchen. Es ist vielleicht möglich, dass diese Abweichungen mit dem eigenartigen Charakter der Absorption der schwach gebundenen Moleküle direkt verbunden sind. Zum Schluss sei noch bemerkt, dass die dem Übergang nach einem schwach gebundenen 2^3P_2 -Molekülzustand entsprechende Bandengruppe bei 2345 Å wahrscheinlich in ganzer Ausdehnung ein völlig normales Verhalten aufweist ($\gamma = 2$ für 2313 Å).

Zusammenfassung.

Es wurden nach einem photoelektrischen Verfahren die Absorptionskoeffizienten des Quecksilberdampfes für 10 Wellenlängen bestimmt und ihre Abhängigkeit vom dem Druck und der Temperatur des Dampfes studiert. Der Verlauf der Absorption in Abhängigkeit von der Wellenlänge und der Einfluss der Überhitzung haben sich als übereinstimmend mit den theoretischen Erwartungen ergeben, dagegen wurden in der Druckabhän-

gigkeit Abweichungen von der Proportionalität zum Quadrat des Dampfdruckes (bei konstanter Temperatur) gefunden, die recht weit ausserhalb den Fehlergrenzen des Messverfahrens liegen.

Für das lebenswürdige Interesse an dieser Arbeit und wertvolle Diskussionen bin ich Herrn Prof. C. Białobrzęski besten Dank schuldig.

Warschau, Institut für theoretische Physik der Universität

Eingegangen am 2 August 1934.
