

Über die Boltzmann-Besetzung der Energieterme von Atomen und Molekülen

H. Krempl, München

Die Boltzmann-Statistik lehrt, daß

a) in Absorption der absorbierende Querschnitt in einer Bande, dargestellt durch die Extinktion E_E , das Gesetz

$$E_A = \log \frac{I_0}{I} = \epsilon_A \cdot c \cdot e^{-U_a/kT} \cdot d \quad \text{und}$$

b) in Emission, die Anregungsfunktion (Intensität) E_E einer Linie das Gesetz

$$E_E = \epsilon_E \cdot c \cdot e^{-U_a/kT} \cdot d$$

befolgt, wenn c die Konzentration der beteiligten Partner, d die Schichtdicke und U_a die jeweilige Termhöhe über dem Grundzustand bedeuten. ϵ_A und ϵ_E sind Atom- bzw. Molekükkonstanten (Übergangswahrscheinlichkeiten).

Beide Gesetze wurden in einem großen Temperaturbereich überprüft: (a) an den Benzol-Vorbande $\lambda = 2700 \text{ Å}$ im Bereich von -176 bis $+100^\circ\text{C}$; (b) an den Atomen C, Mg, Al, Zn, Pb und deren Ionen im Bereich von 8000 bis 40000°C , mit Hilfe der spektrochemischen Thermoanalyse in einem elektrisch aufgeheizten Plasma.

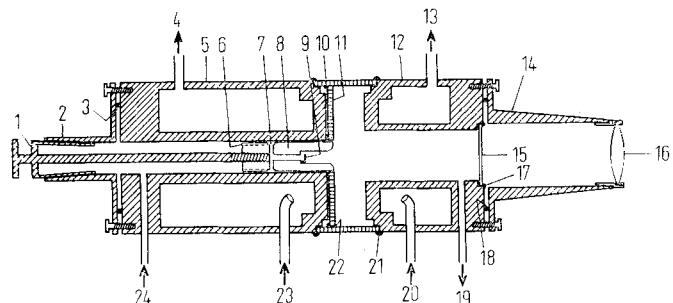
Bei nicht zu hohen Konzentrationen, also im Gültigkeitsbereich des Beerschen Gesetzes (a) bzw. in optisch dünnen Plasmen (b) erwies sich das von Boltzmann statistisch vorausgesagte Gesetz als gültig.

Bei Ausgangstermen, die in der Nähe der Ionisierungsgrenze liegen, wurde in Emission eine Verarmung gegenüber der theoretisch zu fordernden Besetzung festgestellt, die auf einen Eingriff der umgebenden Plasmfelder in das ungestörte Termschema zurückgeführt werden kann.

Die Hohlkathode als Lichtquelle für die Emissionsspektralanalyse im Schumann-Gebiet

G. Milazzo, Rom (Italien)

Die nach dem Prinzip der Kathodenerstreuung arbeitende Hohlkathode (Abb. 1) ist als Lichtquelle, besonders zur Erzeugung der Spektren nichtmetallischer Elemente im Schumann-Gebiet, Bogen und Funken hauptsächlich aus zwei Gründen überlegen: Durch Kühlung und Bauart (Faraday-Effekt) werden Doppler- bzw. Stark-Effekt weitgehend vermieden, so daß Spektren mit sehr scharfen und untergrund-freien Linien erhalten werden. Durch Kombination der Hohlkathode mit einem Vakuum-Gitterspektrographen sind



1: Kontakt- und Justierstift der Hohlkathode
2: Normschliff
3; 18: Dichtungsringe
4; 13; 20; 23: Kühlung, Aus- und Eingang
5: Anodenblock
6: Hohlkathode
7: Gas-Kreislaufkanäle
8: Eigentliche Hohlkathode
10; 11: Pyrex-Glas-Isolierung
12: Kathodenblock
14: Verbindungsteil zum Spektrographen
15: LiF-Fenster
16: LiF-Linse
17; 21; 22: Dichtungen
19; 24: Trägergas-Aus- und Eingang

so die im Schumann-UV liegenden Metalloid- (z. B. Br, J, As) und Nichtmetall- (z. B. Si, Ge)-Spektren einfach und sehr genau zu vermessen. (In Zusammenarbeit mit der Vatikanischen Sternwarte wird ein Spektren-Atlas mehrerer Elemente im Schumann-Gebiet vorbereitet). Nach Möglichkeit stellt man die eigentliche Kathode aus dem zu untersuchenden Material her, andernfalls (Cl, Br, J, As) genügt auch deren Einbau in ein Trägermaterial (Al, Mg), u. U. als Verbindung. Jod ist so bis herab zu 10^{-8} g sicher nachweisbar. Durch das CO-Spektrum lassen sich Sauerstoff-Spuren indirekt feststellen.

Zur Photochemie und Spektroskopie von Acridinen

V. Zanker, F. Mader und W. Körber, München

Frühere photochemische Untersuchungen [6] an Acridin ergeben, daß in H-haltigen Lösungsmitteln bei O_2 -An- und Abwesenheit dasselbe Endprodukt, das schwerlösliche 9,9'-Diacridanyl und vermutlich noch das leichter lösliche Acridan auftreten. Unsere Untersuchungen zeigten darüber hinaus: In N_2 -gesättigtem Äthanol bildet Acridin (Konz. $> 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$) photochemisch ein farbloses Endprodukt (Reinigung durch Umkristallisieren aus Dimethylsulfoxid; $F_p = 262^\circ\text{C}$ unter N_2). Im UV-Spektrum zeigt diese Substanz eine aufgespaltene Acridan-Bande – ein Hinweis auf einen C_9 -gebundenen Substituenten – und eine schwache Bande bei $360 \text{ m}\mu$, die für Diacridanyle charakteristisch ist. Das IR-Spektrum ist mit dem des synthetischen 9,9'-Diacridanys (aus Acridin mit NaHg) identisch; auch die Elementaranalyse entspricht dem Diacridanyl. Das Massenspektrum liefert Bruchstücke der Massenzahl 180; dies zeigt, daß die 9,9'-Bindung die schwächste ist und die Verbindung in Acridin-Ionen zerfällt. In Analogie zum N,N'-Dimethyl-9,9'-diacridanyl, dessen Molgewicht ($M = 388$) sich infolge besserer Löslichkeit bestimmen läßt, und dessen Massenspektrum offensichtlich gleichartige Bruchstücke mit der Massenzahl 194 liefert, muß man als Photo-Reduktionsprodukt des Acridins das Diacridanyl ($M = 360$) annehmen.

Mit Acridin-Konzentrationen $< 5 \cdot 10^{-4} \text{ M}$ bildet sich in H-haltigen Lösungsmitteln photochemisch ein „lösliches Acridan“ als Endprodukt, das sich aus Dioxan und Cyclohexan isolieren ließ. Die UV-Analyse weist wieder auf ein C_9 -substituiertes Acridan (aufgespaltene Acridan-Bande) und die Elementaranalyse sowie die Molgewichtsbestimmung auf ein 9-Dioxanyl- bzw. 9-Cyclohexylacridan hin. Es ist daraus zu schließen, daß sich auch in anderen H-haltigen Lösungsmitteln aus Acridin C_9 -substituierte Acridane bilden. Auf Grund dieser Befunde wird von uns die Reaktion radikalisch formuliert, wobei die Primärreaktion die H-Übertragung vom Lösungsmittel unter Bildung eines 9-Acridanyl-Radikals ist. In O_2 -enthaltender Lösung konnten spektroskopisch ein O_2 -Addukt, wahrscheinlich das Diacridanyl-peroxyd, und dessen stabiles Zerfallsprodukt, das Acridon, nachgewiesen werden. Durch Fluoreszenz und Fluoreszenz-Polarisation wurden die Spektren einiger Acridane und Diacridanyle analysiert. Die typische strukturlose Acridan-Bande bei $300 \text{ m}\mu$ ist eine Überlagerung der 1L_b - mit der 1L_a -Bande. Die Aufspaltung der Acridan-Bande bei der C_9 -Substitution ist auf die langwellige Verschiebung der 1L_b -Bande zurückzuführen.

Die bei den Diacridanylen auftretende Vorbande um $360 \text{ m}\mu$ ist stark temperaturabhängig und verschwindet bei -183°C fast völlig. Dies läßt auf zwei konstellationsisomere Diacridanyle schließen, wobei das energiereichere das langwelliger (bei $360 \text{ m}\mu$) absorbierende ist. Im eingefrorenen Zustand zeigen die Diacridanyle eine interessante Photolyse unter Spaltung der 9,9'-C-C-Bindung und Elektronenablösung, wobei Acridinium-Kationen entstehen. Beim Auftauen der Lösung bildet sich – vollkommen reversibel – Diacridanyl zurück.

[6] Vgl. z. B. V. Zanker u. P. Schmid, Z. physik. Chem. NF 17, 11 (1958); A. Kellmann, J. Chim. physique 57, 1 (1960); M. Giurgea, V. Topa u. S. Haragea, ibid. 58, 705 (1961).