



Abb. 1. Das Bandenspektrum des BrF.

aktionsgefäß diente ein mit Flußspatfenstern versehenes Magnesiumgefäß mit einem Lichtweg von 35 cm (\varnothing 6 cm).

In Abb. 1 ist eine Aufnahme des BrF-Spektrums wiedergegeben. Es waren 101 mm Br und 344 mm F zusammengegeben worden. Die Versuchstemperatur betrug 118° C.

starker Erwärmung, ist also in erheblichem Maße exotherm. Rechnet man mit dem bisher üblichen Wert der Dissoziationsenergie des F von etwa 63 kcal, so sollte nur eine Dissoziation in normales Br und angeregtes F in Frage kommen. Die Dissoziationsenergie des BrF beträgt dann: $D_{\text{BrF}} = 59,9 \text{ kcal} \pm 1\%$. Nimmt man jedoch für die Dissoziationsenergie des F

$v' \backslash v''$	0			1		2			
0	19179,58 344,03	(11)	652,58	18527,00 338,36	(14)				
1	19523,61 320,33	(9)	658,25	18865,36 314,22	(13)				
2	19843,94 307,90	(7)	664,36	19179,58 306,63	(11)				
3	20151,84 288,85	(5)	665,63	19486,21 289,47	(10)				
4	20440,69 268,46	(3)	665,01	19775,68 269,63	(8)	625	19151	(12)	
5	20709,15 235,88	(2)	663,84	20045,31 233,59	(6)	658	19387	(15)	
6	20945,03	(1)	666,13	20278,90	(4)	659	19620	(16)	
7	21100	(0)	Prädissoziation						

Tab. 1. Kantenschema des BrF (in cm^{-1}).

$\nu_{00} = 19179,58$; $\omega_0' = 353,5$; $\omega_0'x_0' = 9,5$; $\omega_0'' = 668$, $\omega_0''x_0'' = 3$. Die Bandenformel lautet dementsprechend:
 $\nu = \nu_{00} + \omega_0'v' - \omega_0'x_0'v'^2 - \omega_0''v'' + \omega_0''x_0''v''^2$; $\nu = 19179,58 + 353,5v' - 9,5v'^2 - 668v'' + 3v''^2$.

In der Aufnahme treten die BrF-Banden klar zu tage, Brombanden sind nicht zu erkennen. Die BrF-Banden wurden in ein Kantenschema eingeordnet (Tab. 1).

Durch graphische Extrapolation der Schwingungsquanten erhält man für die Dissoziationsenergie des oberen Terms $D' = 2190 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Addiert man diesen Wert zur Wellenzahl der 0,0-Bande, so erhält man die Grenze des Systems bei 21370 cm^{-1} .

Der Zerfall des BrF kann im Prinzip zu normalem Br und angeregtem F, bzw. angeregtem Br und normalem F führen. Im ersteren Fall erhält man mit einer Dublettaufspaltung des F von 405 cm^{-1} für die Dissoziationsenergie des Grundterms 20965 cm^{-1} (59,9 kcal), im zweiten Fall mit einer Anregungsenergie des Br von 3760 cm^{-1} eine Dissoziationsenergie von 17610 cm^{-1} (50,3 kcal).

Die Reaktion $\text{Br}_2 + \text{F}_2 = 2 \text{ BrF}$ verläuft nun unter geeigneten Bedingungen unter Feuererscheinung und

eine sehr viel kleinere Energie, etwa 35 kcal (siehe die folgende Arbeit über das ClF-Spektrum), so ist auch die Dissoziation in normales F und angeregtes Br möglich, in diesem Falle beträgt dann $D_{\text{BrF}} = 50,3 \text{ kcal} \pm 1\%$.

Das Bandenspektrum und die Dissoziationsenergie des ClF

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforsch. 2a, 359–362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Bei orientierenden Versuchen über die Lichtabsorption des gasförmigen ClF wurden schwache Banden zwischen 4600 und 5300 Å gefunden. Es zeigte sich, daß bei einem ClF-Druck von 1,5 bis 2 atm noch eine Schichtdicke von etwa 4 m notwendig war, um die Banden gut photographieren zu können.

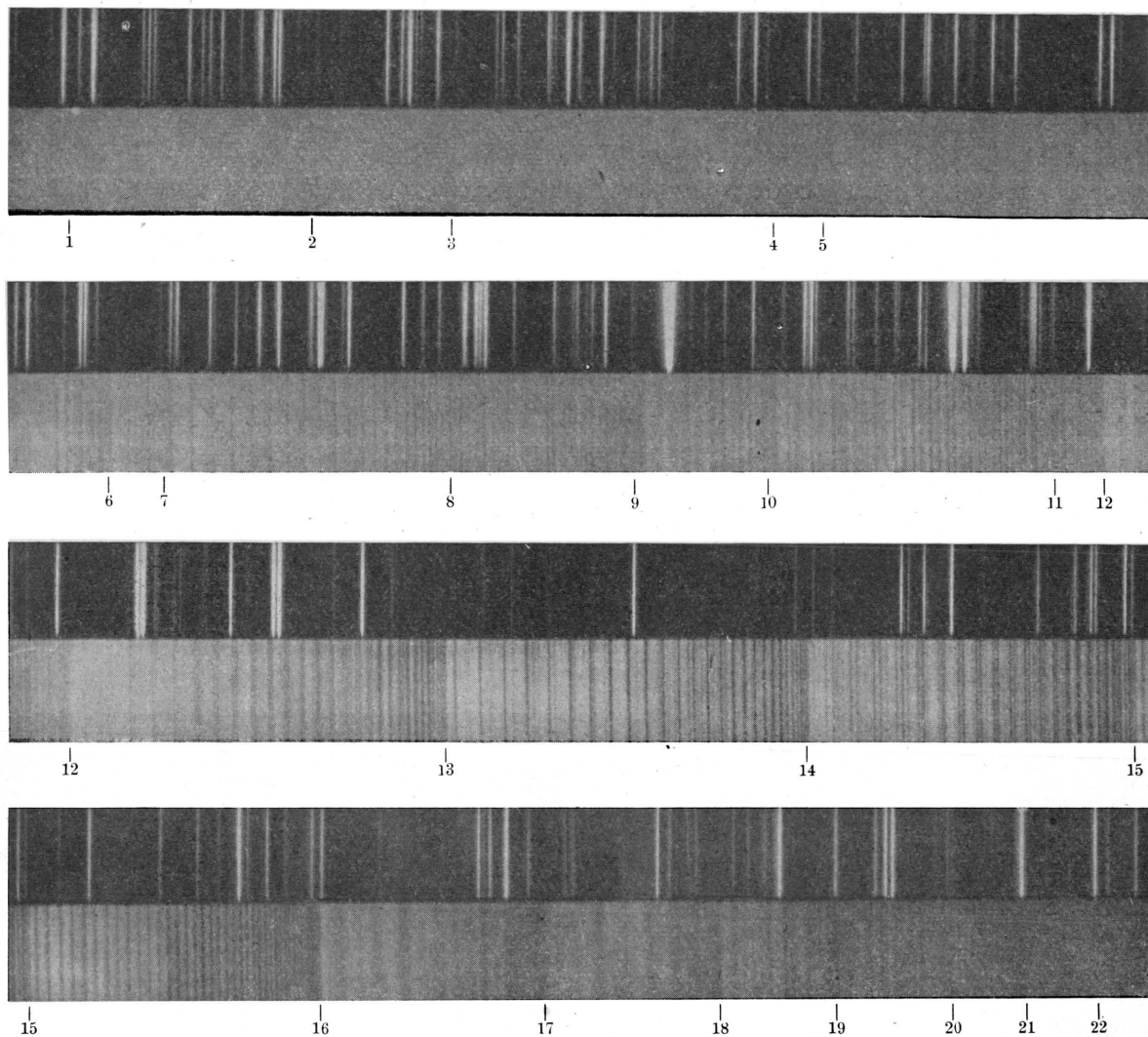


Abb. 1.

Dementsprechend wurde als Absorptionsrohr ein mit Flußspatfenstern versehenes Eisenrohr von 380 cm Länge und 3 cm Durchmesser verwendet. Als Spektrograph diente der 3-Prismenglas-Spektrograph von Zeiß mit Autokollimationskamera ($f = 120$ cm), als Lichtquelle eine Wolfram-Bandlampe.

Um sicherzugehen, daß das gefundene Bandenspektrum auch tatsächlich dem ClF zuzuordnen war, wurden einerseits Aufnahmen mit ClF durchgeführt, das aus Cl und F hergestellt, mehrmals in Kupfer- und Quarzgefäßen fraktioniert war, und andererseits mit ClF, das im Absorptionsrohr selbst durch Zusammengeben von entsprechenden Mengen reinsten Chlortrifluorids und Chlors bei 350°C hergestellt war. Die Versuche ergaben eindeutig, daß es sich um das ClF-Spektrum handeln mußte.

Abb. 1 zeigt die Vergrößerung der Aufnahmen (Druck 1,5 atm ClF bei Zimmertemperatur). Die sehr schwachen Banden Nr. 1, 2, 3, 4, 11, 21 und 22 sind auf

der Reproduktion nur schwer, im Photometerdiagramm jedoch sehr deutlich erkennbar. Die Rotationsstruktur der Banden 17, 18 und 19 ist diffus, die Banden 20 und 21 haben wieder scharfe Linien, Bande 22 ist sehr schwach und hat keine erkennbare Struktur.

In Tab. 1 sind die Wellenzahlen der Bandenkanten in ein Bandenschema geordnet wiedergegeben (die Bezeichnung von ν' ist willkürlich).

Die Bestimmung der Dissoziationsenergie D_0'' des Grundzustandes wurde auf folgendem Wege durchgeführt:

Durch graphische Extrapolation der Schwingungsquanten des angeregten Zustandes $\Delta G_0(\nu')$ in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl ν' und durch nachfolgende Addition der gemessenen und der extrapolierten Schwingungsquanten erhält man die Dissoziationsenergie D_0' des angeregten Zustandes. Die energetische Lage der Dissoziationsgrenze dieses Zustandes über dem Grundzustand ($\nu'' = 0$) ist dann:

$v' \backslash v''$	0			1				2
0	19592,4 290,7	(4)		—				—
1	19883,1 268,5	(7)	772,3	19110,8 267,2	(1)			—
2	20151,6 245,9	(9)	773,6	19378,0 246,1	(3)			—
3	20397,5 223,8	(12)	773,4	19624,1 223,6	(5)			—
4	20621,3 201,0	(13)	773,6	19847,7 203,4	(6)			—
5	20822,3 175,6	(14)	771,2	20051,1 174,5	(8)	765	19 286	(2)
6	20997,9 148,4	(15)	772,3	20225,6 150,1	(10)			—
7	21146,3 111	(16)	770,6	20375,7	(11)			—
8	21257 81	(17)						
9	21338 61	(18)						
10	21399 46	(19)						
11	21445 34	(20)						
12	21479 22	(21)						
13	21501	(22)						

Tab. 1. Kantenschema des ClF in cm^{-1} .

$\nu_{00} = 19592,4$; $\omega_0' = 304,5 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_0'x_0' = 11,8$; $\omega_0'' = 776,4$; $\omega_0''x_0'' = 4,0$.
Nullpunktsenergie: $G(0) = \frac{1}{2}(\omega_0'' + \omega_0''x_0'') - \frac{1}{4}\omega_0''x_0'' = 889 \text{ cm}^{-1} = 1,1 \text{ kcal}$.

$$E_D = \nu_{00} + D_0'$$

Daraus ergibt sich die Dissoziationsarbeit D_0'' des Grundzustandes zu

$$D_0'' = E_D - A,$$

wobei A die Anregungsenergie eines der Spaltungsprodukte des angeregten Moleküls ist (also F^* oder Cl^*).

Die graphische Extrapolation der Schwingungsquanten $\Delta G_0(\nu')$ wurde auf drei Arten durchgeführt:

a) Es wurden nur die scharfen Banden $\nu' 1$ bis 7 berücksichtigt. Man erhält dann für D_0' einen Wert von $1731 \text{ cm}^{-1} \sim 5,0 \text{ kcal}$.

b) Es wurden sämtliche gemessenen Schwingungsquanten $\nu' 1$ bis 13 verwandt.

$$D_0' = 1930 \text{ cm}^{-1} \sim 5,5 \text{ kcal}.$$

c) Es wurden lediglich die linear verlaufenden Schwingungsquanten $\nu' 1$ bis 5 extrapoliert.

$$D_0' = 2030 \text{ cm}^{-1} \sim 5,8 \text{ kcal}.$$

Für $E_D = \nu_{00} + D_0'$ erhält man dann folgende Werte:

- $19592 + 1731 = 21323 \text{ cm}^{-1} \sim 60,9 \text{ kcal}$,
- $1952 + 1930 = 21522 \text{ cm}^{-1} \sim 61,5 \text{ kcal}$,
- $19592 + 2030 = 21622 \text{ cm}^{-1} \sim 61,8 \text{ kcal}$.

Je nachdem, ob man einen Zerfall in normales Cl und angeregtes F (Anregungsenergie 1,1 kcal) oder normales F und angeregtes Cl (Anregungsenergie 2,5 kcal) annimmt, erhält man für die Dissoziationsenergie des Grundzustandes D_0'' : a) 59,8, b) 60,4, c) 60,7 bzw. a) 58,4, b) 59,0, c) 59,3 kcal. Die Dissoziationsenergie des ClF liegt hiernach bei einem Zerfall in angeregtes F und normales Cl bei $60,3 \pm 0,5 \text{ kcal}$, bei einem solchen in angeregtes Cl und normales F bei $58,9 \pm 0,5 \text{ kcal}$.

Die Kante der ersten unscharfen Bande (Nr. 17) liegt bei $21257 \text{ cm}^{-1} \sim 60,8 \text{ kcal}$.

Aufnahmen des kontinuierlichen Absorptionsspektrums des ClF, die nur qualitativ ausgewertet wurden, zeigten ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Absorption bei 2750 \AA .

Sieht man die angegebene Analyse der Banden als richtig an, dann läßt sich aus D_{ClF} in Kombination mit der Wärmetönung der ClF-Bildung die Dissoziationsenergie des F D_{F_2} berechnen. Je nachdem, ob man für D_{ClF} 60,3 oder 58,9 kcal setzt, erhält man für D_{F_2} 33,4 bzw. 30,6 kcal, also einen Wert, der annähernd nur halb so groß ist wie der bisher als richtig angesehene. Der Wichtigkeit dieses Resultates entsprechend hatten wir geplant, vor einer Veröffentlichung unserer Ergebnisse die Dissoziationsenergie des F in direkter Methode experimentell zu bestimmen. Leider mußten die begonnenen Arbeiten abgebrochen werden.

Das Gleichgewicht $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Die Reaktion zwischen Chlormonofluorid und Fluor wurde in Magnesium- und Nickelgefäßen sehr eingehend untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde mittels eines empfindlichen Quarzmanometers verfolgt. Für die Gleichgewichtsmessungen war das Nickelgefäß wegen der nur sehr geringen Adsorption der Reaktionsteilnehmer besonders geeignet. In der folgenden Tab. 1 sind die K_p -Werte, $K_p = \frac{p_{\text{ClF}} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{\text{ClF}_3}}$,

angegeben, wobei die den Temperaturen unterhalb von 250°C entsprechenden Werte durch Extrapolation erhalten wurden.

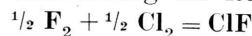
T in °C	$K_p \cdot 10^4$ in atm
180	0,069
200	0,212
220	0,63
250	2,98
300	24
350	143

Tab. 1. K_p -Werte des Gleichgewichtes $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$.

Aus dem Temperaturkoeffizienten von K_p errechnet sich für die Wärmetönung der Reaktion $\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$ ein Wert von 25 ± 2 kcal bei 300°C.

Es soll noch auf folgendes hingewiesen werden: Wie Versuche gezeigt haben, tritt in dem angegebenen Temperaturbereich beim Zusammengeben von F und Cl im Verhältnis 1:1 keine meßbare Druckänderung gegenüber der Summe der Partialdrucke ein. Es bildet sich demnach praktisch kein ClF_3 , sondern lediglich ClF. Ebenso führt die Mischung von ClF_3 und Cl_2 im Verhältnis 1:1 nahezu vollständig zur ClF-Bildung.

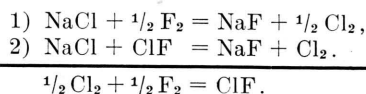
Die Wärmetönung der Reaktion



Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Unsere Arbeiten über die Chlorfluoride ließen vermuten, daß der von Ruff¹ angegebene Wert der Wärmetönung der ClF-Bildung von 27 kcal erheblich zu hoch lag. Wir haben deshalb die Bildungswärme neu bestimmt, und zwar kalorimetrisch ähnlich einer Methode, wie sie von v. Wartenberg² für die Reaktion $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{NaF} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ angewendet worden war. Wir wählten die Reaktion: $\text{NaCl} + \text{ClF} = \text{NaF} + \text{Cl}_2$. Die Bildungswärme des ClF ergibt sich dann aus dem Schema:



Die Reaktion des ClF mit NaCl verläuft ebenso glatt wie die des F_2 . Der Umsatz ist an einer scharfen Trennungslinie zu erkennen. F kommt auch nicht in Spuren hindurch. Das von uns verwendete Reaktionsgefäß bestand aus Quarz.

Als Mittelwert von 10 Versuchen bestimmte sich die Wärmetönung der Reaktion zu:

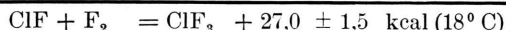
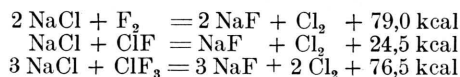
$\text{NaCl} + \text{ClF} = \text{NaF} + \text{Cl}_2 + 24,5 \pm 0,1$ kcal (bei 18°C).
Für die Reaktion mit F_2 , für die v. Wartenberg einen Wert von 39,3 kcal erhielt, fanden wir mit unserer Versuchsanordnung nach Korrektur geringer ClF_3 -Mengen $39,5 \pm 0,5$ kcal.

Als Bildungswärme für das ClF ($\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{ClF}$) ergibt sich hieraus ein Wert von $15 \pm 0,5$ kcal bei 18°C.

In einem orientierenden Versuch haben wir dann noch die Wärmetönung der Reaktion

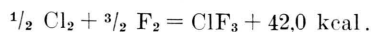
$3 \text{NaCl} + \text{ClF}_3 = 3 \text{NaF} + \text{Cl}_2$ zu 76,5 kcal bestimmt.

Aus diesem Wert läßt sich dann die Bildungswärme des ClF_3 aus dem folgenden Schema berechnen:



Dieser Wert stimmt mit dem an Gleichgewichtsmessungen erhaltenen recht gut überein (siehe vorangehende Arbeit).

Für die ClF_3 -Bildung aus den Elementen erhält man dementsprechend:



¹ O. Ruff u. F. Laas, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 214 [1929]; O. Ruff u. W. Menzel, ebenda **198**, 375 [1931].

² H. v. Wartenberg u. Fitzner, Z. anorg. allg. Chem. **151**, 313 [1926].

Das Gleichgewicht $\text{ClF}_3 + \text{ClF}_3 \rightleftharpoons (\text{ClF}_3)_2$

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. **2a**, 363 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Unsere Untersuchungen über die Kinetik der Bildung und des Zerfalls von ClF_3 ließen eine Assoziation des gasförmigen ClF_3 bei tiefen Temperaturen vermuten. Die Troutonsche Konstante, die sich aus den Dampfdruckmessungen des flüssigen ClF_3 zu 24,1 ergibt, zeigt an, daß in der flüssigen Phase ebenfalls Assoziation auftritt.

Die Assoziation des Gases wurde von uns aus den Abweichungen vom idealen Gasgesetz bestimmt. Die Messungen wurden in Quarzgefäßen mit einem empfindlichen Quarzspiralanometer bei 9,5°, 20,0° und 24,2° C durchgeführt. Das Druckgebiet lag zwischen 300 und 800 mm Hg.

T in °C	K_p in atm
9,5	26,9
20,0	32,1
24,2	35,4

Tab. 1. Gleichgewichtskonstante der Reaktion
 $2 \text{ClF}_3 \rightleftharpoons (\text{ClF}_3)_2$;

$$K_p = \frac{p_{\text{ClF}_3}^2}{p_{(\text{ClF}_3)_2}}$$

Aus dem Temperaturkoeffizienten von K_p erhält man für die Wärmetönung bei Zimmertemperatur $3,3 \pm 0,5$ kcal.

Das Absorptionsspektrum des ClF_3

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. **2a**, 363 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Das Absorptionsspektrum des ClF_3 wurde im Wellenlängengebiet von 5000 bis 2200 Å untersucht. Als

Å	α	Å	α
3412	0,061	2545	0,970
3291	0,113	2505	1,38
3210	0,150	2500	1,46
3100	0,225	2485	1,62
3009	0,265	2460	2,12
2908	0,310	2409	3,19
2807	0,325	2404	3,42
2706	0,350	2360	4,90
2630	0,480	2305	6,8
2578	0,715	2296	7,4
		2231	10,2

Tab. 1. Die Absorptionskoeffizienten des ClF_3 .

Spektrograph diente der Qu 24 von Zeiß, Jena. Lichtquellen waren für das kurzwellige UV eine H₂-Lampe, für das übrige Gebiet eine Wolfram-Bandlampe mit Quarzfenster. Als Absorptionsrohre wurden Quarzgefäße verschiedener Länge benutzt.

Die Absorption des ClF_3 beginnt bei etwa 4700 Å, nimmt bis etwa 2600 Å langsam zu und steigt dann steil an. Ein Absorptionsmaximum ist in dem mit Quarzoptik zugänglichen Gebiet bei 2200 Å noch nicht erreicht. Das Spektrum zeigt keinerlei Bandenstruktur.

In Tab. 1 sind die Absorptionskoeffizienten für das Gebiet 3400 bis 2200 Å angegeben. α definiert durch:

$$\log \frac{J}{J_0} = -\alpha \cdot d \cdot p, \text{ (wobei } d \text{ in cm und } p \text{ in atm bei } 0^\circ \text{ C angegeben sind).}$$

Nova UW Persei¹

Von Kurt Himpel

(Z. Naturforschg. **2a**, 363–364 [1947]; eingeg. am 1. April 1947)

Die von d'Esterre² 1913 entdeckte Nova wurde seit 1943 überwacht, war aber immer unsichtbar, zuletzt noch am 16. Januar 1947. In der Nacht vom 23. Januar zeigten 6 Beobachtungen den Stern gut sichtbar, etwas heller als Größe 14 visuell. Daraufhin schon in der nächsten Nacht schwächer, verschwand die Nova rasch wieder.

Man müßte also auch diese Nova zu den „recurrent novae“ wie Nova T Coronae oder Nova Sagittae rechnen, wogegen jedoch folgende Eigentümlichkeiten sprechen: Der Hinweis des Entdeckers auf einen „probably very red star“ scheint tatsächlich richtig zu sein, da die optimale Schärfeeinstellung im Heidelberger 26-cm-Refraktor einen etwas anderen Fokus als den einer Reihe von Nachbarsternen verlangte; wegen der Lichtschwäche konnte ich eine Bestimmung des visuellen oder photographischen Farbenindex nicht vornehmen. Noch merkwürdiger ist die Position: zwar wären die galaktischen Koordinaten zu einer Nova gut passend ($L = 101^\circ$, $b = -4^\circ$), und in unmittelbarer Nähe steht die Nova Persei No. 1 des Jahres 1887. Auffallend ist jedoch die Position am Rande der großen galaktischen Sternhaufen, inmitten einer winzigen, ungefähr ovalen *Dunkelwolke*, die von Barnard entdeckt wurde und als B 201 katalogisiert wird. Auf Karte 2 des Milky way atlas von Barnard ist sie sehr gut zu erkennen. Wenn, was sehr wahrscheinlich der Fall ist, diese Dunkelwolke mit den Haufen zusammenhängt, dann kommt man mit dem Entfernungsmodul 12^M für die Haufen zu einer absoluten visuellen Maximumhelligkeit $+2^M$ bzw. $+0^M$, wo letzterer Wert eine als wahrscheinlich anzusehende Mindestabsorption von zwei Größenklassen ansetzt. Auf jeden Fall sind diese Werte viel niedriger als normale Novae.

Über die Minimumhelligkeit, die schwächer als Größe 17 angegeben wird, ist wenig bekannt. Eine Be-

¹ Nachtrag zu K. Himpel, Z. Naturforschg. **1**, 414 [1946].

² Astronom. Nachr. **199**, 65 [1913].