

Die Träger einiger Flammenspektren.

Von V. Kondratjew in Leningrad.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 14. Mai 1930.)

Es wird das Spektrum der Kohlenoxydflamme im Spektralbereich λ 5000 bis 2800 Å untersucht. Die in diesem Spektrum auftretenden Banden sind in Serien eingeordnet mit der Frequenzdifferenz $\sim 600 \text{ cm}^{-1}$. Das Spektrum wird dem Molekül CO_2 zugeschrieben. Es sind die Spektren der „Phosphoreszenz“-Flammen von CS_2 und Äther als Spektren von SO und S_2 im ersten Falle und von H_2CO im zweiten gedeutet.

Es existieren drei Klassen von Flammenspektren: 1. die ultraroten Rotations- und Rotations-schwingungsspektren, 2. die Bandenspektren, welche durch die Anregung des Elektrons in dem betreffenden Molekül hervorgerufen werden, und 3. die kontinuierlichen Spektren. Die letzten bilden den Untergrund fast aller Flammenspektren; ihre Deutung ist aber wegen der Strukturlosigkeit zurzeit völlig aussichtslos*. Die Schwingungs- und Bandenspektren sind in dieser Hinsicht in einer viel vorteilhafteren Lage. Es gibt aber auch hier eine ganze Menge von Spektren, welche noch nicht geklärt sind. Die vorliegende Arbeit ist eben der Deutung einiger von diesen Spektren gewidmet.

Das Spektrum der Kohlenoxydflamme. Zunächst wenden wir uns dem Spektrum der $(\text{CO} + \text{O}_2)$ -Flamme zu. Dies Spektrum besteht aus einer großen Anzahl von Banden, die sich vom Rot bis λ 2200 Å erstrecken und den „kontinuierlichen“ Untergrund überlagern. Mit abnehmendem Druck nimmt die Intensität des kontinuierlichen Untergrundes ab und die Banden treten deutlicher hervor. Der im Sichtbaren liegende Teil dieses Spektrums wurde von Weston** untersucht. Das von ihm angegebene Zahlenmaterial genügt aber nicht, irgendwelche Gesetzmäßigkeiten in dem Spektrum aufzustellen***. Daher war es sehr wünschenswert, die Weston-schen Messungen weiter ins Ultraviolett fortzusetzen. Zu diesem Zwecke habe ich das bei der Verbrennung des Kohlenoxyds auftretende Leuchten

* Es gibt in der Literatur nur ein paar Beispiele der kontinuierlichen Flammenspektren, die einigermaßen geklärt sind. Siehe z. B. M. Polanyi und G. Schay, ZS. f. Phys. **47**, 814, 1928 und H. Urey und J. Bates, Phys. Rev. **34**, 1541, 1929.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **109**, 176, 1925.

*** Vgl. z. B. einen derartigen Versuch von A. Fowler, F. Weston, l. c.

mit Hilfe eines Fuessschen Quarzspektrographen aufgenommen*. Das Gemisch von Kohlenoxyd und Sauerstoff ($\text{CO} + \text{O}_2$, manchmal auch $2\text{CO} + \text{O}_2$) strömte durch ein 20 cm langes und 3 cm weites Quarzrohr, welches mit einem Planfenster versehen war. Das Rohr befand sich in einem elektrischen Ofen, der auf die Temperatur von 600 bis 750° C geheizt

Tabelle 1**.

| $\lambda \text{ \AA}$ |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| 2784 <i>d</i> (1) | 2792 <i>d</i> (1) | 2806 <i>d</i> (1) | 2816 <i>d</i> (1) | | |
| 2833 <i>d</i> (1, 5) | 2841 <i>d</i> (1, 5) | 2856 <i>d</i> (1, 5) | 2864 <i>d</i> (1, 5) | | |
| 2879 <i>d</i> (1, 5) | 2890 <i>d</i> (1, 5) | 2904 <i>d</i> (1, 5) | 2913 <i>d</i> (1, 5) | | |
| 2929 <i>d</i> (1, 5) | 2941 <i>d</i> (2) | 2955 <i>d</i> (1, 5) | 2966 <i>d</i> (2) | | |
| 2980 <i>d</i> (1, 5) | 2991 <i>d</i> (2) | 3006 <i>d</i> (1) | 3020 <i>d</i> (2) | | |
| — | 3046 <i>d</i> (2) | — | — | 3089 <i>d</i> | |
| | 3100 <i>d</i> (2, 5) | 3117 <i>d</i> (1) | 3130 <i>d</i> (2, 5) | 3144 <i>d</i> (1) | |
| | 3158 <i>d</i> (2, 5) | 3171 (2, 5) | 3189 (2, 5) | 3202 (2, 5) | |
| | 3219 <i>d</i> (3) | 3233 (3) | 3249 <i>d</i> (3) | 3264 <i>d</i> (3) | |
| | 3282 <i>d</i> (3) | 3297 <i>d</i> (3) | 3315 <i>d</i> (3) | 3332/27 (3) | |
| | 3346 <i>d</i> (3) | 3360 <i>d</i> (3) | 3382 ? (3) | 3399/94 (3) | |
| | 3413 ? (3) | 3428 <i>d</i> (3) | 3447 (3) | 3470/60 (3) | |
| | 3484 ? (3) | 3506/496 (3, 5) | 3522 (2) | 3537 ? (3) | |
| | 3556 ? (2) | 3574 (3, 5) | 3597 ? (2) | 3613 <i>d</i> (3) | |
| | 3636/28 (1) | 3648 (3, 5) | 3673 <i>d</i> (1) | 3700/690 (3, 5) | |
| | 3712 (1) | 3724 (3) | 3755/47 (1) | 3776 <i>d</i> (3, 5) | |
| | | 3807 <i>d</i> (3) | 3832 <i>d</i> (3) | 3861/56 (3, 5) | 3889/77 (1) |
| | 3868 (1) | 3897/89 (3) | 3922/12 (2) | 3946 <i>d</i> (3, 5) | 3976/68 (2) |
| | 3954 (1) | 3988/76 (3) | 4009/00 (2) | 4045/35 (3, 5) | 4069 61 (2) |
| | | 4078/69 (2) | 4105/094 (2) | 4140/32 (3, 5) | 4159 <i>d</i> (2) |
| | | 4170 ? (2) | 4202 (2) | 4235/25 (3) | 4260 (3) |
| | | 4270 ? (1) | 4307/297 (2) | 4345/35 (3, 5) | 4367 ? (2) |
| | | | 4409 ? (2) | 4449/37 (3) | 4479 <i>d</i> (2) |
| | | | 4528 <i>d</i> (3) | 4567/53 (3, 5) | 4597 ? (2) |
| | | | 4646 ? (3) | 4674 <i>d</i> (2) | 4720 (2, 5) |
| | | | 4769 (3) | 4798 (3) | 4850 (1, 5) |
| | | | 4892 (3) | 4935 (3) | 4980 |
| | | | 5020 | 5082* | 5129* |
| | | | 5169* | 5226* | 5278* |
| | | | 5318* | 5392* | 5430* |
| | | | | 5555* | |

* Die Idee der Untersuchung des Spektrums vom brennenden Kohlenoxyd stammt von Herrn N. Semenoff. Ein Teil dieser Versuche wurde in Gemeinschaft mit Herrn A. Sagulin und mit Hilfe der Herren Stud. Warschawsky und Antonoff-Romanowsky ausgeführt. Dem zuletzt genannten Herrn bin ich für die Reindarstellung der Gase und für die Hilfe bei der Ausmessung der Platten besonders dankbar.

** Die Zahlen in Klammern bedeuten hier die Intensität der Banden (roh abgeschätzt, in willkürlichen Einheiten). *d* bedeutet diffus. In dieser Tabelle haben nur folgende fünf von den von mir ausgemessenen Banden keinen Platz gefunden: 3211 ? (1), 3364 (1), 3372 (1), 4020 (1), 4814 (1). Die mit Stern bezeichneten Banden sind der Westonschen Arbeit entnommen.

wurde. Der Druck des Reaktionsgemisches in dem Quarzrohr wurde von 60 bis 20 mm Hg variiert. Die meisten Aufnahmen wurden beim Druck von 30 mm Hg gemacht. Als Vergleichsspektrum diente das Eisenbogenspektrum. Fig. 1 stellt eine Reproduktion des Spektrums dar (dreifache Vergrößerung). Wie man sogar aus dieser Reproduktion sieht, ordnen sich die einzelnen Banden in bestimmte Serien, welche durch die für solche Serien charakteristische Intensitätsverteilung ausgezeichnet sind. Eine von diesen Serien ist in der Fig. 1 angedeutet. In der Tabelle 1 sind die Wellenlängen (λ) der von mir ausgemessenen Banden angegeben. Diese Zahlen beziehen sich auf die Mitte jeder Bande. Die Banden haben keine Kante und scheinen eine Häufung der Linien verschiedener Intensität darzustellen, welche sich um ein Zentrum oder besser um zwei Zentren gruppieren: sehr viele Banden hatten sich als Doppelbanden erwiesen. Die Banden, in denen keine Dublettstruktur gefunden war, sind fast immer diffus und verwaschen. Diese Tatsache macht es sehr wahrscheinlich, daß jede Bande eine Dublettstruktur habe. Die Banden der Tabelle 1 sind in sechs Serien eingeordnet. Ob diese Einordnung überall richtig ist, kann man nicht mit voller Sicherheit behaupten, da die Meßgenauigkeit nur einige Ångströmeinheiten betrug. Der regelmäßige Intensitätsverlauf längs jeder Serie (mit Ausnahme der vierten und der fünften Serie) macht jedoch diese Einordnung plausibel. Ob die Intensitätsschwankungen in der vierten und der fünften Serie reell sind oder ob sie von der Überlagerung der Banden herrühren (da diese manchmal sehr dicht aneinander liegen), ist eine offene Frage. Für alle sechs Serien ist eine ganz schwache Konvergenz sehr charakteristisch. Will man den Abstand zweier benachbarter Banden derselben Serie voneinander durch die Formel $\Delta \nu = a - b n$ darstellen, so erhält man für die Größe b den Wert $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$, während $\Delta \nu$ ungefähr gleich 600 cm^{-1} ist.

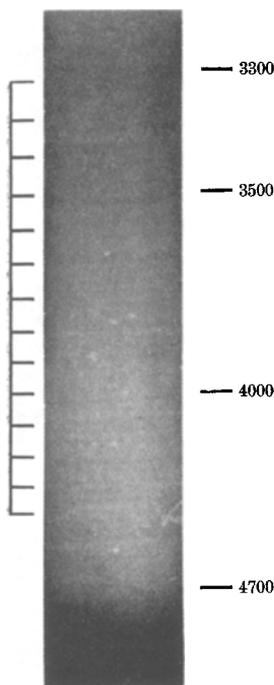


Fig. 1.

Überlagerung der Banden herrühren (da diese manchmal sehr dicht aneinander liegen), ist eine offene Frage. Für alle sechs Serien ist eine ganz schwache Konvergenz sehr charakteristisch. Will man den Abstand zweier benachbarter Banden derselben Serie voneinander durch die Formel $\Delta \nu = a - b n$ darstellen, so erhält man für die Größe b den Wert $\sim 1,5 \text{ cm}^{-1}$, während $\Delta \nu$ ungefähr gleich 600 cm^{-1} ist.

Was nun den Träger dieses Spektrums betrifft, so kommen hier die Moleküle CO , O_2 , CO_2 und vielleicht noch das Molekül O_3 in Frage. Die Moleküle CO und O_2 , deren Spektren sehr gut bekannt sind, scheiden sofort

aus und es bleiben nur CO_2 und O_3 . Das Spektrum von Ozon in Emission und auch in Absorption ist einigermaßen untersucht. Die Untersuchung des Emissionsspektrums verdanken wir Stark* und Johnson**, die des Absorptionsspektrums Ladenburg und Lehmann***, Chappius****, Stark† und Fowler und Strutt††. Vergleicht man die Banden der Kohlenoxydflamme mit den Emissionsbanden des Ozons wie auch mit seinen Absorptionsbanden, so wird man sofort überzeugt, daß diese beiden Spektren gar nichts miteinander zu tun haben. Die Ozonbanden sind sämtlich nach Rot abgeschattiert und haben scharf ausgeprägte Kanten. Das einzige, was diesen Spektren gemeinsam ist, ist der Spektralbezirk: beide Spektren liegen ungefähr in demselben Wellenlängenbereich †††.

Das in der Kohlenoxydflamme auftretende Bandenspektrum ist also keineswegs dem Ozon zuzuschreiben. Somit bleibt nur das Kohlenäuremolekül als Träger dieses Spektrums übrig. Die ultrarote Absorption†††† sowohl als auch das Ramanspektrum§ läßt beim CO_2 -Molekül die drei Kernschwingungen festlegen: 2352, 1338 (inaktiv) und 672 cm^{-1} . Die letzte Zahl liegt am nächsten, stimmt aber doch nicht ganz mit der von mir gefundenen Schwingung im Spektrum der Kohlenoxydflamme (600 cm^{-1})

* Ann. d. Phys. **43**, 319, 1914.

** Proc. Roy. Soc. London (A) **105**, 683, 1924; wie Johnson zeigt, gehören in der Wirklichkeit die meisten der von Stark angegebenen Banden dem Sauerstoff (Oz).

*** Verh. d. D. Phys. Ges. **8**, 125, 1906.

**** C. R. **91**, 985, 1880; **94**, 858, 1882.

† l. c.

†† Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 577, 1917.

††† Diese Tatsache gab offensichtlich K. Stuchtley (ZS. f. wiss. Photogr. **19**, 161, 1920) Anlaß, die Spektren zu identifizieren. Dieser Forscher hat nämlich das Spektrum des bei dem thermischen Ozonzerfall auftretenden Leuchtens untersucht und es dem Ozon selbst zugeschrieben. Wie aber M. Trautz und W. Seidel (Ann. d. Phys. **67**, 527, 1922) später gezeigt haben, leuchtet das reine Ozon nicht. (Ich habe auch einige Versuche angestellt, um das Leuchten des zerfallenden reinen Ozons zu erhalten, aber ohne Erfolg. Der Druck wurde von einigen Zentimeter Hg bis zu 1 Atm. variiert, die Temperatur von 400 bis 900°C .) Fügt man jedoch dem Ozon das Kohlenoxyd hinzu, so tritt die Leuchterscheinung auf (sogar bei einer Temperatur von 150°C), wobei sich die Intensität des Leuchtens dem Produkt der CO- und O_3 -Konzentration proportional ändert. Diese Versuche lassen also keinen Zweifel daran, daß Stuchtley dem von ihm beobachteten Spektrum eine falsche Deutung gegeben hat. Vielmehr liegt es sehr nahe, dies Spektrum mit dem der Kohlenoxydflamme zu identifizieren.

†††† Cl. Schaefer und B. Philipps, ZS. f. Phys. **36**, 641, 1926; A. Eucken, ebenda **37**, 714, 1926.

§ F. Rasetti, Nature **123**, 205, 1929.

überein. Der Unterschied beider Zahlen kann vielleicht durch die Anregung der höheren Schwingungsniveaus des Normalzustandes des CO_2 -Moleküls in seinem Flammenspektrum bedingt werden. Dafür spricht die Lage der ultravioletten Absorption der Kohlensäure, welche nach Leifson* erst bei der Wellenlänge $\lambda 1712 \text{ \AA}$ (bei 1 Atm. Druck) auftritt und ihr Maximum weit im Schumanngebiet hat. Dazu kommt noch die schon oben erwähnte Dublettstruktur der in Frage stehenden Banden, die mit der Dublettstruktur der CO_2 -Absorptionsbanden (im Ultrarot) im Einklang steht. In der sehr schwachen Konvergenz der Banden möchte ich ferner einen dritten Beweis zugunsten meiner Annahme über den Träger dieses Spektrums sehen. Das Nichtauftreten der Oberschwingungen der Grundfrequenz 672 im Absorptionsspektrum der Kohlensäure gibt nämlich den Anlaß, die Schwingung 672 als eine stark harmonische Schwingung zu betrachten**. Dies ist aber mit der sehr schwachen Konvergenz der Banden durchaus vereinbar. Auf Grund aller dieser Tatsachen liegt die Vermutung nahe, das in der Kohlenoxydflamme auftretende Bandenspektrum dem Kohlensäuremolekül zuzuschreiben.

Diesen Schluß betrachte ich keinesfalls als endgültig. Vor allem ist eine eingehendere Analyse des Baues des Spektrums sehr wünschenswert. Einige Schritte in dieser Richtung habe ich schon gemacht, aber mit keinem wesentlichen Erfolg. Ich habe das Spektrum der Kohlenoxydflamme im Sichtbaren mit Hilfe eines großen Dreiprismenspektrographen von Steinheil photographiert. Die Aufnahmen ergeben aber eine so verwickelte Struktur, daß sie vorläufig keine weiteren Schlüsse über seinen Aufbau gestatten. Diese Aufnahmen zeigen eine große Anzahl von Linien oder Banden, welche sehr dicht aneinander liegen (die Aufnahmen sind wegen ihrer Undeutlichkeit zur Reproduktion nicht geeignet) und den Untergrund für die stärkeren Banden bilden, die auch bei kleiner Dispersion zu sehen sind. Dieser Befund macht die Existenz des kontinuierlichen Anteils des Flammenspektrums, von dem am Anfang dieses Aufsatzes die Rede war, wenigstens zweifelhaft. Die Intensitätszunahme des kontinuierlichen Untergrundes mit zunehmendem Druck kann wohl etwas mit den bekannten Druckverbreiterungserscheinungen zu tun haben. Ein beträchtlicher Druckeffekt ist gerade im Falle des CO_2 -Spektrums, wegen der großen Konzentration der Kohlensäure, zu erwarten (die Linien im Spektrum der in winzigen Mengen vorhandenen OH-Moleküle müssen dagegen scharf sein, was in der Tat der Fall ist).

* Astrophys. Journ. **63**, 73, 1926.

** Vgl. A. Eucken, l. c.

Das Spektrum der Schwefelkohlenstoff- und der Schwefel-
flamme. Nach den Untersuchungen von Emeléus* hat die Flamme
des in Sauerstoff brennenden Schwefelkohlenstoffes zwei Bandengruppen.
Die erste Gruppe liegt in dem Spektralbereich λ 4530 bis 3400 Å, die andere
im Bereich λ 3100 bis 2480 Å. Beide Bandengruppen sind voneinander
durch den scheinbar kontinuierlichen Teil des Spektrums getrennt. Im
Spektrum der „Phosphoreszenz“-Flamme (kalte Flamme) sind die beiden
Bandengruppen ungefähr gleich intensiv, während in der gewöhnlichen
Flamme die kurzwelligere Gruppe sehr stark herabgedrückt ist. Wie ich
zeigen konnte, ist das Spektrum der CS₂-Flamme mit dem des
bei dem Druck von einigen Millimetern Hg brennenden Schwefels
identisch**.

Tabelle 2.

λ Å (Emeléus)	λ Å (Strutt und Fowler)	λ Å (Schwefel- flamme)	λ Å (S ₂)
4530 (3)		4530 (1)	
	4480	4479 (1)	4474,5 (1, 15)
4440 (4)	4440	4438 (1)	4436 (3, 16)
		4395 (1)	4393 (2, 15)
4350 (4)		4352 (2)	4350 (1, 14)
4310 (1)	4310	4310 (3)	4315 (3, 15)
	4275	4270 (1)	4272,5 (2, 14)
4250 (5)			
		— (1)	— (1, 13)
4190 (2)	4200	4193 (5)	4199 (3, 14)
4150 (8)	4160	4158 (5)	4158 (2, 13)
	4080	4083 (4)	4088 (3, 13)
4040 (8)	4050	4046 (5)	4048 (2, 12)
		— (1)	— (3, 12)
3940 (10)	3940	3942 (5)	3943 (2, 11)
3830 (7)	3835	3840 (5)	3842,5 (2, 10)
3730 (7)	3740	3740 (5)	3746 (2, 9)
3680 (2)	3680		
3640 (6)	3645	3642 (4)	3654 (2, 8)
3590 (5)	3590	3595 (3)	
3550 (5)	3557	3560 (2)	3565 (2, 7)
3500 (5)	3500	3500 (4)	
3410 (4)	3420	3415 (4)	
	3370		

* Journ. Chem. Soc. **123**, 2948, 1926.

** In meinen Versuchen fand die Verbrennung des Schwefels in einem
mit Quarzfenster versehenen Glasgefäß statt, welches mit Hilfe eines elektrischen
Ofens bis auf die Temperatur von ungefähr 250° C erwärmt wurde. Das Gefäß
war mit einem Ansatzrohr versehen, das mit Kahlbaumschem Schwefel be-
schickt war. Erhitzt man den Schwefel und schickt man den Sauerstoffstrom
durch das Gefäß, so erhält man in letzterem eine blaue Leuchtzone, die der gelben

In der Tabelle 2 sind die Banden des sich an das Sichtbare anschließenden Spektrums der CS_2 -Flamme (nach Emeléus, erste Spalte),

Tabelle 3.

$\lambda \text{ \AA}$ (Emeléus)	$\lambda \text{ \AA}$ (Strutt und Fowler)	$\lambda \text{ \AA}$ (Schwefelflamme)	$\lambda \text{ \AA}$ (S O)
		3130 (3)	3126 (4, 9)
3100 (5)		—	3105 (1, 7)
		3091 (3)	3087 (3, 8)
		3070 (4)	3064,1 (0, 6)
		3057 (3)	
3045 (5)			3048 (2, 7)
		3032 (3)	3030 (4, 8)
		3008 (4)	3007,9 (1, 6)
2995 (5)		2994 (4)	2993 (3, 7)
		2970 (3)	2968,4 (0, 5)
2955 (5)		2955 (4)	2954 (2, 6)
		2933 (2)	
	2920	2917 (4)	2915,4 (1, 5)
2910 (4)		2902 (2)	2902 (3, 6)
2890 (1)			2887 (5, 7)
2865 (5)		2862 (4)	2865 (2, 5)
2850 (2)			2852 (4, 6)
	2830	2829 (5)	2827,8 (1, 4)
2820 (5)			2816 (3, 5)
2800 (2)		2795 (5)	2803 (5, 6)
		2776 (4)	2791 (0, 3)
2780 (4)	2785	2776 (4)	2779,9 (2, 4)
2765 (2)			2769 (4, 5)
	2745	2748 (5)	2744,3 (1, 3)
2730 (5)			2734 (3, 4)
2715 (2)			2723 (5, 5)
2700 (4)	2700	2704 (4)	2699,4 (2, 3)
2680 (1)		2690 (2)	2689 (4, 4)
	2665	2666 (4)	2664,8 (1, 2)
2655 (4)			2655,7 (3, 3)
2620 (2)	2620	2625 (3)	2622,2 (2, 2)
2605 (2)			2614 (4, 3)
2590 (3)	2592	2587 (3)	2589,0 (1, 1)
2575 (3)		2583 (2)	2581,1 (3, 2)
2540 (2)	2550	2545 (3)	2548,6 (2, 1)
2510 (1)		2512 (3)	2510,4 (3, 1)
2485 (1)		2480 (3)	2477,7 (2, 0)
		2445 (2)	2442,0 (3, 0)
		2405 (2)	2406 (4, 0)
		2377 (1)	2372 (5, 0)

Zone der $(\text{Na} + \text{HgCl}_2)$ -Flamme sehr ähnlich aussieht. (Siehe darüber H. Beutler und M. Polanyi, ZS. f. Phys. 47, 379, 1928; V. Kondratjew, ebenda 45, 67, 1927). Dasselbe Verhalten hat die Leuchtzone der Schwefelflamme auch gegen die Druckänderung. Das Spektrum der Schwefelflamme bleibt, abgesehen von seiner Intensität, die mit zunehmendem Druck rasch zunimmt, in dem Druckintervall 0,01 bis 50 mm Hg unverändert.

ihre von Strutt und Fowler* angegebenen Banden (zweite Spalte) und die von mir ausgemessenen Banden der Schwefelflamme (dritte Spalte) zusammengestellt. Die vierte Spalte enthält die Wellenlängen der dem Molekül S_2 angehörenden Banden [berechnet nach der von Rosen** aufgestellten Kantenformel

$$\nu = 32140 + (424,4 n' - 2,7 n'^2) - (724,5 n'' - 2,91 n''^2)].$$

Eine recht gute Übereinstimmung der Wellenlängen der meisten Banden des Flammenspektrums mit denen des Schwefelspektrums beantwortet ganz eindeutig die Frage nach dem Träger der Banden im Flammenspektrum. Die Zugehörigkeit dieser Banden zum S_2 -Molekül wird noch durch die in der Fig. 2 dargestellte Intensitätsverteilung in dem von mir ausgemessenen Teile des Spektrums des brennenden Schwefels bekräftigt.

Die Banden der zweiten völlig im Ultraviolett liegenden Gruppe im Spektrum sowohl der Schwefelkohlenstoff- als auch der Schwefelflamme lassen sich ebensogut interpretieren. Diese Banden sind in der Tabelle 3 zusammengestellt. Die zweite Spalte dieser Tabelle enthält die von Strutt und Fowler (l. c.) im Spektrum von CS_2 sowohl in aktivem Stickstoff als auch im Spektrum des Schwefeldioxyd enthaltenen Entladungsrohres beobachteten Banden, die vierte Spalte die des SO-Spektrums. Die letzten Banden sind zum Teil den Arbeiten von Henri und Wolff*** und von Mecke und Guillery**** entnommen, zum Teil nach der von Henri und Wolff angegebenen Kantenformel $\nu = 39116 + 609 n' - (1117 n'' - 6 n''^2)$ berechnet. Wie aus der Tabelle 3 zu sehen ist, fallen die meisten Banden der Flammenspektren mit den SO-Banden zusammen. Eine bessere Übereinstimmung konnte man wegen der Ungenauigkeit der Messungen einerseits und wegen der Unsicherheit der Berechnung nach der oben angeführten Formel (die nur ein quadratisches Glied enthält) für große Quantenzahlen andererseits nicht erwarten. Fig. 3 stellt die Intensitätsverteilung der eingeordneten SO-Banden im Spektrum der Schwefelflamme dar. Das gestrichene Gebiet entspricht dem Spektralbereich λ 3100 bis 3400 \AA , welches eine große Anzahl der Banden enthält und bei geringer Dispersion das scheinbar kontinuierliche Aussehen hat. Diese dicht aneinander liegenden Banden gehören allem Anschein nach zum Teil dem Molekül S_2 und zum Teil dem

* Proc. Roy. Soc. London (A) **86**, 105, 1912.

** ZS. f. Phys. **48**, 545, 1928. Die Zahlen in Klammern in der vierten Spalte bedeuten die Schwingungsquantenzahlen (n' , n'').

*** Journ. de phys. **10**, 81, 1929.

**** Phys. ZS. **28**, 514, 1927.

SO an. Weiter sind auch die meisten in der Gegend λ 3700 bis 3400 Å liegenden Banden der ersten hier betrachteten Gruppe offenbar dem Molekül SO zuzuschreiben. Das sind nämlich die Banden λ 3680 [SO: 3676,2 (1, 12)], 3642 [SO: 3644 (3, 13)], 3595 [SO: 3598 (2, 12)], 3500 [SO: 3502,1 (0, 10)] und 3415 [SO: 3417 (3, 11)] Å, die keinen Platz im Kantenschema des S₂-Moleküls finden und die Schwefelbanden überdecken.

Das Spektrum der „Phosphoreszenz“-Flamme des Äthers. Als letztes betrachten wir das Spektrum der „Phosphoreszenz“-Flamme des Äthers. Nach Emeléus* besteht dies Spektrum aus einer Anzahl

π	n'	0	1	2	3
3					
4					
5					
6					—
7			2	—	
8			4	—	
9			5	—	
10			5		
11			5		
12			5	1	
13		7	5	4	
14		7	2	5	
15		7	1	3	
16					1
17					

Fig. 2.

π	n'	0	1	2	3	4	5
0				3	2	2	1
1			3	3	3		
2			4	3	2		
3		5	5	4			
4			5	4			
5		3	4	4			
6		4	4	4	2		
7		/	—		4		
8		/	/	/	4	3	
9		/	/	/	/	3	
10		4	—	/	/	/	
11			2	3	4	/	
12				3	—		
13						—	
14							

Fig. 3.

von Banden, die in der Gegend λ 5000 bis 3360 Å liegen. Das Spektrum hat nichts Gemeinsames mit dem der gewöhnlichen Ätherflamme (höhere Temperatur). Das letztere enthält bekanntlich nur OH-, CH- und C₂-Banden, die sehr charakteristisch für alle Kohlenwasserstoffflammen sind (vielleicht mit Ausnahme von Methan, dessen Flammenspektrum keine C₂-Banden enthält). Wie Emeléus** behauptet, sind die Spektren der „Phosphoreszenz“-Flammen von Äther, Acetaldehyd, Propaldehyd und Hexan vollkommen identisch. Die Tatsache, daß die Hauptprodukte der Verbrennung dieser Stoffe bei niedriger Temperatur Aldehyde, d. h. Verbindungen von der Zusammensetzung C_nH_mCOH sind, gibt einen Fingerzeig zum Aufsuchen des Trägers der Banden. Vergleicht man diese Banden mit denen des einfachsten der Aldehyde, des Formaldehyds, so findet man

* l. c.

** Journ. Chem. Soc. 1929, S. 1733.

einige Züge, welche für die Verwandtschaft beider Spektren sprechen. Das Spektrum des Formaldehyds scheint nur in Absorption bekannt zu sein. Es war zunächst von Schou* und später sehr ausführlich von Henri und Schou** untersucht worden. Die letztgenannten Verfasser geben auch das Bandenschema an. Es geht aber auch aus der Arbeit von Schou die Einteilung der Banden in Serien hervor, welche von ihm als $ABCDE \dots$, $A'B'C'D' \dots$ usw.-Serien bezeichnet worden waren. Die mittlere Frequenzdifferenz für diese Serien beträgt nun 1150 cm^{-1} . Die Banden der „Phosphoreszenz“-Flammen lassen sich aber ohne weiteres in analoge Serien einordnen (Tabelle 4) mit derselben mittleren Frequenzdifferenz. Eine fast vollkommene Übereinstimmung der Frequenzdifferenzen in beiden Spektren ist natürlich ein Zufall, weil die Frequenzdifferenzen der in verschiedenen Spektralbereichen liegenden Banden eines und desselben Spektrums ja gar nicht gleich zu sein brauchen. Deshalb ist das Zusammenfallen der Frequenzdifferenzen an sich noch kein Beweis für die Identizität beider Spektren. Die Tatsache aber, daß die Emissionsbanden (Flamme) im längerwelligen Spektralbereich liegen als das Absorptionsspektrum (λ 3570 bis 2740 Å), die gleiche Intensitätsverteilung in einzelnen Banden (eine schwach ausgeprägte rote Abschattierung) — insofern es aus den in den Artikeln von Henri und Schou und von Emeléus mitgeteilten Aufnahmen zu ersehen ist — zusammen mit der Möglichkeit, in beiden Spektren die Serien mit der angenähert gleichen mittleren Frequenzdifferenz einzuführen, macht es sehr wahrscheinlich, beide Spektren demselben Träger zuzuschreiben. Diese Vermutung läßt ein Fluoreszenzspektrum des Formaldehyds erwarten, das mit dem Flammenspektrum zusammenfallen soll.

Tabelle 4.

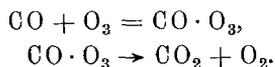
λ Å . .	4930(1)	4675(5)	4425(7)	4210(8)	4040(5)			
λ Å . .	4785(3)	4560(7)	4345(7)	4115(8)	3940(9)	3745(3)		
λ Å . .					3840(8)	3670(8)	3520(4)	3385(2)

Dem Schluß möchte ich einige Bemerkungen betreffs der Anregungsart der oben betrachteten Flammenspektren vorausschieken. Es ist von vornherein klar, daß die in verschiedenen Flammen auftretenden Spektren durch die bei den chemischen Umsätzen freiwerdende Energie (welche direkt während der Reaktion oder durch die nachfolgenden Stöße zweiter

* C. R. **186**, 690, 1928.** ZS. f. Phys. **49**, 774, 1928.

Art dem entsprechenden Träger übermittelt wird) so gut wie durch bloße Temperaturanregung verursacht werden können. Wir kennen ja in der Tat eine große Anzahl von Fällen der reinen Temperaturanregung verschiedener Spektren (Linien- und Bandenspektren)*. Andererseits liefern alle verdünnten, bei relativ niedriger Temperatur auftretenden Flammen Spektren**, die mit der Temperaturanregung sicher gar nichts zu tun haben. Die in vorliegender Arbeit diskutierten Spektren sind zweifellos auch durch „chemische“ Anregung verursacht. Dafür spricht die Intensitätsverteilung in diesen Spektren, wie auch die niedrige Temperatur der entsprechenden Flammen.

So ist z. B. die Anregungsenergie im Falle des CO_2 -Spektrums offenbar durch die Reaktion $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ geliefert, welche exotherm mit der Wärmetönung von ungefähr 130 kcal vor sich geht. Dieser Energiebetrag reicht vollkommen aus, um das Auftreten aller in der Kohlenoxydflamme beobachteten Spektren zu erklären. Was die Reaktion $\text{CO} + \text{O} \rightarrow \text{CO}_2$ selbst betrifft, so scheint für die Notwendigkeit der Einführung der Sauerstoffatome eine Anzahl der Tatsachen zu sprechen. Erstens ist das Vorhandensein der O-Atome bei der photochemischen CO_2 -Bildung (aus reinen CO und O_2) so gut wie bewiesen***. Zweitens hängt der Verlauf der homogenen Kohlenoxydverbrennung stark von der Natur der Wände des Reaktionsgefäßes ab****, was sehr charakteristisch für alle Atomreaktionen ist. In diesem Zusammenhang sei hier noch auf die Untersuchungen der $(\text{CO} + \text{O}_3)$ -Reaktion von Trautz und Seidel† hingewiesen, aus denen folgender Reaktionsmechanismus zu entnehmen ist:



* Siehe z. B. Ch. deWatteville, *Phil. Trans.* **204**, 139, 1904; H. Auerbach, *ZS. f. wiss. Photogr.* **7**, 30, 1909 und insbesondere A. King, *Astrophys. Journ.* **21**, 236, 1905. Aus den neuesten Arbeiten möchte ich hier auf das von B. Rosen (*ZS. f. Phys.* **43**, 69, 1927) bei den besonders sauberen Bedingungen (welche keinen Zweifel an der reinen Temperaturanregung lassen) erhaltene Schwefelbandenspektrum und auf die von A. Leipunsky und Verfasser (*ZS. f. Phys.* **50**, 366, 1928; **56**, 353, 1929) erhaltenen Halogenspektren hinweisen.

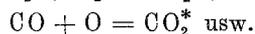
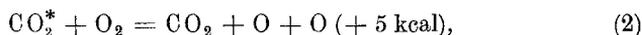
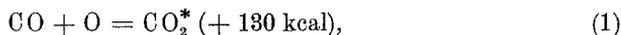
** H. Beutler und M. Polanyi, l. c. und andere Arbeiten; K. Ljalikow und A. Terenin, *ZS. f. Phys.* **40**, 107, 1926.

*** Siehe z. B. H. Tramm, *ZS. f. phys. Chem.* **105**, 356, 1923; R. Gerke, *Journ. Amer. Chem. Soc.* **49**, 2671, 1927; A. Klemens und F. Patat, *Naturwissensch.* **18**, 281, 1930.

**** V. Cosslett und W. Garner, *Trans. Farad. Soc.* **26**, 190, 1930.

† l. c.

Ersetzt man hier O_3 durch O , so erhält man den Mechanismus der CO_2 -Bildung aus Kohlenoxyd und Sauerstoff, den ich vorläufig durch folgendes Schema darstellen möchte:



Dies Schema ermöglicht einen Kettenverlauf der Reaktion auch dann, wenn Wasser oder Wasserstoff nicht vorhanden ist, was mit dem Experiment im Einklang zu sein scheint: unlängst haben nämlich Cosslett und Garner (l. c.) gezeigt, daß die Feuchtigkeit fast keine Wirkung auf die untere Grenze der Entzündung des $(CO + O_2)$ -Gemisches ausübt. Einige weitere Schlüsse über den Mechanismus der Flammenvorgänge sollen an einer anderen Stelle behandelt werden.

Leningrad, Physikalisch-Technisches Institut, 9. Mai 1930.
