

zeigen, kann man mit einiger Sicherheit extrapolieren. Mit abnehmendem Mengenverhältnis, d. h. mit abnehmender Kaltluftmenge nimmt die Erhitzung ab, jedoch wächst die Unterkühlung und zwar so, daß die Temperaturdifferenz zwischen Heiß- und Kaltluft bis zum Verhältnis $\gamma = 0,3$ herunter, kaum abnimmt. Die größte Unterkühlung tritt bei $\gamma = 0,3$ mit einer Kaltlufttemperatur von -7°C auf. Mit weiter abnehmendem Mengenverhältnis nähern sich die Heiß- und die Kaltluft-

temperaturen der Eintrittstemperatur und fallen bei $\gamma = 0$ mit dieser zusammen, so daß also in diesem Grenzfall keine Trennwirkung besteht. Dies ist leicht zu verstehen, denn wenn kein Kaltluftstrahl austritt, so kann auch keine Luft im Rotationsfeld gekühlt werden und bei kleinen γ -Werten ist die Relativgeschwindigkeit der zu kühlenden Luft gegenüber der rotierenden zu gering, um genügend Turbulenz entstehen zu lassen.

Die Dissoziation des Schwefeldampfes II

Von H. BRAUNE und E. STEINBACHER

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Technischen Hochschule Hannover

(Z. Naturforschg. **7 a**, 486–493 [1952]; eingegangen am 28. März 1952)

Bei der spektralphotometrischen Untersuchung der im sichtbaren Teil des Spektrums liegenden Absorptionsbanden des Schwefeldampfes wurde ein Kontinuum gefunden, das sein Maximum bei 5100 \AA hat. Seine Intensität bei dieser Wellenlänge wurde unter systematischer Variation von Druck und Temperatur mit der Druck- und Temperaturabhängigkeit der molaren Konzentrationen der verschiedenen im Schwefeldampf vorkommenden Molekülarten verglichen. Es ergab sich, daß die Intensität gut parallel geht mit der nach Braune, Peter und Neveling berechneten Konzentration des S_4 -Moleküls. Damit ist erwiesen, daß die von Preuner und Schupp angenommenen Molekülarten S_8 , S_6 und S_2 nicht ausreichen, um den Dampfzustand des Schwefels zu beschreiben, die Molekülart S_4 tritt ebenfalls in meßbaren Konzentrationen auf. Das diffuse Bandensystem im kurzwelligen Teil des sichtbaren Spektrums kann nach dem Ergebnis dieser Arbeit nicht dem S_2 zugeordnet werden, sondern dürfte gleichfalls dem S_4 -Molekül zugehören.

Die Diskussion der in unserem Institut durchgeführten Messungen¹ der Dichte des Schwefeldampfes von 350 bis 1000°C hatte zu dem Ergebnis geführt, daß entgegen der von Preuner und Schupp² gemachten Annahme, wonach im S-Dampf nur S_8 , S_6 und S_2 vorhanden sein sollten, auch die Existenz von S_4 angenommen werden mußte. Die zur Darstellung des gesamten Versuchsmaterials geeigneten Dissoziationsgleichungen waren:

$$\log K_4 = \log \frac{p_2^2}{p_4} = -\frac{28400}{4,57 T} + 9,85, \quad (1)$$

$$\log K_6 = \log \frac{p_2^3}{p_6} = -\frac{63710}{4,57 T} + 20,97, \quad (2)$$

$$\log K_8 = \log \frac{p_2^4}{p_8} = -\frac{92180}{4,57 T} + 30,76. \quad (3)$$

Da sich nun mit fortschreitender Dissoziation bekanntlich auch die Farbe des S-Dampfes ändert,

lag es nahe, zu untersuchen, ob die Anwesenheit von S_4 sich durch Messung der optischen Absorption im sichtbaren Gebiet bestätigen läßt. Schon Rosen und Mitarbeiter³ sowie D'Or⁴ haben das Absorptionsspektrum des S-Dampfes bei variiertem Temperatur und Dichte photographiert. Von beiden Autoren wurde darauf hingewiesen, daß ihr qualitativer Befund nur schwer mit den von Preuner und Schupp angegebenen Daten in Einklang zu bringen sei. Wir haben nun mit Hilfe eines Spektralphotometers quantitative Messungen der Absorption im sichtbaren Gebiet ausgeführt, über deren Ergebnis im folgenden berichtet wird.

Experimenteller Teil

Die Temperaturen lagen bei diesen Versuchen zwischen 300 und 940°C , die Gesamtkonzentrationen zwischen $43,5$ und 1060 mg/l .

¹ H. Braune, S. Peter u. V. Neveling, Z. Naturforschg. **6a**, 32 [1951].

² G. Preuner u. W. Schupp, Z. physik. Chem. **68**, 129 [1909].

³ B. Rosen u. L. Neven, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **203**, 663 [1936]. B. Rosen u. N. Morguleff, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **208**, 273 [1939].

⁴ L. D'Or, C. R. hebdom. Séances Acad. Sci. **201**, 1026 [1935].

Das Photometer nach König und Martens war so eingerichtet, daß der Vergleichsstrahl mit Hilfe von Ablenkprismen um den Ofen mit den Absorptionsrohren herumgeführt wurde. Der Ofen, der in der optischen Achse des Hauptstrahlenganges aufgestellt wurde, hatte eine Länge von 54 cm und eine Bohrung von 6 cm Durchmesser; er bestand aus V₂A-Stahl von 2 cm Wandstärke und war mit einer Hauptwicklung und 2 Hilfswicklungen an beiden Enden versehen. Durch Abgleichung der Stromstärken konnte Temperaturkonstanz längs der Absorptionsrohre erzielt werden. Im ungünstigsten Falle, bei Verwendung des längsten Absorptionsrohres von 47 cm betrug die Temperaturdifferenz zwischen Mitte und Ende des Rohres 3°C, bei den kürzeren Rohren war sie unmerklich. Als Absorptionsrohre dienten Rohre aus Quarzglas mit aufgeschmolzenen planparallelen Platten von 3 cm Durchmesser und 1,5, 3, 24 und 47 cm Länge.

Zur Vermeidung von Änderungen der Justierung des Absorptionsrohres infolge der Wärmeausdehnung des Ofens wurde es jeweils an ein langes Quarzrohr angeschmolzen, das auf beiden Seiten außerhalb des Ofens fest gelagert wurde, so daß das Absorptionsrohr die Ofenwand nicht berührte. Das Quarzrohr diente gleichzeitig zur Aufnahme des Pt-PtRh-Thermoelementes, dessen Thermokraft mit einem Millivoltmeter gemessen wurde. Das Element war mit den Schmelzpunkten von Zn, Cd und Au geeicht. Die Fehler der Temperaturangaben dürften 2—3°C kaum übersteigen.

Der Ofen wurde durch Quarzfenster verschlossen, die eine Bohrung zur Durchführung des Quarzrohres hatten; auf das letztere aufgeschobene Glimmerscheiben dichteten die Durchführung ab.

Die Optik vor den Fenstern wurde durch Kühlküvetten gegen die Wärmestrahlung geschützt und darüber hinaus durch einen Luftstrom gekühlt.

Als Lichtquelle diente eine 1000-W-Glühlampe, die mit einer Überspannung von 10% betrieben wurde. Sie beleuchtete eine Mattscheibe, von der durch eine Blende eine Kreisfläche ausgeblendet wurde.

Das Spektralphotometer wurde mit ein für allemal fest eingestelltem Kollimator- und Okularspalt verwendet. Die spektrale Breite des in die Photometerfelder gelangenden Lichtes betrug bei

4000 Å 11 Å
 5000 Å 27 Å
 6000 Å 57 Å.

Die Eichung der Trommel auf Wellenlängen erfolgte mit He, Hg, H und Ne.

Die Absorptionsrohre wurden in der Weise gefüllt, daß die (bei kleinen Mengen auf der Mikrowaage abgewogene) S-Menge im Hochvakuum in das ausgeglühte Rohr hineindestilliert wurde; sodann wurde abgeschmolzen und das oben erwähnte Rohr angesetzt.

Zur Bestimmung der Extinktionskoeffizienten wurde zuerst bei Zimmertemperatur der Winkel α_0 gemessen, und zwar, da er etwas mit der Wellenlänge variierte, durch das ganze Spektrum. Darauf wurde der Ofen angeheizt und nach Einstellung der jeweiligen Temperatur der Winkel α in Abständen von 100 Å bestimmt,

wobei mindestens 10 Einstellungen (in jedem Quadranten) vorgenommen wurden. Auf diese Weise wurden die Extinktionskoeffizienten bis etwa 900°C gemessen. Zur Kontrolle, ob die Justierung unverändert geblieben war und sich die Quarzscheiben bei den hohen Temperaturen nicht getrübt hatten, wurde jedesmal bei der höchsten Temperatur festgestellt, ob der Winkel α für die längsten Wellen von 7000 Å, wo dann keine merkliche Absorption mehr statt hat, mit dem anfangs gemessenen Winkel α_0 identisch war.

Aus den Meßdaten wurden die Extinktionskoeffizienten $\epsilon = 1/d \log I_0/I$ berechnet.

Zur Prüfung der Apparatur wurde bei einer Konzentration von 88 mg/l und 490°C für eine Reihe von Wellenlängen der Extinktionskoeffizient mit Rohren verschiedener Länge bestimmt. Eine Auswahl der Werte gibt Tab. 1.

Schichtdicke:	48	24	6 cm
Wellenlänge:	$\epsilon \cdot 10^3$		
4600	42,9	43,9	44,0
4800	29,5	30,0	29,2
5000	28,4	28,1	28,7
5200	26,4	26,0	27,0
5400	18,7	19,0	19,4
5600	12,5	13,0	12,0
5800	8,0	8,0	7,0
6000	3,5	4,7	

Tab. 1. Extinktionskoeffizienten für verschiedene Wellenlängen.

Ein systematischer Gang mit der Rohrlänge ist nicht zu erkennen.

Es wurden sodann 4 Meßreihen durchgeführt mit den Konzentrationen 43,5, 88, 261 und 1060 mg/l. In jeder Reihe wurden die für die betreffenden Extinktionen passendsten Rohrlängen verwendet. In den Wellenlängenbereichen, in denen mit Rohren verschiedener Länge gemessen wurde, lagen die Abweichungen in dem gleichen Rahmen wie in Tab. 1; in Tab. 2 sind bei der Zusammenstellung der Ergebnisse die Mittelwerte aufgeführt.

Ergebnisse und Diskussion

In Abb. 1 und 2 sind für die kleinste und die größte Gesamtkonzentration die durch diese dividierten Extinktionswerte in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen.

Die Extinktion nimmt vom violetten Ende her zunächst ab bis ca. 4700 Å, bei tiefen und hohen Temperaturen auch weiter bis zum völligen Verschwinden bei langen Wellen; bei einer mittleren Temperatur dagegen nimmt die Extinktion wieder bis zu einem sehr flachen Maximum bei 5100 Å zu; danach nimmt sie auch hier bis Null bei langen

Wellen ab. Für alle Wellenlängen gilt, daß mit wachsender Temperatur die Extinktion bis zu einem Maximum zu- und dann wieder abnimmt. Das muß dem Auftreten intermediärer Molekulararten (S_6 , S_4 oder beiden) zugeschrieben werden. Qualitativ wird dies durch den Vergleich von Abb. 1 und 2 bestätigt: bei der größeren Konzentration liegt die Temperatur des Maximums wesentlich höher.

Während ein Temperaturmaximum bei allen Wellenlängen auftritt, besteht jedoch ein Unterschied zwischen dem Verhalten des kurzwelligen Astes (bis

ca. 4700 Å) und der anschließenden kontinuierlichen Absorption beiderseits 5100 Å. Im kurzwelligen Teil ist auch bei tiefen und hohen Temperaturen eine merkliche Absorption vorhanden. Es überlagern sich dort offenbar mehrere Anteile. Bei hohen Temperaturen bleibt wenigstens bei der kleinsten Gesamtkonzentration nur der Anteil des S_2 übrig. Bei tiefen Temperaturen könnte man zunächst an einen Beitrag von S_8 denken. Da aber die Absorption des S_8 weit im UV liegt, ist nicht sehr wahrscheinlich, daß sie sich noch ins Sichtbare erstreckt. Auch sind Lösungen von S_{rh} praktisch

t	288°C	359°C	440°C	490°C	565°C	640°C	690°C	790°C	890°C	990°C
Å	A. Gesamtkonzentration: 43,5 mg/l									
4400	5,9	12,4	27,1	43,8	56,2	42,3	33,8	21,0	15,1	8,7
4500	4,5	8,8	18,6	27,2	34,3	26,1	21,5	14,7	9,3	6,4
4600	3,2	7,1	14,2	21,1	24,4	18,3	14,9	9,9	7,1	4,0
4700	2,2	4,9	10,3	16,5	16,9	11,1	8,5	5,3	4,0	2,3
4800	1,9	3,6	9,5	14,3	14,1	7,5	6,2	3,0	2,3	1,0
4900	1,3	3,9	9,5	14,4	14,1	6,3	5,0	2,5	1,1	0,8
5000	1,2	3,6	9,5	15,5	14,2	6,2	4,6	2,2	0,9	—
5100	1,0	3,4	10,1	15,5	14,4	5,8	3,7	1,6	0,7	—
5200	—	3,2	10,2	14,8	14,4	5,6	3,5	1,1	—	—
5300	0,6	3,2	8,6	14,2	13,0	—	3,3	1,0	—	—
5400	—	—	—	—	11,5	5,2	2,7	0,9	—	—
5500	—	2,2	6,2	9,7	9,2	—	2,2	—	—	—
5600	—	—	—	—	8,5	3,9	1,8	0,8	—	—
5700	0,2	0,9	4,1	6,8	—	—	—	—	—	—
5800	—	—	—	—	5,2	2,3	1,1	0,5	—	—
6000	—	0,4	1,8	4,0	4,0	1,4	0,5	0,3	—	—
6300	—	—	—	—	1,9	0,8	—	—	—	—
6500	—	—	0,8	0,8	—	—	—	—	—	—
6600	—	—	—	—	1,8	—	—	—	—	—
6700	—	—	—	0,4	—	—	—	—	—	—
	B. Gesamtkonzentration 88 mg/l									
4400	10,4	20,4	46,5	95,0	135	124	104	67,5	43,0	—
4500	7,2	14,5	33,1	66,5	96,0	85,5	73,5	49,0	32,3	26,0
4600	5,1	11,2	25,1	44,0	68,0	57,0	48,6	32,5	22,0	17,0
4700	3,9	8,5	20,4	31,8	47,2	36,3	29,1	20,2	13,7	11,0
4800	2,8	6,7	18,2	28,8	39,5	26,9	20,6	13,0	9,5	7,0
4900	2,4	5,8	17,4	28,6	39,3	24,5	17,1	10,6	7,0	6,0
5000	1,9	5,0	17,1	28,9	39,3	23,4	16,0	9,0	6,8	5,3
5100	1,5	4,7	17,0	29,0	39,1	22,7	14,6	8,0	6,0	4,5
5200	1,2	3,5	15,7	26,5	38,0	22,0	14,6	7,2	5,0	3,5
5300	—	3,0	14,0	23,7	34,6	20,3	13,5	6,3	4,3	3,0
5400	0,8	2,6	11,8	20,0	30,3	18,3	12,3	5,5	4,0	2,7
5500	—	—	9,6	16,8	25,1	15,5	10,7	4,9	3,0	2,0
5600	0,6	1,5	7,9	12,9	20,4	12,9	8,6	4,0	—	1,9
5700	—	—	—	9,9	16,3	10,6	7,1	3,0	2,0	1,8
5800	0,4	0,8	4,6	8,0	13,0	8,6	—	2,5	—	—
5900	—	—	—	—	—	6,7	—	2,0	—	—
6000	0,3	0,3	3,0	4,7	8,2	5,5	2,6	1,8	0,5	0,5
6200	0,2	0,2	2,0	2,8	5,0	4,5	—	1,0	—	—
6400	0,1	—	0,7	1,5	—	—	—	—	—	—
6500	—	—	0,5	1,0	1,8	1,3	0,4	—	—	—

Tab. 2. Extinktionskoeffizienten $\epsilon \cdot 10^3$ für verschiedene Temperaturen und verschiedene Wellenlängen.

t	359°C	440°C	490°C	565°C	640°C	690°C	790°C	890°C
C. Gesamtkonzentration: 261 mg/l								
4400	56,5	115	183	360	421	393	280	190
4500	40,1	84	132	234	304	282	213	136
4600	31,8	65,9	104	184	227	208	139	110
4700	23,4	53,8	81,0	152	161	142	97,1	79,9
4800	19,4	46,8	74,0	135	138	115	70,0	53,5
4900	15,6	42,6	71,4	135	134	104	54,7	38,8
5000	13,4	39,6	70,1	136	131	99,0	45,4	29,4
5100	11,4	37,4	67,5	133	132	98,0	40,3	23,6
5200	9,5	33,9	64,2	127	127	95,0	36,6	20,0
5300	6,9	28,8	57,5	115	116	89,0	33,7	17,2
5400	—	—	49,1	99,0	103	80,0	—	—
5500	—	—	39,3	85,0	88,1	69,5	—	12,0
5600	3,0	15,3	31,5	70,4	75,0	—	22,6	—
5700	—	—	—	—	—	—	—	8,7
5900	1,7	7,8	16,3	38,6	44,2	—	—	—
6000	—	—	13,2	32,6	38,4	—	13,0	6,4
6200	—	5,0	9,2	23,6	28,5	—	10,6	—
6300	—	4,3	—	—	—	—	—	4,0
6400	—	—	6,3	16,3	21,4	—	—	—
6500	—	3,2	—	—	—	—	7,4	—
6600	—	—	4,4	12,2	15,9	—	—	3,8
6700	—	2,8	3,1	—	—	—	4,4	05
6800	—	—	1,8	7,0	11,4	—	—	—
D. Gesamtkonzentration: 1060 mg/l								
4400	205	396	580	—	—	—	—	—
4500	143	284	412	755	1215	1425	1330	1060
4600	103	223	331	630	950	1100	1000	775
4700	75,3	172	269	503	715	910	805	611
4800	61,9	143	226	454	684	815	617	425
4900	49,5	127	213	444	698	744	538	352
5000	41,9	116	202	441	697	744	492	298
5100	33,4	101	185	434	696	738	466	262
5200	20,0	89,7	170	411	675	721	443	239
5300	—	75,6	149	371	624	667	414	—
5400	—	—	128	310	553	601	375	190
5500	7,3	48,0	—	269	482	—	336	—
5600	—	—	78,7	218	405	450	290	145
5700	—	29,0	—	—	—	—	—	—
5800	1,7	—	45,8	149	284	304	217	—
6000	—	16	30	122	207	246	175	91,0
6200	—	—	—	—	157	188	133	—
6500	—	7	17	82	96	124	87	48
6700	—	6	8	41	78	91	74	—

Fortsetzung der Tab. 2.

farblos. Es wäre dagegen möglich, daß die im kurzwelligen Teil bei tiefen Temperaturen zu beobachtende Absorption von S₆ herrührt, das hier bereits in merklicher Konzentration vorhanden ist. Damit würde die Tatsache übereinstimmen, daß nach noch unveröffentlichten Versuchen von Poulsen-Nautrup Lösungen von Engelschem Schwefel, die in Bestätigung von Messungen von Aten⁵, den Schwefel in Form von S₆ enthalten, eine deut-

liche, mit wachsender Wellenlänge abnehmende Extinktion zeigen; diese Lösungen sind auch stark gelb gefärbt. Jedoch ist die molare Extinktion der Lösungen sehr viel kleiner als diejenige, welche sich ergibt, wenn man die Absorption im Gas ausschließlich dem S₆ zuschreibt und auf Grund der Zusammensetzung die molare S₆-Extinktion berechnet. Danach scheint die S₆-Absorption nur wenig zur Extinktion in diesem Gebiet beizutragen, und sie muß daher wohl in der Hauptsache von S₄ herrühren.

⁵ A. H. W. Aten, Z. f. physik. Chem. 88, 321 [1914].

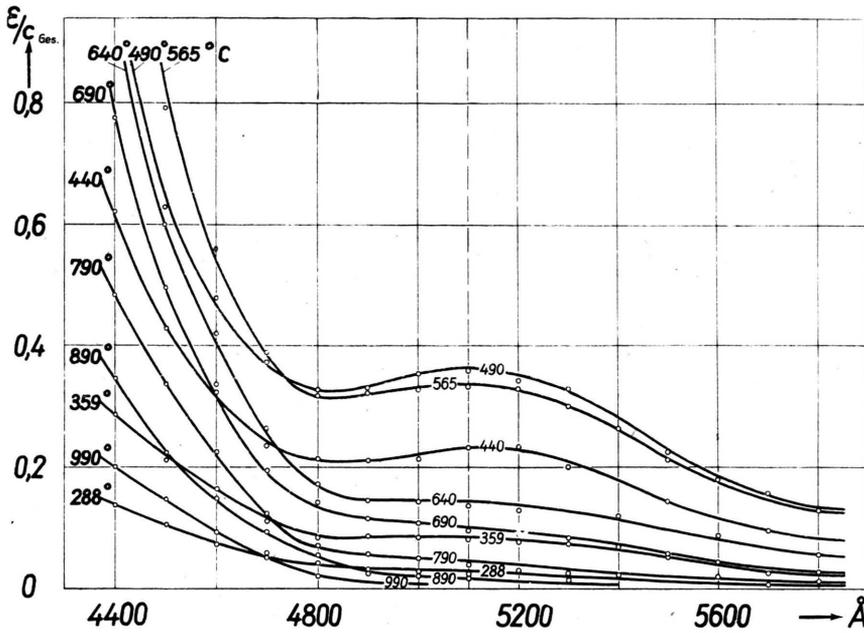


Abb. 1. Extinktionswerte ϵ/c_{ges} in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die kleinste Gesamtkonzentration ($c_{ges} = 43,5 \text{ mg/l}$).

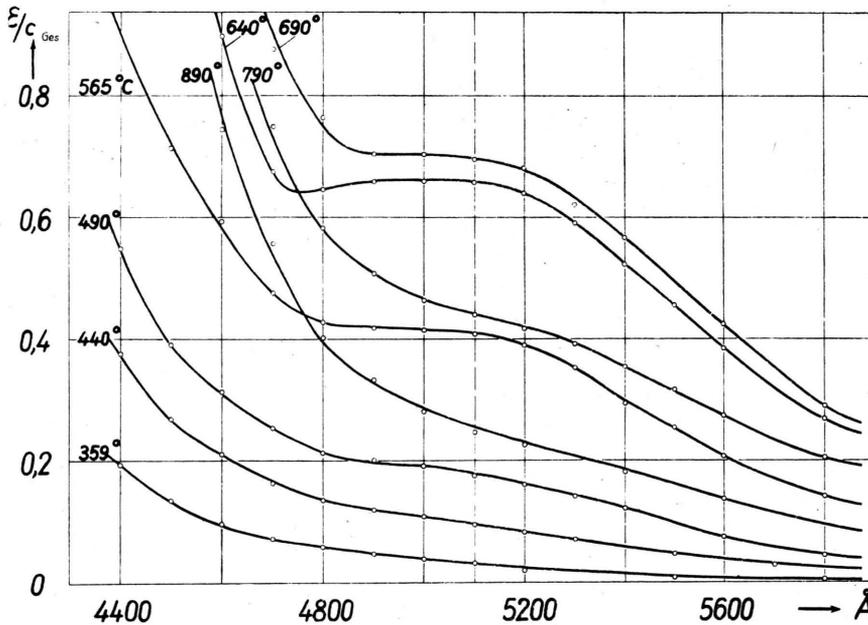


Abb. 2. Extinktionswerte ϵ/c_{ges} in Abhängigkeit von der Wellenlänge für die größte Gesamtkonzentration ($c_{ges} = 1060 \text{ mg/l}$).

Bei 5100 Å dagegen ist bei der kleinsten Konzentration sowohl bei den tiefen wie bei den hohen Temperaturen keine praktisch wesentlich ins Gewicht fallende Extinktion vorhanden. Der Ausläufer des kurzwelligen Astes, soweit er von S_6 herrührt, ist also offenbar bei 5100 Å schon so schwach, daß er nicht merklich zur Absorption beiträgt.

Es ist, wenn ν die durchschnittliche Zahl der Atome im Molekül bedeutet:

$$\nu P = \frac{G}{AV} RT \quad (4)$$

(G = Gewicht des Schwefels, V = Volumen des Absorptionsrohrs).

Das gleiche gilt für die S_2 -Absorption. Daß bei der großen Konzentration (D) im Gebiet hoher Temperaturen die Absorption noch nicht auf Null zurückgegangen ist, hat seinen Grund darin, daß hier die Konzentration der für die Bande um 5100 Å verantwortlichen Molekülarart selbst bei den höchsten Beobachtungstemperaturen noch nicht weit genug zurückgegangen ist.

Bei 5100 Å scheinen daher die Verhältnisse wesentlich einfacher zu liegen, und es ist nun zu entscheiden, ob diese Bande von S_6 oder, wie nach dem Gesagten wahrscheinlicher ist, von S_4 herrührt. Das Folgende bezieht sich daher auf die Wellenlänge 5100 Å.

Wenn die Konzentration der für die Extinktion verantwortlichen Molekülarart S_i und c_i (in Mol/l) und ihr molarer Extinktionskoeffizient mit k_i bezeichnet werden, so ist nach dem Beerschen Gesetz

$$E = k_i c_i d; \quad \epsilon = k_i c_i.$$

Dabei werde, was vielleicht nicht streng zutrifft, k_i als von der Temperatur unabhängig angenommen.

Die Konzentrationen der im Dampf vorhandenen Molekülararten lassen sich aus den Gleichgewichten (1) bis (3) berechnen.

Ferner ist¹

$$2p_2 + 4p_4 + 6p_6 + 8p_8 = \nu P,$$

$$2p_2 + 4 \frac{p_2^2}{K_4} + 6 \frac{p_2^3}{K_6} + 8 \frac{p_2^4}{K_8} = \nu P, \quad (5)$$

wenn mit p_i der Partialdruck von S_i bezeichnet wird.

νP ist nach (4) durch die Einwaage gegeben. Aus (5) lassen sich die einzelnen Partialdrucke berechnen, indem man P_2 solange variiert, bis die Summe der linken Seite gleich νP wird. Aus den Partialdrucken ergeben sich dann die Konzentrationen.

Das Ergebnis wird für die Konzentration 261 mg/l durch Abb. 3 veranschaulicht. Als Ordinaten sind die Konzentrationen der einzelnen Molekulararten aufgetragen, für S_6 auch die nach den alten Messungen von Preuner und Schupp berechneten. Ferner ist die Extinktionskurve aufgetragen, wobei der Maßstab so gewählt ist, daß für die Temperatur des

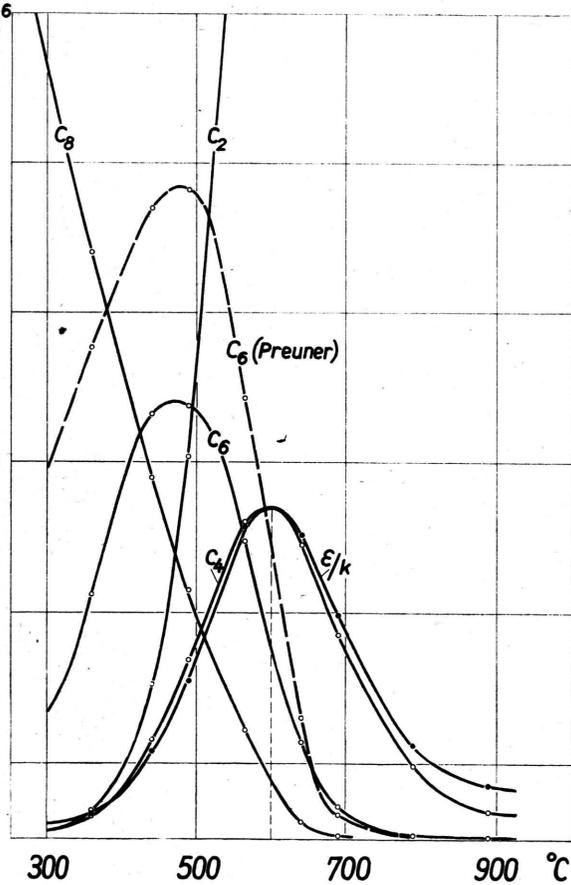


Abb. 3. Vergleich der molaren Einzelkonzentrationen mit dem Verlauf von ϵ/k für $c_{ges} = 261$ mg/l.

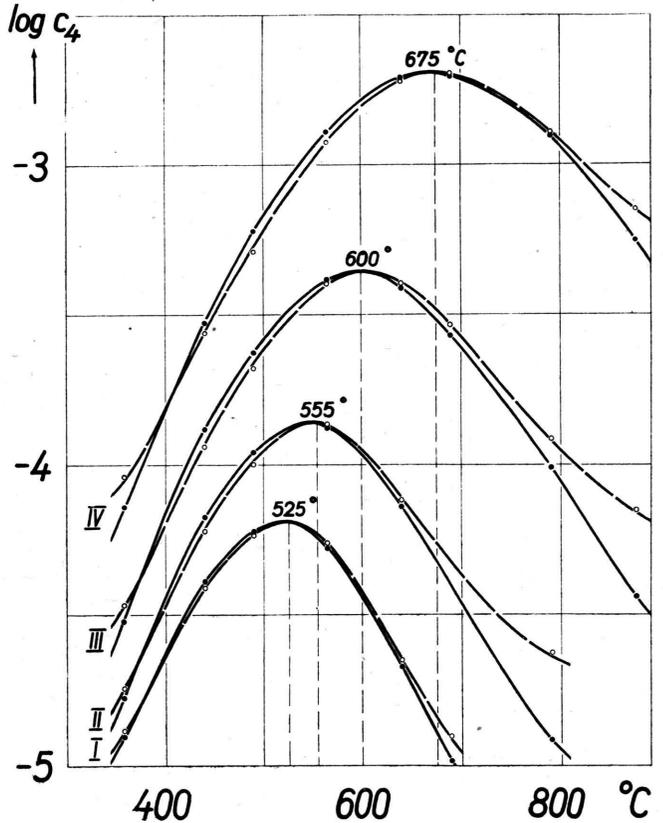


Abb. 4. $\log c_4$ und $\log \epsilon/k$ in Abhängigkeit von der Temperatur. $\bullet - \bullet$ $\log c_4$; $\circ - \circ$ $\log \epsilon/k$, Kurve I: $c_{ges} = 43,5$ mg/l, Kurve II: $c_{ges} = 88$ mg/l, Kurve III: $c_{ges} = 261$ mg/l, Kurve IV: $c_{ges} = 1060$ mg/l.

Extinktionsmaximums die Ordinate gleich c_{4max} ist, d. h. es ist

$$\epsilon_{max}/k = c_{4max}.$$

Wenn die Extinktion von S_4 herrührt, hat k , das zunächst nur durch den Normierungsfaktor definiert ist, die Bedeutung des molaren Extinktionskoeffizienten von S_4 , ist also als k_4 zu bezeichnen.

Man erkennt, daß nur zwischen den c_4 -Werten und der Extinktion Parallelismus besteht: die Temperatur des Maximums ist innerhalb der Fehlergrenzen die gleiche und auch der Verlauf der Kurve ist analog, während für S_6 das Maximum der Konzentration bei einer um ca. 150°C niedrigeren Temperatur liegt als das Extinktionsmaximum. Ganz entsprechend sind die Bilder für die anderen Konzentrationen. In Abb. 4 sind die ϵ/k und c_4 für alle 4 Versuchsreihen logarithmisch gegen die Temperatur aufgetragen. Es zeigt sich für alle vier Konzentrationen eine gleich gute Übereinstimmung zwischen den beiden Kurven, obgleich die Kon-

zentrationen im Verhältnis 1:24,2 variiert sind und die Temperatur des Maximums mit wachsender Gesamtkonzentration von etwa 525 auf 675°C ansteigt. Außerdem sind die k -Werte der Maxima für die 4 Versuchsreihen nahezu gleich (Tab. 3).

Gesamtkonzentration mg/l	Temperatur des Maximums °C	k_4
43,5	525	260
88	555	288
261	600	325
1060	675	363

Tab. 3. Molarer Extinktionskoeffizient des S_4 für $\lambda = 5100 \text{ \AA}$ bei Temperaturen maximaler Extinktion und verschiedenen Gesamtkonzentrationen.

In Tab. 4 sind noch für die 4 Versuchsreihen die Werte $k_4 = \epsilon/c_4$ bei verschiedenen nicht dem Maximum entsprechenden Temperaturen zusammengestellt, ferner sind die Werte angeführt, die sich ergeben, wenn man die Extinktion dem S_6 -Molekül zuschreiben versucht ($k_6 = \epsilon/c_6$ bzw. $k_6 = \epsilon/c_{6\text{Preuner}}$).

Es zeigt sich, daß nur die Annahme, daß die Extinktion von S_4 herrührt, bei gegebener Temperatur einen von der Gesamtkonzentration unabhängigen Wert von k liefert, während k_6 und $k_{6\text{Pr}}$ eine außerordentlich starke Konzentrationsabhängigkeit zeigen. Auch die Temperatur hat auf k_4 einen sehr geringen Einfluß im Gegensatz zu k_6 und $k_{6\text{Pr}}$. Dabei variieren die c_4 -Werte fast wie 1:200. Es ist also eindeutig bewiesen, daß die Annahme von Rosen und Neven³, wonach die Absorption im Sichtbaren der Ausläufer eines sich weit ins sichtbare Gebiet erstreckenden S_6 -Kontinuums sein sollte, zum mindesten für die kontinuierliche Bande um 5100 \AA nicht zutreffen kann. Die S_6 -Absorption kann vielmehr bei 5100 \AA keine wesentliche Rolle spielen, wie schon aus den relativ kleinen Extinktionen hervorgeht, die bei allen 4 Versuchsreihen für die Temperaturen gefunden werden, bei denen c_6 seinen Maximalwert besitzt. Vielmehr steht fest, daß die kontinuierliche Absorption mit dem Maximum bei 5100 \AA von S_4 herrührt.

Temp.	Konz.	$\epsilon \cdot 10^3$	$c_4 \cdot 10^6$	$c_6 \cdot 10^6$	$c_6 \cdot 10^6$ Preuner	k_4	k_6	k_6 Preuner
440°	43,5	10,1	41,4	100	144	244	99,	70,2
	88	17,0	67,2	208	302	253	81,7	56,3
	261	37,4	132	564	838	283	66,2	44,6
	1 060	101	297	2 100	3 110	340	48,0	32,5
	Mittel = 280							
490°	43,5	15,5	60,4	71,8	102	257	216	152
	88	29,0	110	173	255	263	167	114
	261	67,5	237	575	863	285	117	78,1
	1 060	183	602	2 198	3 593	307	80,5	51,5
	Mittel = 273							
565°	43,5	14,4	53,0	18,5	18,1	271	780	796
	88	39,1	136	73	98	287	536	391
	261	134	419	396	585	319	339	229
	1 060	434	1 290	2 203	3 460	336	197	125
	Mittel = 304							
640°	43,5	5,8	21,3	1,7	1,3	272	3 410	4 460
	88	22,7	74	10,6	8,0	307	2 140	3 830
	261	132	390	128	161	338	1 030	820
	1 060	696	1 972	1 384	2 301	353	503	302
	Mittel = 317							
690°	43,5	3,7	10,2	0,27	0,3	363	13 700	12 300
	88	15,0	41,0	2,2	1,3	365	6 800	11 500
	261	97,4	270	43	33	360	2 260	2 950
	1 060	738	1 969	882	1 227	375	837	601
	Mittel = 366							

Tab. 4. Molarer Extinktionskoeffizient für $\lambda = 5100 \text{ \AA}$ unter Variation von Temperatur und Gesamtkonzentration bei verschiedenen Annahmen über die Art des absorbierenden Moleküls.

Daß auch bei kleineren Wellenlängen S_6 nur sehr wenig zur Extinktion beiträgt, wie oben schon wahrscheinlich gemacht war, geht aus der Tatsache hervor, daß Kurven, die die Extinktion in Abhängigkeit von der Temperatur darstellen, bei allen, auch bei den kurzen Wellenlängen, im Temperaturgebiet des Maximums der S_6 -Konzentration einen völlig glatten Verlauf zeigen; es ist also von einer Überlagerung durch eine S_6 -Absorption nichts zu erkennen. In untergeordnetem Maße kann ein Ausläufer der kurzwelligeren S_2 -Absorption zur Extinktion beitragen, wovon vielleicht das merkliche Differieren der c_4 - und ϵ/k -Kurven im Gebiet hoher Temperaturen bei kleinen c_4 -Werten herrührt. Die gute Übereinstimmung der aus den Absorptionsmessungen gezogenen Schlüsse mit den Ergebnissen der Dampfdichtebestimmungen betrachten wir umgekehrt als starke Stütze für die Richtigkeit der abgeleiteten Gleichungen für die Dissoziationskonstanten.

Es ist von Interesse, darauf hinzuweisen, daß schon D'Or⁴ betont hat, daß die (qualitativen) Anhaltspunkte, die sich aus Spektralaufnahmen gewinnen ließen, seiner Ansicht nach die Annahme einer weiteren intermediären Molekülart neben S_6 erforderten.

Wie bereits erwähnt, liegen im kurzwelligen Teil des Spektrums ($\lambda < 4700 \text{ \AA}$) die Verhältnisse insofern verwickelter, als hier offenbar bei tieferen Temperaturen S_6 merklich zur Absorption beiträgt, während bei hohen Temperaturen, wo nur noch S_2 übrig bleibt, dieses eine meßbare Absorption zeigt. Im mittleren Gebiet ist auch bei diesen Wellenlängen die Absorption zum überwiegenden Teile dem S_4 zuzuschreiben, wie sich schon daraus ergibt, daß die Temperatur des Maximums bei allen Wellenlängen dieses ganzen Gebietes nicht wesentlich verschieden ist von dem der Wellenlänge 5100 \AA , es liegt nur etwa 30° höher als dort.

Im kurzwelligen Teil ist übrigens auf Spektralaufnahmen eine sehr diffuse Bandenstruktur zu sehen, die nach längeren Wellen immer undeutlicher wird und ab 4600 \AA kaum mehr zu erkennen ist. Photometrierung von bei steigender Temperatur aufgenommenen Spektren zeigte mit aller Deutlichkeit, daß diese Banden bei tiefen und hohen Temperaturen verschwinden und ihre stärkste Intensität bei der Temperatur des c_4 -Maximums haben. Daraus folgt, daß diese Banden, die Rosen und Neven dem S_2 -Molekül zuzuordnen versucht hatten, zwangloser dem S_4 zugeschrieben werden können.

Über die Intensitätsabhängigkeit der Quantenbilanz photochemischer Prozesse

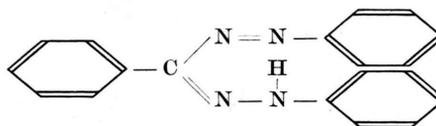
VON KARL H. HAUSSER und UDO WEGNER

Aus dem Max-Planck-Institut für medizinische Forschung, Heidelberg
Abteilung für physikalische Therapie

(Z. Naturforschg. 7a, 493-497 [1952]; eingegangen am 26. November 1951)

Es wird im Anschluß an ein experimentelles Ergebnis untersucht, wieso bei einem photochemischen Vorgang, dessen Dosis-Effekt-Kurve den Charakter einer Eintreffer-Kurve hat, eine Abhängigkeit der pro umgewandeltem Molekül absorbierten Quanten von der Intensität des eingestrahlt Lichtes auftreten kann. Dabei zeigt es sich, daß in bestimmten Fällen trotz Vorliegens eines Zweitreffer-Vorganges eine Eintreffer-Kurve vorgetäuscht werden kann und zwar dann, wenn der Zwischenzustand instabil und von kurzer Lebensdauer ist und wenn sein Absorptionsquerschnitt sich von demjenigen des Ausgangszustandes erheblich unterscheidet. Es werden der theoretische Verlauf der Umwandlungs-Kurven in einem solchen Fall berechnet und einige Kurvenscharen als Beispiele gegeben. Mit Hilfe der gewonnenen Formeln läßt sich bei Vorliegen von mehreren bei verschiedenen Lichtintensitäten gemessenen Umwandlungs-Kurven die Halbwertzeit und der Absorptionsquerschnitt des experimentell nicht erfaßbaren instabilen Zwischenzustandes berechnen.

Einer von uns erhielt bei der experimentellen Untersuchung der Quantenbilanz bei der rot \rightarrow gelb-Umwandlung von Triphenylformazan¹



¹ K. H. Hausser, Z. Naturforschg. 5a, 41 [1950].