

Kapitel 6

FT-IR- UND INFRAROT-DIODENLASER-SPEKTROSKOPIE VON HBS

Im Rahmen der Arbeiten zu HCP und DCP wurde auch das zu HCP isoelektronische Molekül HBS untersucht. Neben einer Reihe von spektroskopischen und theoretischen Untersuchungen zu HBS wurden die Infrarotspektren der beiden fundamentalen Streckschwingungen ν_1 und ν_3 beschrieben. Bisher sind jedoch noch keine experimentellen Messergebnisse zur Knickschwingung ν_2 von HBS in der wissenschaftlichen Literatur publiziert. Aus diesem Grund galt unser Interesse der Knickschwingung ν_2 von HBS. Bei der genannten Borverbindung handelt es sich, wie auch bei HCP, um ein kurzlebiges Molekül. HBS allerdings zerfällt mit einer Halbwertszeit von einigen Sekunden viel schneller als HCP und konnte nur in einem Flußsystem ($\text{B} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HBS} + \frac{1}{2} \text{H}_2$) gemessen werden.

In der Arbeit von SAMS und MAKI [1] wurde das Infrarotspektrum der Normalschwingung ν_1 von HBS mit einer Auflösung von etwa 0.03 cm^{-1} beschrieben. TURNER und MILLS [2] gaben zusätzliche Informationen über das FT-IR-Spektrum der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von HBS. Es gelang den Autoren nicht, die Knickschwingung ν_2 zu messen, die bis jetzt im IR-Bereich noch nicht beobachtet wurde!

6.1 Die Suche nach der Knickschwingung ν_2 von HBS

Die Knickschwingung von HBS hat sich bisher allen Versuchen einer spektroskopischen Beobachtung entzogen. Weder SAMS und MAKI [1], noch TURNER MILLS [2] konnten sie beobachten. TURNER und MILLS geben durch eine Valenzkraftfeldberechnung unter der Einbeziehung aller verfügbaren Daten in Tabelle 6.2 eine Abschätzung der Absorptionswellenzahl der Knickschwingung ν_2 von HBS. Um diese Ergebnisse zu bewerten, führten die Autoren eine analoge Berechnung für HCN durch. Die gleiche Anzahl von Observablen, äquivalent zur Zahl derjenigen von HBS, wurde zur Kraftfeldberechnung benutzt, um damit die Fundamentalen für HBS zu berechnen (siehe Tabelle 6.1).

Auch SAMS und MAKI geben in ihrer Arbeit [1] eine Abschätzung zur Lage des Termwertes der ν_2 . Betrachtet man die Berechnungen der beiden Autorengruppen um MAKI und MILLS zusammen, sollte das Bandenzentrum der Knickschwingung ν_2 im spektralen Bereich von $570 - 700 \text{ cm}^{-1}$ zu finden sein.

Diese Berechnungen ließen die Berücksichtigung einer Fermi-Resonanz der Vibrationsniveaus (020)/(001) außer acht. Eine solche Resonanz ist wahrscheinlich, wenn der Termwert für das

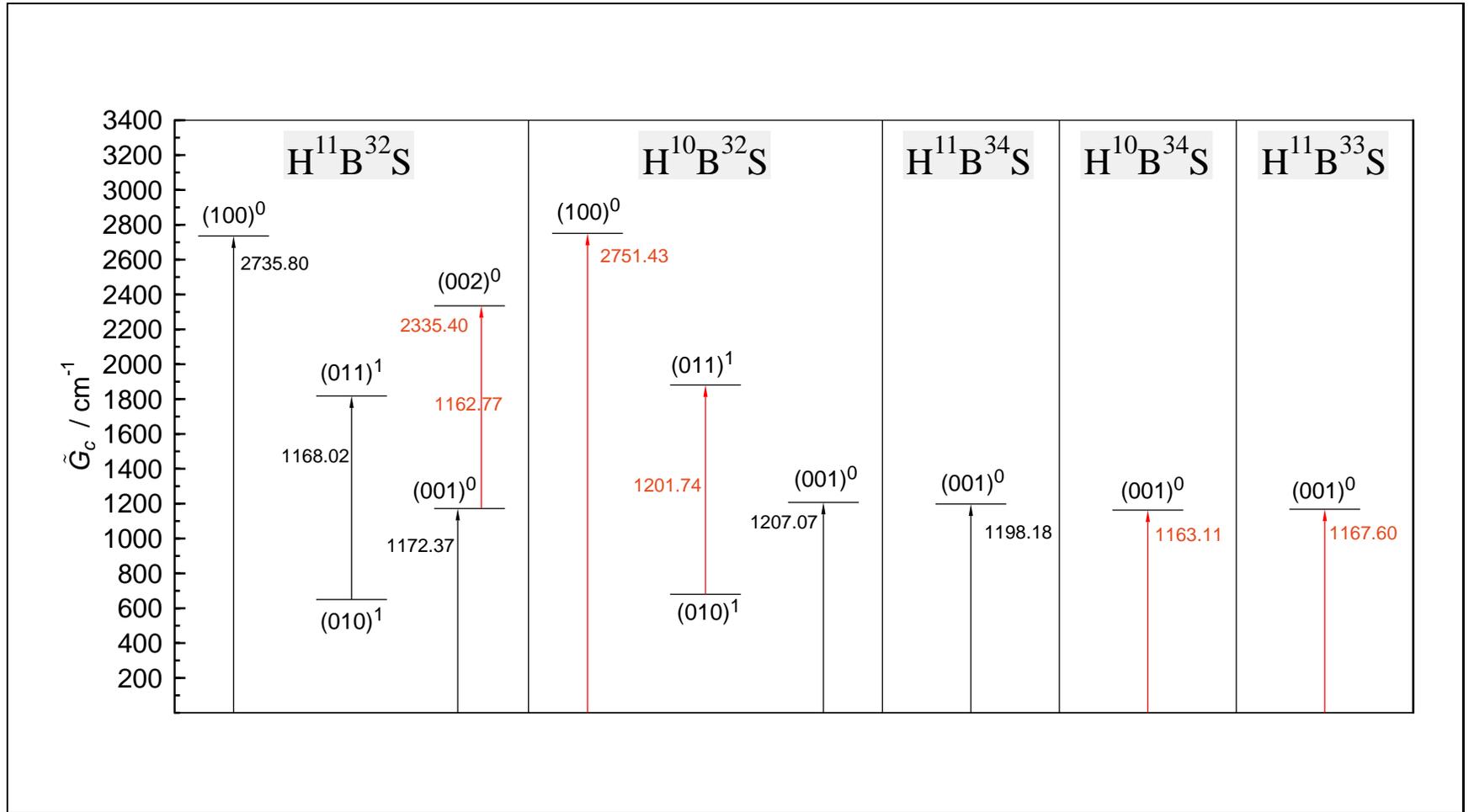


Abbildung 6.1 Darstellung der bestimmten Termwerte von HBS. Die rot eingezeichneten Übergänge wurden zum ersten Mal in der vorliegenden Arbeit beschrieben. schwarz gezeichnete Übergänge wurden auch von SAMS und MAKI [1] und TURNER und MILLS [2] gemessen.

Tabelle 6.1 Observierte und berechnete Bandenzentren von HCN nach TURNER und MILLS [2]

$(v_1v_2v_3)$	Obs. / cm^{-1}	Berech. / cm^{-1}	Obs.-Berech. / cm^{-1}
(100)	3311.48	3394.59	-83
(010)	713.5	659.0	55
(001)	2097.0	2058.0	39

Tabelle 6.2 Observierte und berechnete Bandenzentren von HBS nach TURNER und MILLS [2]

$(v_1v_2v_3)$	Obs. / cm^{-1}	Berech. / cm^{-1}	Obs.-Berech. / cm^{-1}
(100)	2735.80	2768.52	-33
(010)		635.0	
(001)	1172.39	1194.0	-22

$(020)^0$ Niveau in der Nähe des Termwertes des Niveaus $(001)^0$ liegt. Das Auftreten einer Fermi-Resonanz ist zum einen abhängig von der Größe des Fermi-Resonanz-Matrixelementes \tilde{W}_F und natürlich auch vom Abstand der Termwerte der in Resonanz stehenden Vibrationsniveaus (020) und (001). In den Kapiteln 4 und 5 zu HCP und DCP wurden einzelne Fermi-Resonanz-Systeme intensiv beschrieben. Die dort ausgeführten mathematischen Betrachtungen können auch auf das Molekül HBS übertragen werden, sollte man ein IR-Spektrum der ν_2 aufnehmen können. Der Termwert des Vibrationsniveaus (010) wurde bisher nur abgeschätzt; das Vibrationsniveau (020) liegt dann in etwa zwischen 1140 cm^{-1} und 1400 cm^{-1} . Je weiter nun der Termwert für das (020) Vibrationsniveau bei 1400 cm^{-1} liegt, je schwächer wird auch eine mögliche Fermi-Resonanz. Der Termwert für den Fermi-Resonanzpartner (001) beträgt 1172.39 cm^{-1} . Erst die Analyse eines gemessenen Spektrums der $2\nu_2$ kann die Frage nach der Fermi-Resonanz beantworten. TURNER und MILLS diskutieren in ihrer Publikation [2] das für sie überraschende Ergebnis, daß die Knickschwingung ν_2 weder für HBS noch für DBS beobachtet werden konnte. Wenn man davon ausgeht, daß 50 % der Intensität der ν_2 im Q-Zweig $(010)^{1f} \leftarrow (000)^{0e}$ liegt (die anderen 50 % der Intensität liegen in P/R-Linien), kann man aufgrund der von TURNER und MILLS [2] gemessenen Spektren annehmen, daß der Q-Zweig 10 mal schwächer ist als P- und R-Zweig Linien der ν_3 . Somit ergäbe sich im Vergleich zur ν_3 ein rund 20 mal schwächeres Übergangsmoment für die Knickschwingung ν_2 von HBS.

6.1.1 FT-IR-Spektroskopie von HBS

Die in der Literatur bekannten IR-Messungen von SAMS und MAKI [1] und TURNER und MILLS [2] für HBS zu den Streckschwingungen ν_1 und ν_3 wurden für die ν_1 mit der in Giessen vorhandenen FT-IR-Technik deutlich verbessert. Die Streckschwingung ν_1 wurde mit einer 3 mal höheren Auflösung und einem erheblich besseren Signal-zu-Rauschen-Verhältnis gemessen.

Für die andere Streckschwingung ν_3 konnte bei den in Giessen (August/September 1995) durchgeführten Messungen eine Steigerung der Auflösung um einen Faktor 30 erzielt werden. Dies ergab zusätzliche Übergänge, auch zu höheren J -Werten, wodurch weitere Molekülkonstanten der HBS Isotopomeren $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{34}\text{S}$ und $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$ zugänglich wurden.

Abbildungen der hochaufgelösten Spektren zu den Valenzschwingungen ν_1 und ν_3 wurden bereits im September 1995 anlässlich des *XIV. Colloquium on High Resolution Molecular Spec-*

Tabelle 6.3 Zusammenstellung der FT-IR-Meßbedingungen von HBS

Meßbedingungen	Spektralbereich	
	1090 – 1300 / cm ⁻¹	2350 – 2850 / cm ⁻¹
Geamtdruck ^a / mbar	1.0	3.0
Länge der Meßzelle / cm	43	43
Lichtquelle	Globalar	Globalar
Optische Filter / cm ⁻¹	1090 – 1300	2350 – 2850
Apertur Ø / mm	1.7	1.5
Strahlungsteiler	KBr	KBr
Detektor, T/K	Ge:Cu (4.2 K)	In:Sb (77 K)
Auflösung ^b / cm ⁻¹	0.00333	0.0111
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.0032 (673 K)	0.0070 (673 K)
Scans pro Block	1	10
Summe der addierten Scans	90	70
Temperatur / K im Reaktionsrohr	1373 ^c	1393 ^c
Temperatur / K der Meßzelle (wassergekühlt)	279	279
Transmissionsspektrum	ZTGHBSFS.1	ZTGHBSCS.1

^a H₂S und dessen Zerfalls- und Reaktionsprodukte mit Bor.

^b 1/Maximum Optical Path Difference.

^c Temperatur der Reaktion im Quarzglasrohr außerhalb der Meßzelle.

Die Zusammenstellung der gemessenen Einkanal- und Backgroundspektren, und denen daraus berechneten Transmissionsspektren, ist im Anhang C aufgeführt.

trosopy in Dijon (Frankreich) in Form eines Posters (B33) vorgestellt. Die Meßbedingungen zu den beiden aufgenommenen Spektren sind in Tabelle 6.3 zusammengefaßt.

6.1.2 Beschreibung des Experimentes zur Darstellung und FT-IR-Messung von HBS

Die benutzte Meßzelle hatte eine Länge von 43 cm und einen Durchmesser von 13 cm. Das 30 cm lange Reaktionsrohr aus Mineralquarzglas war unmittelbar in einem Winkel von 90 Grad an die Meßzelle angeschlossen. Durch einen 20 cm langen, aufklappbaren Röhrenofen wurde das Reaktionsrohr auf 1100 °C geheizt. Das elementare Bor wurde vor jeder Messung in das Reaktionsrohr eingefüllt. Die genannten Verbesserungen bisher in Giessen gemessener IR-Spektren konnten aufgrund von optimierten Reaktionsbedingungen erzielt werden, wobei die Temperatur und die Entfernung des Reaktionssortes zur Meßzelle eine entscheidende Rolle spielen.

In der Arbeit von TURNER und MILLS [2] wurde eine Multireflexionszelle mit Metallspiegeln benutzt, welche aufgrund der bei der Reaktion von elementarem Bor und Schwefelwasserstoff entstehenden Bor-Polysulfane eine Meßzeit von nur 15 Minuten zuließen. Die Metallspiegel der Multireflexionszelle waren bereits nach dieser kurzen Zeit mit polymeren Bor-Schwefel-Verbindungen belegt. Am Ende einer jeden Messung mußte die Zelle auseinanderggebaut, die Zelle und die Spiegel gereinigt werden.

Für die in Giessen gemessenen Spektren wurde eine wassergekühlte 43 cm lange Glaszelle benutzt. Die Meßzelle wurde mit einem speziellen Kühlschlauch umwickelt. Mit der wassergekühlten Meßzelle sollte die Belegung der optischen Fenster mit Reaktionsprodukten verhindert werden. Die KBr-Fenster wurden aber trotzdem leicht mit Bor-Polysulfanen belegt, doch konnten Meßzeiten von bis zu 4 Stunden, und somit ein gutes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis, erzielt werden.

Die Knickschwingung jedoch konnte auch in Giessen nicht beobachtet werden.

6.1.3 Analyse der FT-IR-Spektren von HBS

Die aus den analysierten Bandensystemen berechneten \tilde{G}_c -Termwerte der einzelnen HBS Isotopomere sind in Abbildung 6.1 angegeben. Die dort rot eingezeichneten Übergänge wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit zum ersten Mal beschrieben. Zu den in schwarz dargestellten Übergängen lagen bereits Messungen der Gruppen um MAKI und MILLS [2] vor. Die in Abbildung 6.1 gewählte Darstellung würdigt nicht die Zahl der gemessenen Übergänge und die Genauigkeit der bestimmten Linienpositionen, die wie bereits beschrieben, eine Größenordnung höher ist als bei früheren IR-Messungen. Die nach Gleichung 2.6 berechneten Reihenentwicklungskonstanten der analysierten Subbanden von fünf verschiedenen Isotopomeren sind in Tabelle 6.4 zusammengefaßt. Auch die effektiven Konstanten in Tabelle 6.5, die nach dem von YAMADA *et al.* [3] beschriebenen Hamiltonoperator ermittelt wurden, spiegeln die Qualität der FT-IR-Spektren wider.

Die mit der 43 cm langen Meßzelle aufgezeichneten Spektren sind in den Abbildungen 6.2 – 6.8 dargestellt, die im Folgenden diskutiert werden. Bei den Abbildungen handelt es sich um eine vollständige Darstellung der P- und R-Zweig Fundamentalbande ν_3 von HBS. Alle zugeordneten Linien sind in der Form von Zuordnungskämmen markiert. Die J'' -Quantenzahlen (unterer Zustand) sind angegeben. Aufgrund der Überlagerung der Spektren von fünf HBS Isotopomeren mußte eine farbige Markierung ($\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ schwarz, $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ blau, $\text{H}^{10}\text{B}^{34}\text{S}$ grün, $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ rot, $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$ violett) gewählt werden, die in den Abbildungen selbst erklärend ist. Die meisten Abbildungen sind mit 40 cm^{-1} pro Seite dargestellt. Die Beschreibung der IR-Spektren soll mit Abbildung 6.2, welche die P/R-Zweig Banden ν_3 und ν_1 zeigt, eingeleitet werden. In der Übersichtsdarstellung sind Übergänge vom Grundzustand der beiden häufigsten Moleküle $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ (schwarz) und $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ (blau) sind eingezeichnet. Wie in Tabelle 6.3 angegeben, konnte das IR-Spektrum der ν_3 mit einer Auflösung von 0.0033 cm^{-1} und das der ν_1 mit 0.0111 cm^{-1} gemessen werden. Die weiteren sechs Abbildungen zeigen das IR-Spektrum der ν_3 in starker Vergrößerung. Alle Linien sind zugeordnet und entsprechend gekennzeichnet. Die J'' -Quantenzahlen der Fundamentalbande $(001) \leftarrow (000)$ sind dabei nur in Abbildung 6.2 benannt. In den folgenden Abbildungen ab 6.3 ist der entsprechende Zuordnungskamm weggelassen, um die Abbildungen nicht unnötig zu überfrachten. In Abbildung 6.3, bereits zu Beginn der ν_3 Bande sind Linien von vier HBS-Isotopomeren überlagert. Die erste angeregte Bande $(002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$ gehört schon zu den schwächsten Banden im Spektralbereich der ν_3 . Im unteren Bild grau unterlegten Spektralbereich, wurden auch Absorptionsmessungen mit einem IR-Diodenlaserspektrometer ausgeführt. Eine vergrößerte Darstellung der Diodenlasermessung ist im Vergleich mit dem FT-IR-Transmissionsspektrum in Abbildung 6.11 gegeben. Im unteren Bild von Abbildung 6.3 sind sehr schön die *l*-Typ Dubletts der beiden P- und R-Zweig Banden $(011)^{1e} \leftarrow (010)^{1e}$ und $(011)^{1f} \leftarrow (010)^{1f}$ von $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ (schwarz) zu erkennen, die sich in Abbildung 6.4 weiter fortsetzen. Die Beschreibung der Zuordnung in Abbildung 6.5 führt zu einer komplexen Darstellung, die nur durch die Farbkodierung verständlich ist. Im unteren Bild aus Abbildung 6.6 nimmt die Linienstärke wieder ab und es sind nur noch Übergänge von zwei Isotopomeren überlagert. In den Abbildungen 6.7 und 6.8 sind die letzten noch sichtbaren Linien der Bande ν_3 zu sehen.

Die Zuordnung aller analysierten Bandensysteme von HBS erfolgte unter Einbeziehung der in der Literatur bekannten Daten. Sie orientierte sich auch an den natürlichen Häufigkeiten der Isotope von Bor und Schwefel ($^{11}\text{B}/^{10}\text{B} = 80/20$, $^{32}\text{S}/^{34}\text{S}/^{33}\text{S} = 95/4.2/0.8$), die sich in der Intensität der Übergänge ausdrückt. Die in der Literatur vorhandenen Zuordnungen wurden überprüft und konnten bis auf zwei Rotationsübergänge, aus der Publikation von PEARSON und McCORMICK [4], bestätigt werden. In dieser Arbeit wurde für das Isotopomer $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ ein *l*-Typ Dublet dem Übergang $J + 1 \leftarrow J$ von $5 \leftarrow 4$ zugeschrieben. Es handelt sich aber um den

Übergang $J + 1 \leftarrow J$ von $6 \leftarrow 5$. Die dort genannten Rotationsübergänge wurden mit einer Unsicherheit von 100 kHz gegenüber den Daten aus den gemessenen FT-IR-Spektren gewichtet. Die beobachteten Rotations- und Rotationsvibrationsdaten wurden zusammen simultan nach nach der Methode der kleinsten Fehlerquadrate analysiert. Dabei wurde den Rotationsdaten von PEARSON und MCCORMICK [4] in den Fits nach dem beschriebenen Hamiltonian von YAMADA *et al.* [3] ein etwa $10^3 - 10^4$ mal stärkeres Gewicht als den Rotationsvibrationsdaten gegeben. Die individuellen relativen Unsicherheiten aller Überänge, die aus FT-IR-Messungen ermittelt wurden, sind im Linienlistenanhang K angegeben.

Die Kombination der verschiedenen Isotope von Bor und Schwefel zu HBS ergeben die entsprechenden Intensitätsmuster der beobachteten Bandensysteme. Die beobachteten Banden, bis auf die P-, R-Banden $(100) \leftarrow (000)$ der einzelnen Isotopomere von HBS, sind in Abbildung 6.9 in der Form der Rotationsquantenzahl m gegen den Absorptionsgrad α aufgetragen. Diese beiden Größen sind wie folgt definiert:

$$\begin{aligned} m & : \text{ Rotationsquantenzahl: } -J'' \text{ im P-Zweig, } J'' + 1 \text{ im R-Zweig} \\ \text{Strahlungsleistung} & : \Phi_{abs}: \text{ absorbierte, } \Phi_0: \text{ eingestrahlt} \\ \text{Absorptionsgrad} & : \alpha = \frac{\Phi_{abs}}{\Phi_0} \end{aligned}$$

In diesem Zusammenhang sollen auch die Bezeichnungen Absorbanz (Extinktion), Transmissionsgrad und Absorptionsgrad erläutert werden:

$$\text{Absorbanz} : B(\tilde{\nu}_c) = \ln\left[\frac{\Phi_0(\tilde{\nu})}{\Phi(\tilde{\nu})}\right] \quad (6.1)$$

$$\text{Transmissionsgrad} : T(\tilde{\nu}) = \left[\frac{\Phi(\tilde{\nu})}{\Phi_0(\tilde{\nu})}\right] \quad (6.2)$$

$$\text{Absorptionsgrad} : \alpha(\tilde{\nu}) = 1 - T(\tilde{\nu}) \quad (6.3)$$

In Abbildung 6.9 sind die einzelnen Übergänge durch einen Datenpunkt (Wellenzahl gegen Absorptionsgrad aufgetragen) dargestellt. Diese Datenpunkte sollen hier im Sinne einer Intensität verwendet werden. Dies ist nicht ganz korrekt, da für die in dieser Arbeit genannten Übergänge keine Intensitäten bestimmt wurden. Die Intensität eines Überganges kann experimentell aus der Fläche unter einer Linie bestimmt werden. Aus Gleichung 6.4 geht hervor, wie die Linienstärke S mit der Fläche unterhalb einer Linie in Absorbanzdarstellung verknüpft ist:

$$S = \frac{1}{p \chi l} \int_{+\infty}^{+\infty} \ln\left[\frac{\Phi_0(\tilde{\nu})}{\Phi(\tilde{\nu})}\right] d\tilde{\nu}. \quad (6.4)$$

Durch Transformation von der Transmissions- in die Absorbanzdarstellung, kann durch Integration der Fläche zwischen Basislinie und Linienprofil die notwendige Information zur Intensitätsbestimmung ermittelt werden. Der Gesamtdruck des spektroskopisch untersuchten Gases ist als p , l als die Wechselwirkungslänge der Strahlung mit der Probe und χ als der Molenbruch des absorbierenden Gases (gleich eins bei einer Reinsubstanz) symbolisiert. Die Gesamtintensität einer Bande wird analog nach Gleichung (6.4) bestimmt, indem man die Integrationsgrenzen entsprechend für die ganze Bande und nicht nur für eine Linie setzt. Es handelt sich um ein indirektes Verfahren zur Bestimmung der Intensität, da das durch eine FT-IR-Messung erhaltene Spektrum in Transmission umgerechnet werden muß.

Bei Vernachlässigung instrumenteller Einflüsse kann die Linienstärke S direkt aus der Linienprofilfunktion berechnet werden. Die für die FT-IR-Spektroskopie von gasförmigen Molekülen

gängigsten Linienprofile sind: die Lorentz-Linienprofilfunktion, die Doppler-Linienprofilfunktion und die Voigt-Linienprofilfunktion. Eine ausführliche physikalische und mathematische Beschreibung findet sich im Lehrbuch von HOLLAS [5].

In Abbildung 6.2 ist deutlich zu erkennen, daß die P/R-Zweig Bande $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ des Moleküls $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ mit dem schwereren Bor-Isotop gegenüber der P/R-Zweig Bande des Molekül $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$ mit dem leichteren Bor-Isotop, zu tieferen Wellenzahlen verschoben ist. Die Linienstärken von Bandensystemen weitere Isotopomere können in Abbildung 6.9 verfolgt werden. Übergänge von $\text{H}^{10}\text{B}^{33}\text{S}$, dem Isotopomer mit der geringsten natürlichen Häufigkeit, wurden nicht zugeordnet.

Zum ersten Mal wurden Rotationsvibrationsdaten von $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ und $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$, dem Isotopomer mit der zweit kleinsten Häufigkeit beschrieben. Beide haben eine vergleichbare Häufigkeit von etwa 0.6 %, daher sind auch die Linienstärken der gemessenen Banden vergleichbar. Auch das Bandensystem $(002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$ von $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$ wurde weder von SAMS und MAKI [1] noch von TURNER und MILLS [2] beschrieben. Die Zuordnung dieser Bande benötigte sehr viel Zeit. Die anfängliche Zuordnung $(020)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ konnte aus verschiedenen Gründen nicht gehalten werden. Der Termwert des $(020)^{0e}$ Niveaus läge bei 162.77 cm^{-1} und der Termwert des $(001)^{0e}$ Niveaus liegt bei 1172.37 cm^{-1} . Die Fermi-Resonanz $(020)/(001)$ müßte aufgrund der Differenz beider Bandenzentren von nur ca. 10 cm^{-1} sehr stark sein, die entsprechende mathematische Analyse der Resonanz müßte ein hinreichend großen Wert des Resonanzmatrixelements ergeben. Die mathematische Behandlung dieser Resonanz ist dabei analog zu der an HCP (Kapitel 4.3.5) durchgeführten. Die daraufhin ausgeführten Fits mit dem Programm LINC (Anpassung des unter Kapitel 2.3 beschriebenen Hamiltonians) konvergierten jedoch nicht. Da die Fermi-Resonanz aber wahrscheinlich ist, ist davon auszugehen, daß die Zuordnung $(020)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ nicht korrekt ist. Die Änderung der Zuordnung der J -Rotationsquantenzahlen um $\Delta J = -1$ aber ergab für die betrachtete Reihenentwicklung der Bande einen \tilde{B}_{ps}'' -Wert des unteren Zustandes, der dem \tilde{B}'_{ps} -Wert des oberen Zustands der Bande $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ entsprach. Daraus ergibt sich mit (001) die Zuordnung für den unteren Zustand; die Gesamtbande bekommt die Zuordnung $(002)^{0e} \leftarrow (001)^{0e}$. Trotzdem muß diese Zuordnung als nicht absolut sicher betrachtet werden, denn man erwartet ein leicht anderes Intensitätsmuster für diese Bande. Die Intensität sollte schwächer sein als für das System $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$, welches sehr gut auf den R-Zweig zutrifft, nicht aber für den P-Zweig (siehe Abbildung 6.9). Da mit einer Fermi-Resonanz für HBS zu rechnen ist, können aber die Intensitätsmuster durch diese Resonanz oder auch einen anderen Effekt, verändert sein. Bei schwachen absoluten Intensitäten von Übergängen kann auch ein kleiner Effekt die Intensität dominieren und entsprechend verändern.

Für Isotopomere mit ^{33}S und ^{34}S konnten keine Übergänge aus dem Bereich der ν_1 gemessen werden. Die Intensitäten der beiden Streckschwingungen sind zwar vergleichbar, jedoch ist der mit flüssigem Helium gekühlte Ge:Cu Detektor, der im Intervall von $400 - 1400 \text{ cm}^{-1}$ einsetzbar ist, empfindlicher als der im Bereich der ν_1 verwendete In:Sb (77 K) Detektor. Deshalb wurden mehr Subbandensysteme mit Beteiligung der Normlaschwingung ν_3 gemessen.

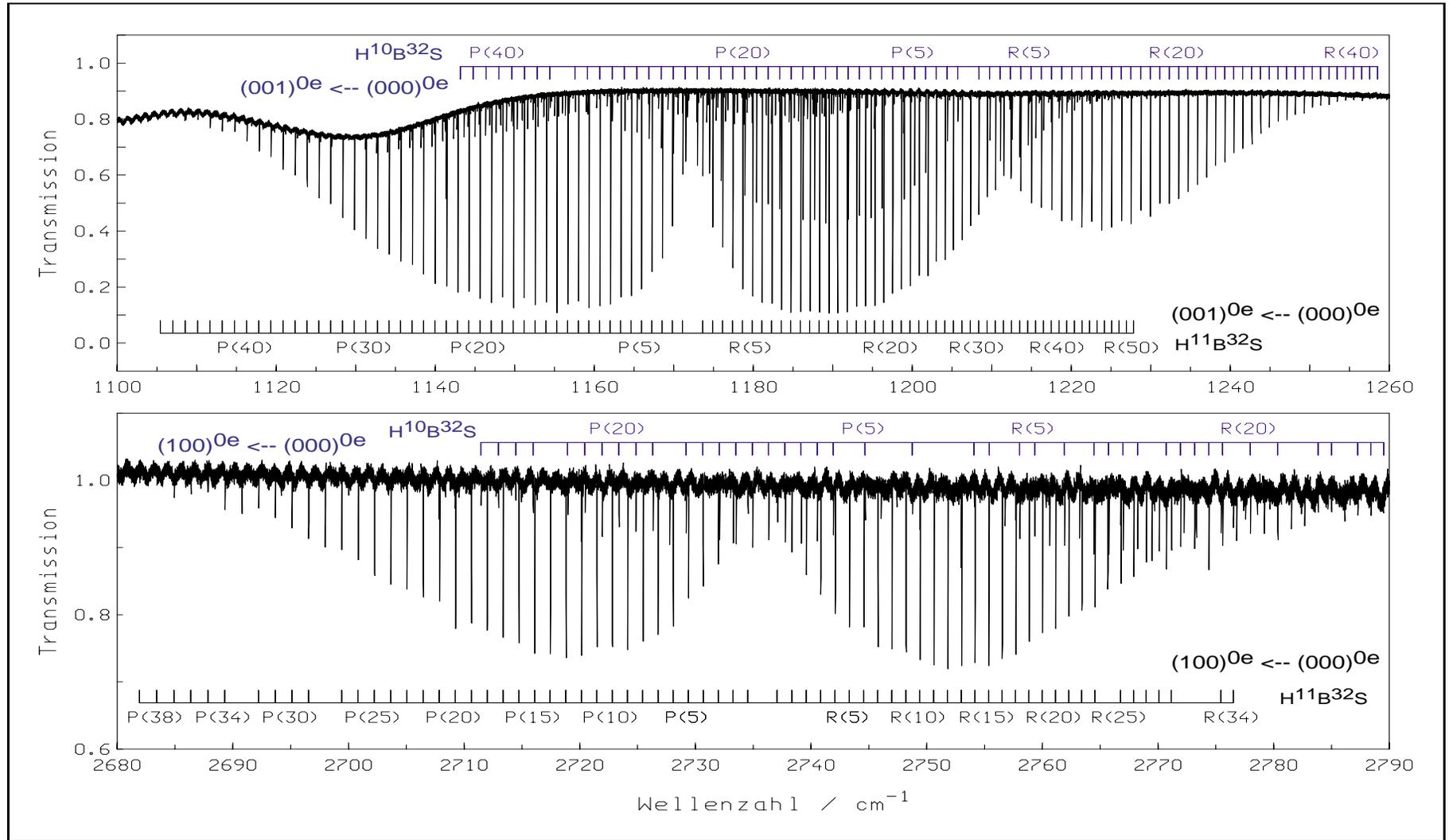


Abbildung 6.2 Zusammenstellung der Übersichts-FT-IR-Spektren der ν_3 (Spektrum ZTGHBSFS.1) und ν_1 (ZTGHBSCS.1) von HBS, gemessen mit einer Auflösung von 0.00333 und 0.0111 cm^{-1} . Die Reaktion von $\text{B} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{HBS}$ wurde außerhalb der Meßzelle bei 1100 °C in einem Quarzglasrohr durchgeführt, wobei die Reaktionsprodukte durch die Meßzelle gepumpt wurden. Die Temperatur von HBS in der Meßzelle ist daher $\ll 1100$ °C.

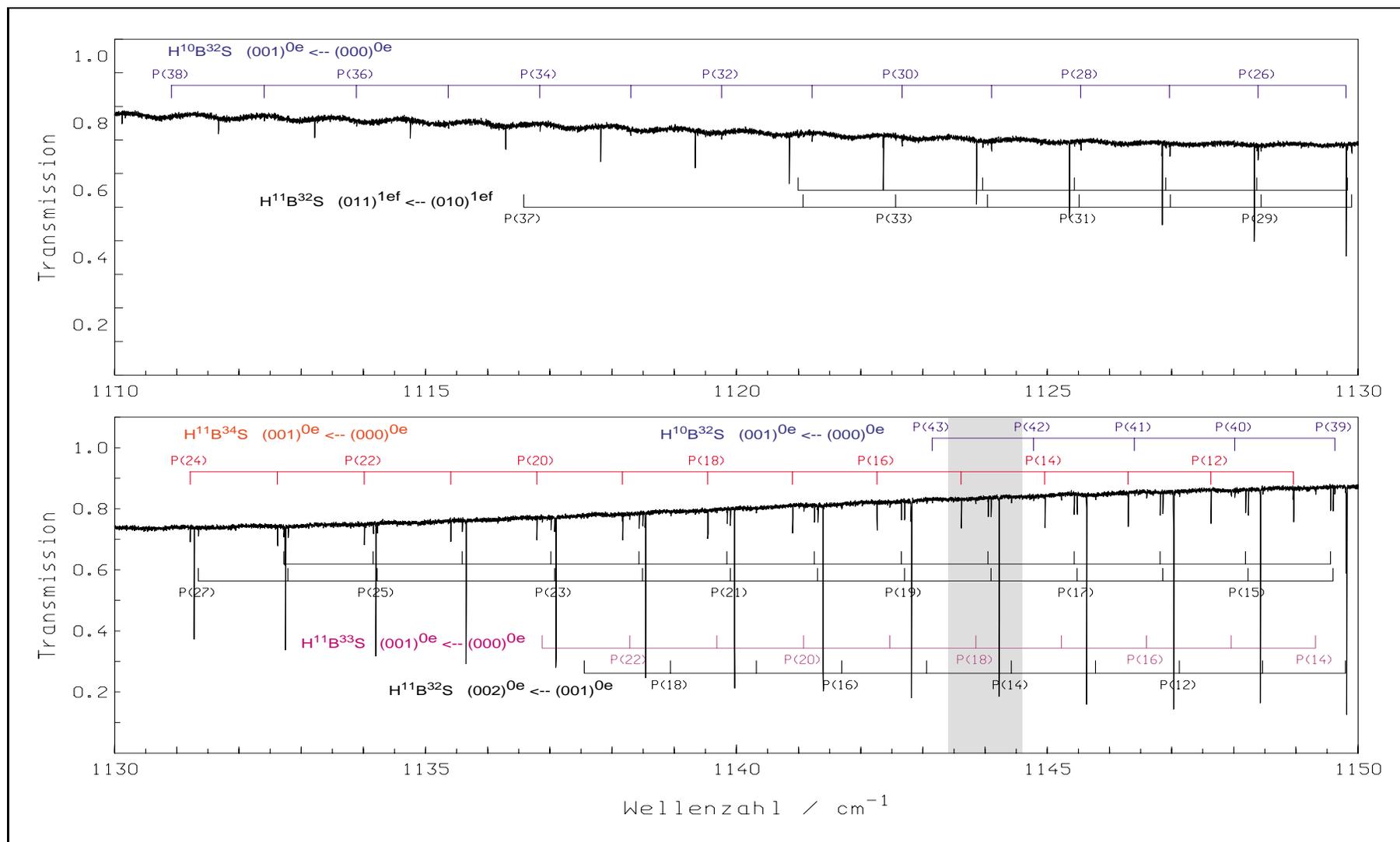


Abbildung 6.3 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS von $1110\text{--}1150\text{ cm}^{-1}$. Der grau unterlegte Teil des Spektrums wurde auch mit einem Diodenlaserspektrometer gemessen. Dieses Spektrum ist in den Abbildungen 6.11 und 6.12 dargestellt und wird im zugehörigen Abschnitt erläutert. Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 gekennzeichnet und die Zuordnungskämme zu diesen Linien wurden in dieser und den den nächsten fünf Abbildungen weggelassen. Dadurch werden die Abbildungen etwas übersichtlicher. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerlinienbreite 0.0032 cm^{-1} bei $400\text{ }^\circ\text{C}$.

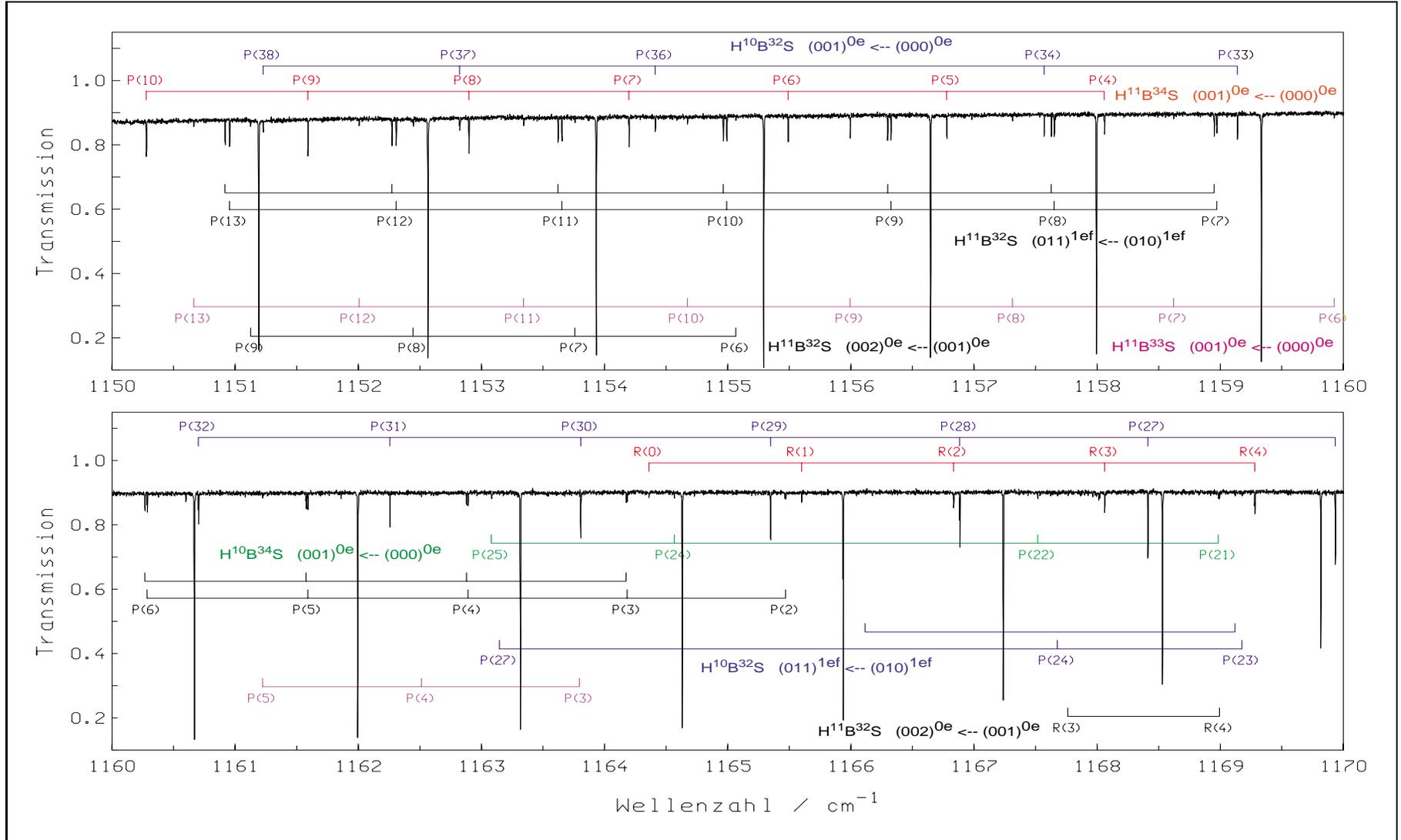


Abbildung 6.4 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1150–1170 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerradienbreite 0.0032 cm^{-1} bei 400 °C.

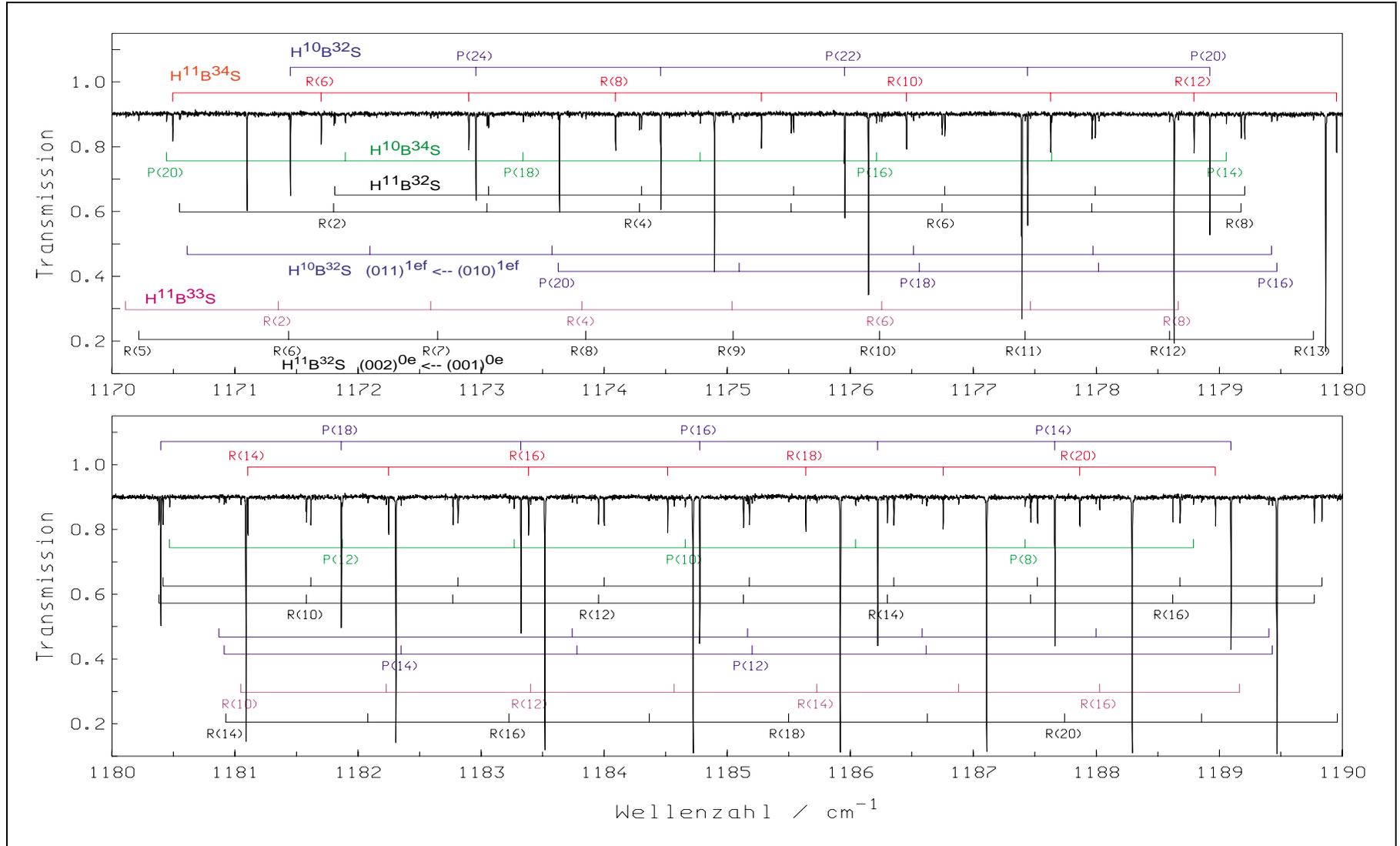


Abbildung 6.5 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1170–1190 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerverbreiterung 0.0032 cm^{-1} bei 400 °C.

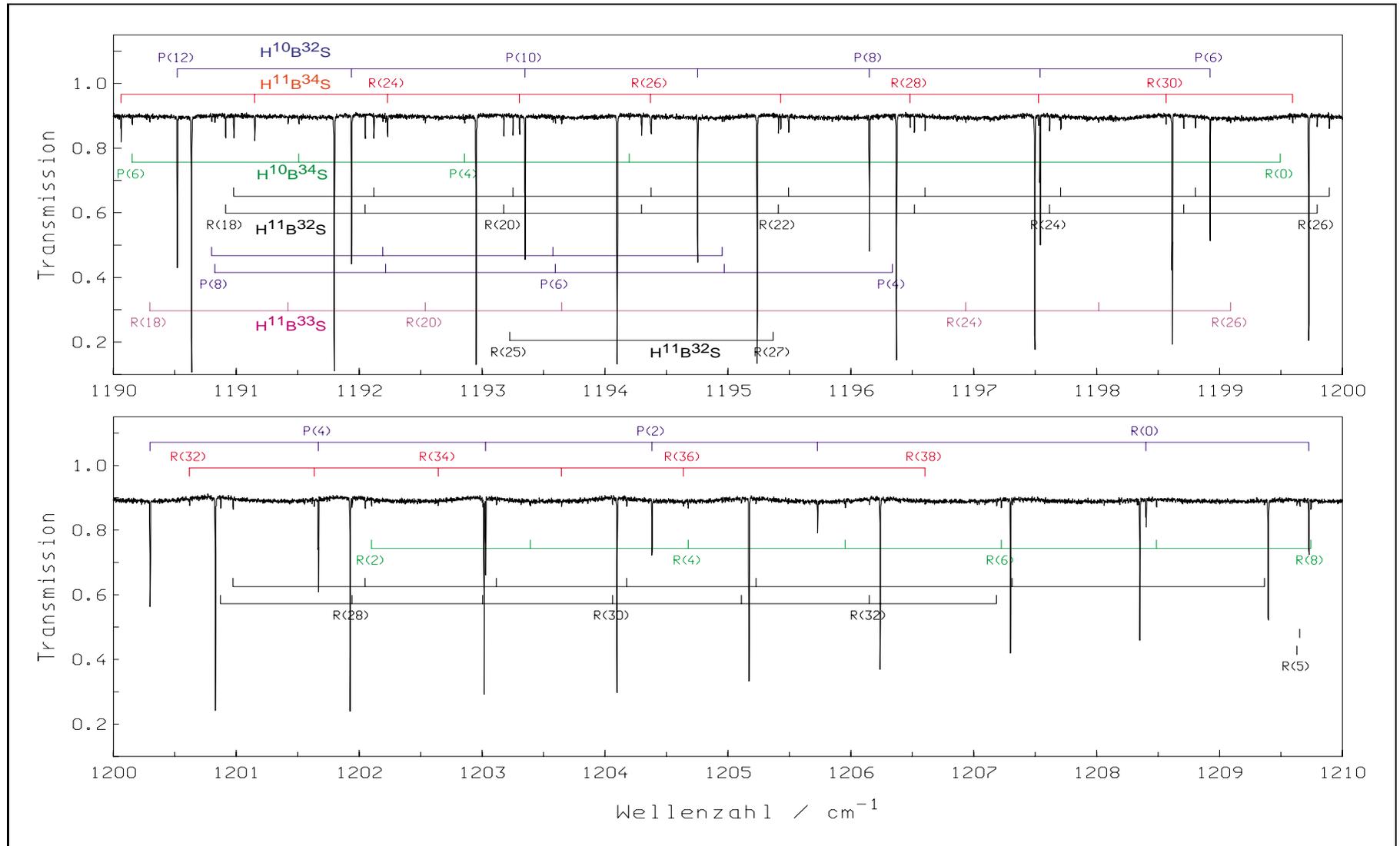


Abbildung 6.6 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1190–1210 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerlinienbreite 0.0032 cm^{-1} bei 400 °C.

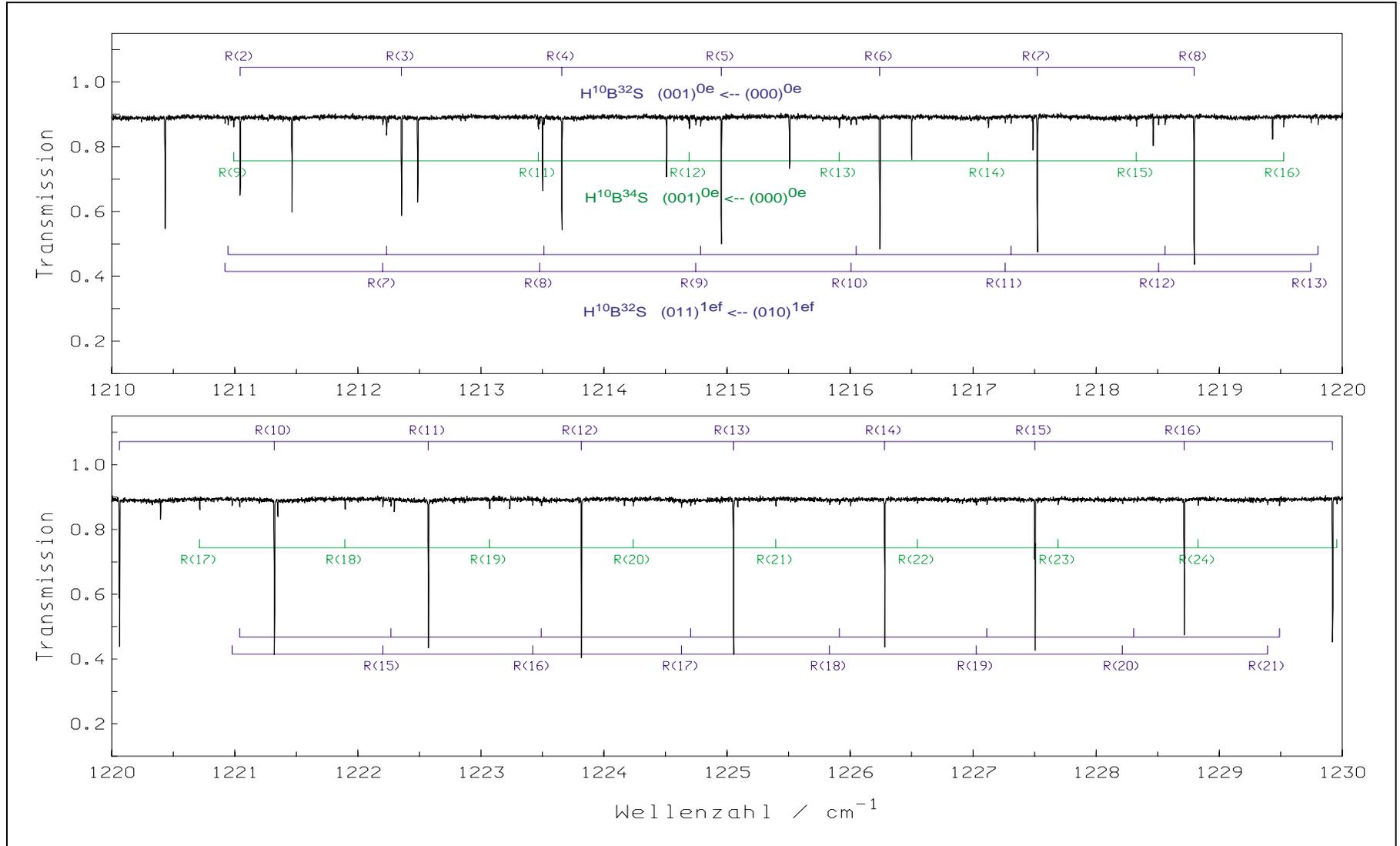


Abbildung 6.7 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1210–1230 cm^{-1} . Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm^{-1} , Dopplerlinienbreite 0.0032 cm^{-1} bei 400 °C.

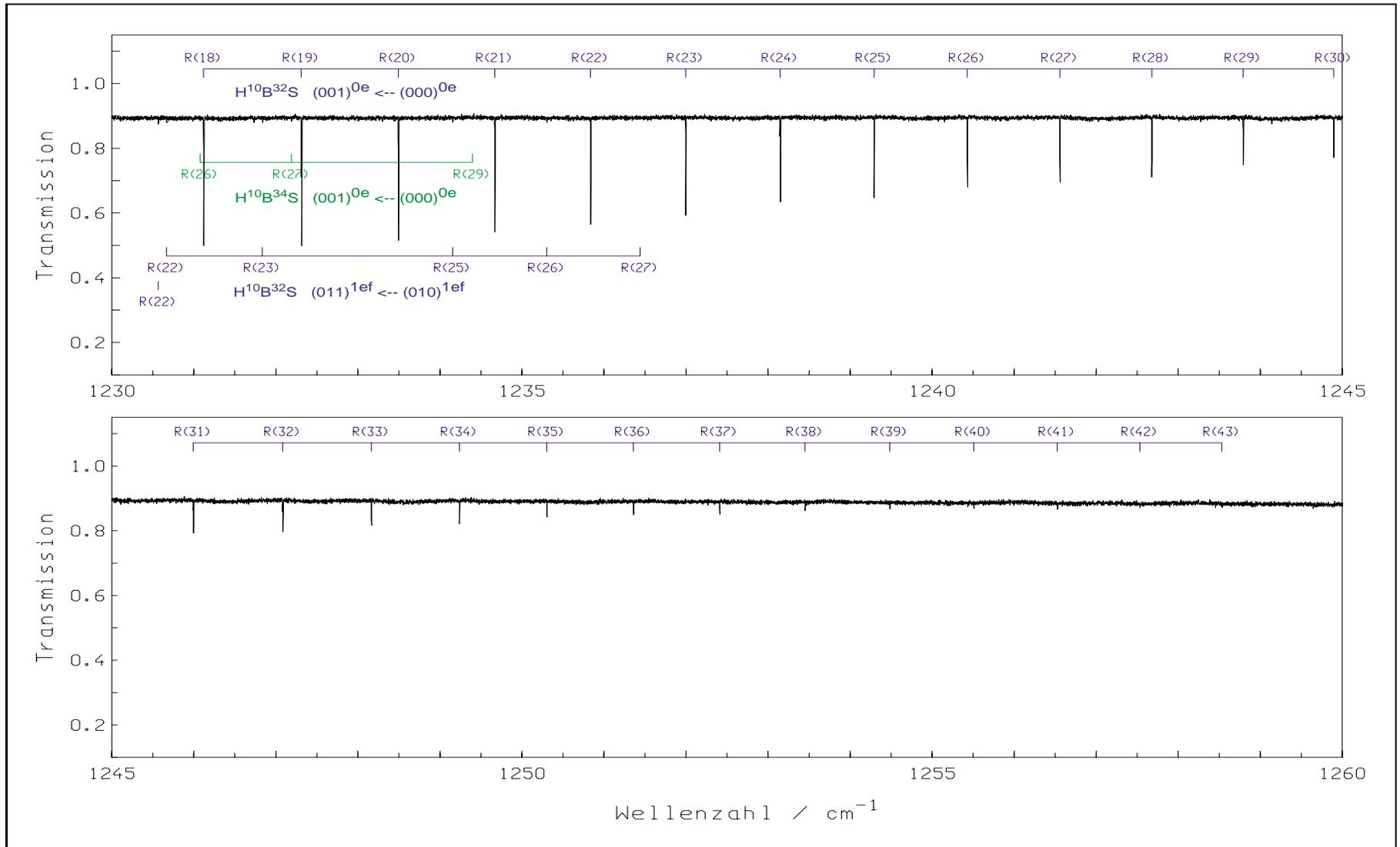


Abbildung 6.8 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum ZTGHBSFS.1 von HBS von 1230–1260 cm⁻¹. Die starken Linien wurden bereits in Abbildung 6.2 indiziert. Auflösung: 0.00333 cm⁻¹, Dopplerrinnenbreite 0.0032 cm⁻¹ bei 400 °C.

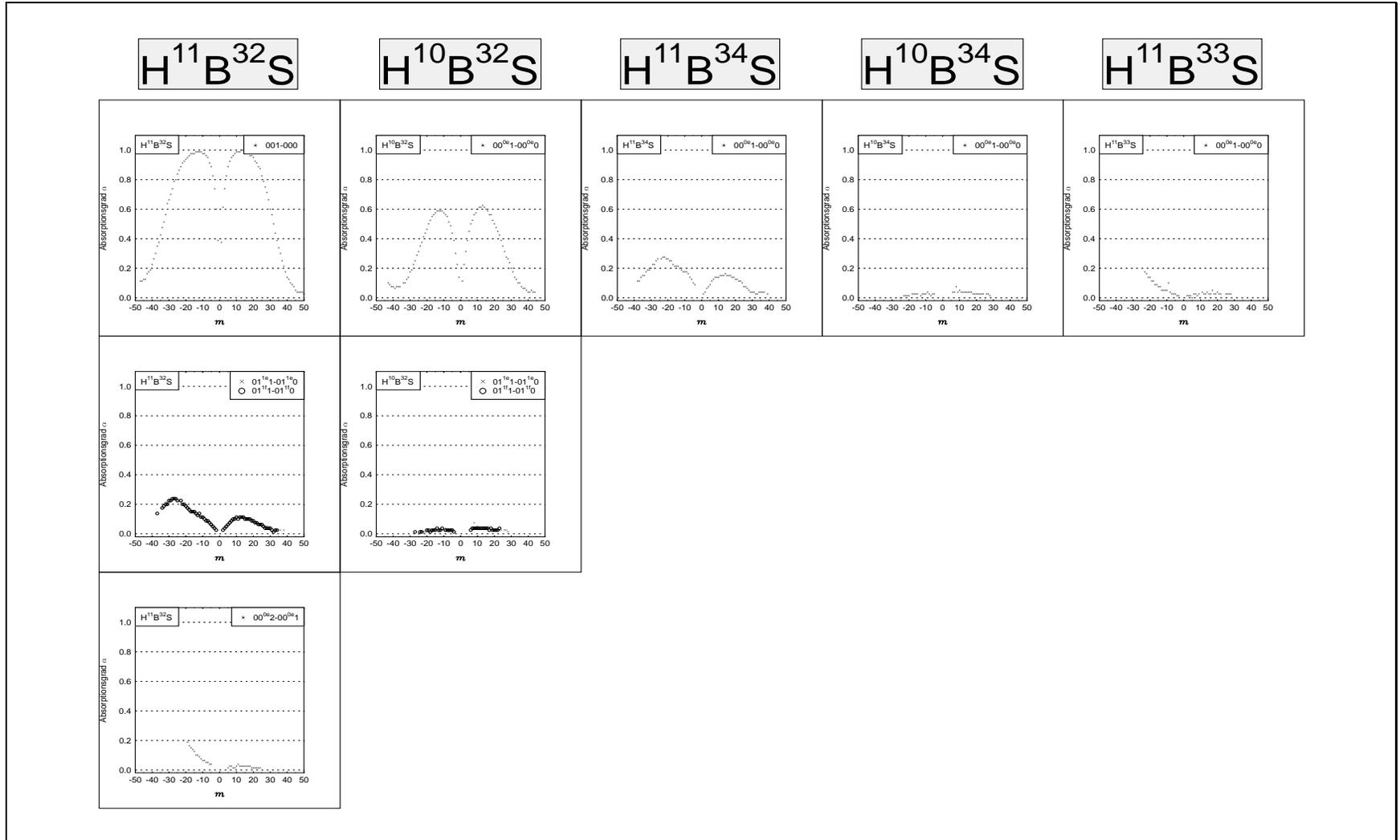


Abbildung 6.9 Vergleich des Absorptionsgrads α von P- und R-Zweig Linien. Die Abnahme des Absorptionsgrads korreliert mit der Intensität der jeweiligen Übergänge und der Häufigkeit der verschiedenen Isotopomere. Der Vergleich einzelner Isotopomere diente als wichtige Information bei der Zuordnung der P/R-Zweige.

Tabelle 6.4 Spektroskopische Reihenentwicklungskonstanten in $J(J+1)$ für P, R-Subbanden im FT-IR-Spektrum von HBS.

Subbande	$\tilde{\nu}_c$ / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}^{μ} / cm^{-1}	\tilde{B}_{ps}^{λ} / cm^{-1}	\tilde{D}_{ps}^{μ} / 10^{-7}cm^{-1}	\tilde{D}_{ps}^{λ} / 10^{-7}cm^{-1}	\tilde{H}_{ps}^T / 10^{-13}cm^{-1}	\tilde{I}_{ps}^T / 10^{-16}cm^{-1}	σ / 10^{-5}	#
H ¹¹ B ³² S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1172.369667 0 (52)	0.63654108 (13)	0.63311880 (14)	7.28925 (67)	7.3240 (83)	1.246 (15)		2.47	90
(011) ^{1e} ← (010) ^{1e}	1168.022782 2 (43)	0.6365502 (99)	0.633187 7 (11)	7.3248 (89)	7.406 (16)	24. (11)		10.33	52
(011) ^{1f} ← (010) ^{1f}	1168.022896 7 (36)	0.638100 5 (10)	0.634759 14 (97)	7.402 4 (87)	7.4682 (79)			11.59	52
(100) ^{0e} ← (010) ^{0e}	2735.798088 (67)	0.636539 0 (20)	0.633569 0 (20)	7.299 (24)	7.246 (23)			19.05	43
(002) ^{0e} ← (001) ^{0e}	1162.765 18 (19)	0.6331188 (75)	0.629688 5 (70)	7.19 (14)	7.24 (12)			41.54	32
H ¹⁰ B ³² S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1207.067 926 3 (68)	0.669805 34 (20)	0.666177 64 (20)	8.010 7 (14)	8.068 0 (14)			3.22	74
(011) ^{1e} ← (010) ^{1e}	1201.738 980 (67)	0.671 599 1 (21)	0.668 115 5 (19)	8.164 (25)	8.266 (21)			13.19	25
(011) ^{1f} ← (010) ^{1f}	1201.739 47 (10)	0.669874 4 (37)	0.666 344 7 (41)	7.564 (65)	7.610 (78)			19.17	23
(100) ^{0e} ← (010) ^{0e}	2751.432 54 (19)	0.669822 7 (512)	0.666 446 6 (50)	8.108 (60)	8.103 (56)			42.13	28
H ¹⁰ B ³⁴ S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1198.181 225 (65)	0.660 229 9 (25)	0.656 669 6 (24)	7.788 (31)	7.844 (27)			21.48	48
H ¹¹ B ³⁴ S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1163.112 639 (26)	0.626 820 97 (66)	0.623 470 13 (68)	7.068 1 (46)	7.094 9 (48)			9.56	60
H ¹¹ B ³³ S									
(001) ^{0e} ← (000) ^{0e}	1167.604 65 (11)	0.631 522 8 (38)	0.628 137 9 (35)	7.147 (47)	7.183 (41)			25.59	34

^σ Standardabweichung des Fits.

Zahl der im Bandensystem zugeordneten Übergänge.
Die entsprechenden Linienpositionen sind im Anhang C angegeben.

Tabelle 6.5 Konstanten des effektiven Hamiltonoperators nach Kapitel 2.3.1 für [3] HBS.

$(v_1 v_2 v_3)$	\tilde{G}_v / cm^{-1}	\tilde{B}_v / cm^{-1}	$\tilde{D}_v/10^{-6}$ / cm^{-1}	$\tilde{H}_v/10^{-13} \text{ cm}^{-1}$ / cm^{-1}	$\tilde{q}_v/10^{-3}$ / cm^{-1}	$\tilde{q}_J/10^{-9}$ / cm^{-1}
H¹¹B³²S						
(000)	0.0	0.636 540 68 (14)	0.728 752 (85)			
(010)	†	0.637 325 7 (14)	0.736 11 (29)		1.549 84 (27)	-7.34 (58)
(011)	†	0.633 971 16 (18)	0.741 91 (30)		1.572 21 (31)	-9.11 (60)
(001)	1172.369 666 (93)	0.633 118 40 (15)	0.732 22 (12)	1.22 (26)		
(002)	2335.135 11 (90)	0.629 684 06 (80)	0.728 7 (15)			
(100)	2735.798 08 (75)	0.633 570 74 (53)	0.723 74 (70)			
H¹⁰B³²S						
(000)	0.0	0.669 804 66 (15)	0.800 66 (16)			
(010)	†	0.670 744 6 (13)	0.806 4 (18)		1.692 4 (17)	
(011)	†	0.667 240 (14)	0.818 9 (17)		1.736 6 (18)	
(001)	1207.067 26 (11)	0.666 176 97 (16)	0.806 39 (17)			
(100)	2751.432 51 (36)	0.666 427 (21)	0.798 4 (25)			
H¹⁰B³⁴S						
(000)	0.0	0.626 820 90 (18)	7.067 8 (27)			
(001)	1163.112 64 (25)	0.623 470 07 (21)	7.094 6 (28)			
H¹¹B³⁴S						
(000)	0.0	0.660 229 31 (42)	7.781 (14)			
(001)	1198.181 22 (62)	0.656 669 07 (56)	7.838 (12)			
H¹¹B³³S						
(000)	0.0	0.631 522 8 (38)	7.147 (47)			
(001)	1167.604 65 (11)	0.628 138 0 (35)	7.183 (41)			

† Es sind keine Übergänge gemessen worden aus denen der Termwert bestimmt werden könnte.

6.2 Infrarot-Diodenlaserspektroskopie an HBS

Mit dem Giessener Diodenlaserspektrometer wurde versucht, ein Absorptionsspektrum der Knickschwingung ν_2 von HBS aufzunehmen, nachdem dies nicht mit den zuvor beschriebenen FT-IR-Experimenten gelang.

6.2.1 Beschreibung des Experimentes und der neu konstruierten Meßzelle

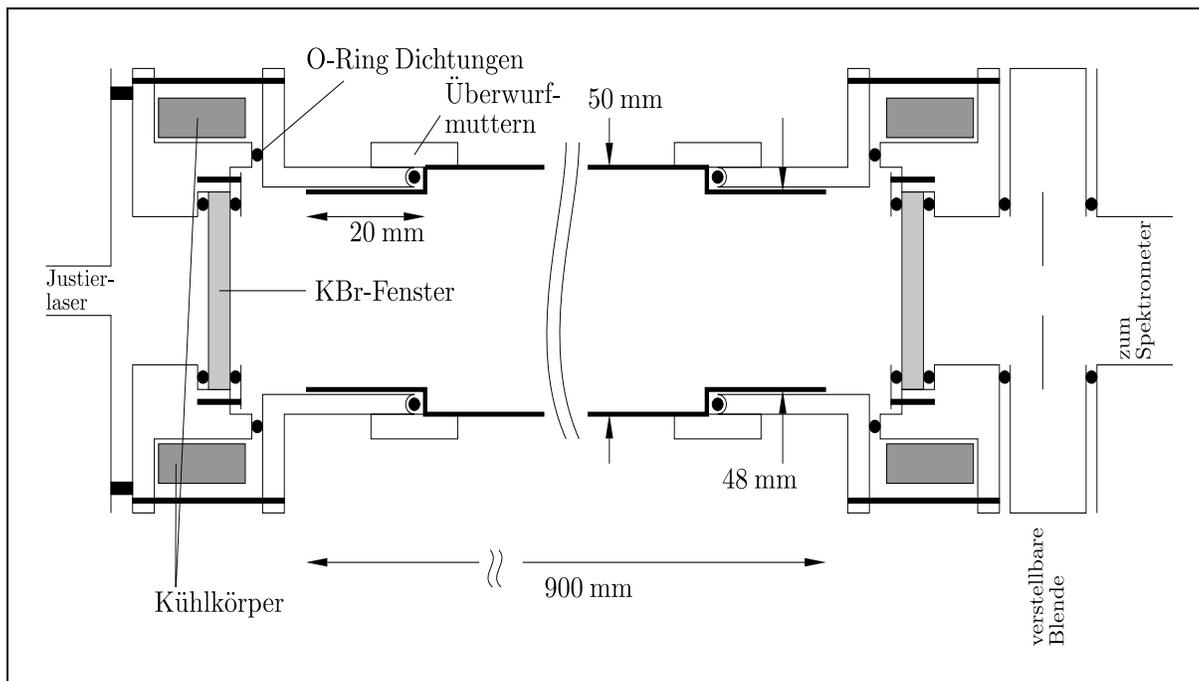


Abbildung 6.10 Darstellung der Meßzelle der Hochtemperaturmessungen. Diese Zelle wurde für Absorptions- (Diodenlaser) und Emissionsmessungen (FT-IR) verwendet. Zeichnung von E. Möllmann.

Bei der neuen Versuchsanordnung handelt es sich um ein 1 m langes Aluminiumoxid-Reaktionsrohr (Pythagoras Rohr, Firma Haldenwanger, Berlin) mit 50 mm Außendurchmesser, welches als Meßzelle konzipiert wurde und bis ca 1400 °C, erhitzt werden kann. Die Reaktion von Bor mit H₂S zu HBS direkt im Meßstrahl (Absorption) stellte dabei einen entscheidenden Vorteil gegenüber den zuvor beschriebenen Darstellungen, außerhalb des Meßstrahles, dar.

Eine so große Meßzelle aus Mineralquarzglas konnte aus Kostengründen nicht verwendet werden, da gasförmige Schwefel-Borverbindungen die SiO₂-Glasstruktur und somit die Meßzelle zerstören. Das für die FT-IR-Experimente (Kapitel 6.1.2) benutzte kleine Quarzglas-Reaktionsrohr (400 mm lang und 8 mm Ø) kristallisierte nach dem Abkühlen des Ofens und konnte nicht mehr für eine weitere Messung benutzt werden. Somit mussten das Quarzglas-Reaktionsrohr und das kristalline Bor vor jeder Messung ausgetauscht werden. Die neu konstruierte Meßzelle wurde zum ersten Mal im Infrarot-Diodenlaser-Experiment eingesetzt und später auch für Emissionsexperimente an HBS und HCP eingesetzt (Kapitel 8).

Der Aufbau dieser Meßzelle ist schematisch in Abbildung 6.10 dargestellt. Die Meßzelle wurde ebenfalls für die in Kapitel 8 beschriebenen Emissionsmessungen am Bruker FT-IR-Spektrometer benutzt. Das Diodenlaserspektrometer war mit einer Laser-Diode (Pb-Salz/Blei-Sulfid/Selenid), die Emissionsmoden von 620 – 650 cm⁻¹ aufwies, ausgerüstet. Die gesuchte Knickschwingung wird im Bereich von 570 – 700 cm⁻¹ vermutet; der Strahlungsbereich der Laserdiode lag innerhalb dieses Intervalls. Im ungünstigsten Fall, bei der tatsächlichen Lage der ν_2 Bande in der

Nähe von 570 cm^{-1} oder 700 cm^{-1} , hätte man mit der verwendeten Diode nur Übergänge mit hoher J -Quantenzahl messen können. Das bedeutet, daß man mit diesem Aufbau nur geringe Intensitäten einer ohnehin schon schwachen Bande messen kann. Die folgenden Experimente ergaben für die ν_2 Knickschwingung ein negatives Ergebnis. Bei den Messungen des Kalibrationsgases Methanol (bei jeder Messung wurden je zwei Spektren, einmal von HBS und von Methanol aufgezeichnet), mußten wir feststellen, daß die verwendete Diode eine relativ geringe Leistung zeigte. Daraus resultierte ein relativ schlechtes Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Als Faustregel kann man davon ausgehen, daß ein Diodenlaser-Spektroskopie-Experiment ca. 100 mal empfindlicher sein kann als eine FT-IR-Messung. Das trifft aber nur zu, wenn man eine Diode mit hoher Leistung zur Verfügung hat. Desweiteren spielt auch die Empfindlichkeit der verwendeten Detektoren eine wichtige Rolle. Je weniger empfindlich der Detektor, je schlechter ist wiederum das Signal-zu-Rauschen-Verhältnis. Für unser Experiment benutzten wir zwei kupferdotierte Germanium-Detektoren (Ge:Cu), die mit einem Sterling-Kühler auf 10 K gekühlt wurden. Es wurden zwei Detektoren benutzt, um den Meßstrahl für HBS und den Meßstrahl für das Kalibrationsgas Methanol parallel aufzuzeichnen.

Das Messergebnis war im Bereich der ν_2 enttäuschend. Da aber in einem vorher durchgeführten FT-IR-Experiment die beiden Streckschwingungen ν_1 und ν_3 gemessen wurden, konnte ein Spektrum der ν_3 mit dem Diodenlaser-Spektrometer aufgenommen werden. Die Zuordnung erfolgte schnell über die bereits ausgewerteten FT-IR-Spektren. Für den Bereich um 1200 cm^{-1} wurde eine Diode mit höherer Leistung als im spektralen Bereich der ν_2 verwendet. In den Abbildungen 6.11 und 6.13 sind zwei Spektren, die mit einem Scan von ungefähr einer Wellenzahl aufgenommen wurden, aufgeführt. Einzelne Übergänge sind sehr gut zu erkennen und zugeordnet. In Abbildung 6.11 sind die Absorptionsspektren des Diodenlaser- und des FT-IR-Experimentes (in Transmissionsdarstellung) nebeneinander abgebildet. Bis auf zwei Linien sind alle Linien in beiden Spektren vorhanden. In Abbildung 6.12 ist nochmals das Transmissionspektrum vergrößert, mit einem kleineren y-Achsenabschnitt dargestellt. Damit ist auch die Linie $J'' = 18$ aus der Bande $(001)^{0e} \leftarrow (000)^{0e}$ besser zu erkennen. Diese Linie ist im Diodenlaserspektrum, Abbildungen 6.11 und 6.13, nicht vorhanden! Auch im Diodenlaserspektrum gibt es eine Linie bei 1143.93 cm^{-1} , die im FT-IR-Spektrum nicht zu erkennen ist. Sie ist bisher nicht zugeordnet. Man kann annehmen, daß die Linie nicht im FT-IR-Spektrum zu sehen ist, weil die beobachteten HBS Moleküle im Diodenlasereperiment direkt in der heißen Meßzelle bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ erzeugt wurden. Beim FT-IR-Experiment wurde HBS extern zur Meßzelle, in einem Quarzglasrohr hergestellt und wurde dann durch die Meßzelle gepumpt. Durch die höhere Temperatur treten höher angeregte Übergänge stärker hervor. Es könnte sich um einen Übergang handeln, der bei der niedrigeren Temperatur des FT-IR-Experimentes nicht genug Intensität besaß.

Die Messungen, die den beiden Spektren aus den Abbildungen 6.11 und 6.13 zugrunde liegen, wurden bei Reaktionstemperaturen ($\text{H}_2\text{S} + \text{B}$) von $900\text{ }^\circ\text{C}$ und $740\text{ }^\circ\text{C}$ erhalten, wobei die erzielte Linienintensität bei $900\text{ }^\circ\text{C}$ höher ist. Bei höheren Temperaturen als $900\text{ }^\circ\text{C}$ konnte keine wesentlich größere Intensität der Übergänge innerhalb der ν_3 Bande erreicht werden. Der H_2S -Druck lag bei beiden Experimenten bei ca. 1.0 mbar. Bei einem höheren H_2S -Druck als 1 mbar, konnte die Linienintensität zwar weiter gesteigert werden, jedoch bildeten sich schnell deutlich erkennbare Bor-Polysulfan-Ablagerungen auf den KBr-Fenstern (siehe Abbildung 6.14); das musste vermieden werden, um überhaupt ein Spektrum messen zu können. Ein dünner Film auf den Fenstern konnte durch Spülung der KBr-Fenster mit N_2 während der Messungen wieder entfernt werden. Bei allen HBS Messungen wurde die in die Metallflansche integrierte N_2 -Spülung eingesetzt. Dabei wurde die Spüldüse rechtwinkelig zur Fensteroberfläche angeordnet. Leider wurde zumindest das Fenster, welches sich auf der Seite der Vakuumpumpe befand, nur in einem Radius von

ca. 1 cm von Ablagerungen durch die N_2 -Spülung geschützt. Für weitere Versuche wurde daher der Spülgasstrom auf die Fenstermitte gerichtet. Da die Reaktion von Bor (kristallin) mit H_2S im Flußsystem durchgeführt werden mußte, wurde vor Reaktionsbeginn ein N_2 -Strom von 0.1 mbar auf die Fenster eingestellt. Einer der für dieses Experiment konstruierten Metallflansche ist in Abbildung 6.15 dargestellt. Das an den Enden rund geschliffene Aluminiumoxidrohr wird an beiden Enden in die Metallflansche geschoben. Durch eine Überwurfmutter wird ein O-Ring auf das Rohr und gleichzeitig in die Nut eines Metallflansches gepreßt, wodurch eine vakuumdichte Verbindung geschaffen wird.

Die Messungen im Bereich der ν_2 wurden in einem Temperaturbereich von 800 °C bis 1100 °C durchgeführt. Der H_2S Druck im Flußsystem wurde von 0.5 mbar bis 7.0 mbar variiert.

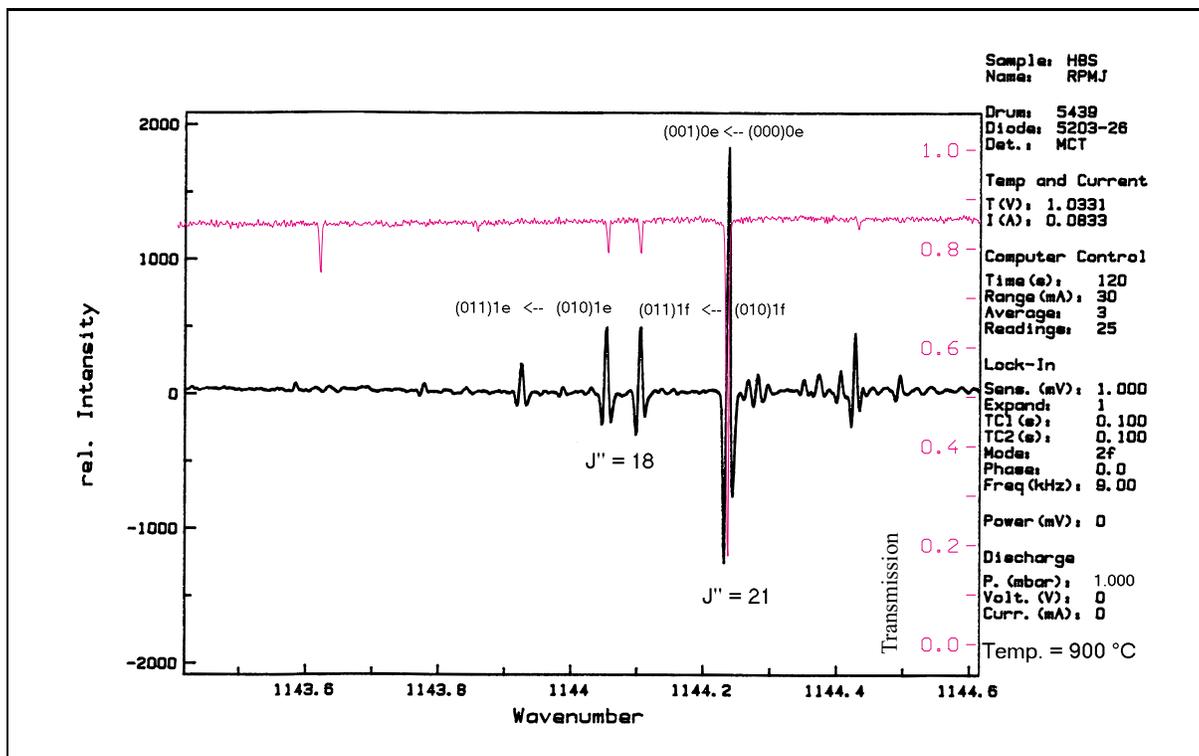


Abbildung 6.11 Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum von HBS, aufgenommen mit einem Diodenlaserspektrometer bei 900 °C Reaktionstemperatur von H_2S und Bor. Die Reaktion wurde in der Meßzelle ausgeführt. Das mit dem Diodenlaserspektrometer aufgenommene IR-Spektrum ist in schwarz abgebildet. In violett ist zum Vergleich das Transmissionsspektrum aus dem gleichen Meßbereich aufgeführt. Für das FT-IR-Experiment wurde HBS in einem Quarzglasrohr außerhalb der Meßzelle erzeugt und dann durch die Meßzelle gepumpt. Die Temperatur von HBS in der Meßzelle ist daher $\ll 1100$ °C. Die Auflösung des Transmissionsspektrum beträgt 0.00333 cm^{-1} , die Dopplerlinienbreite beträgt 0.0045 cm^{-1} .

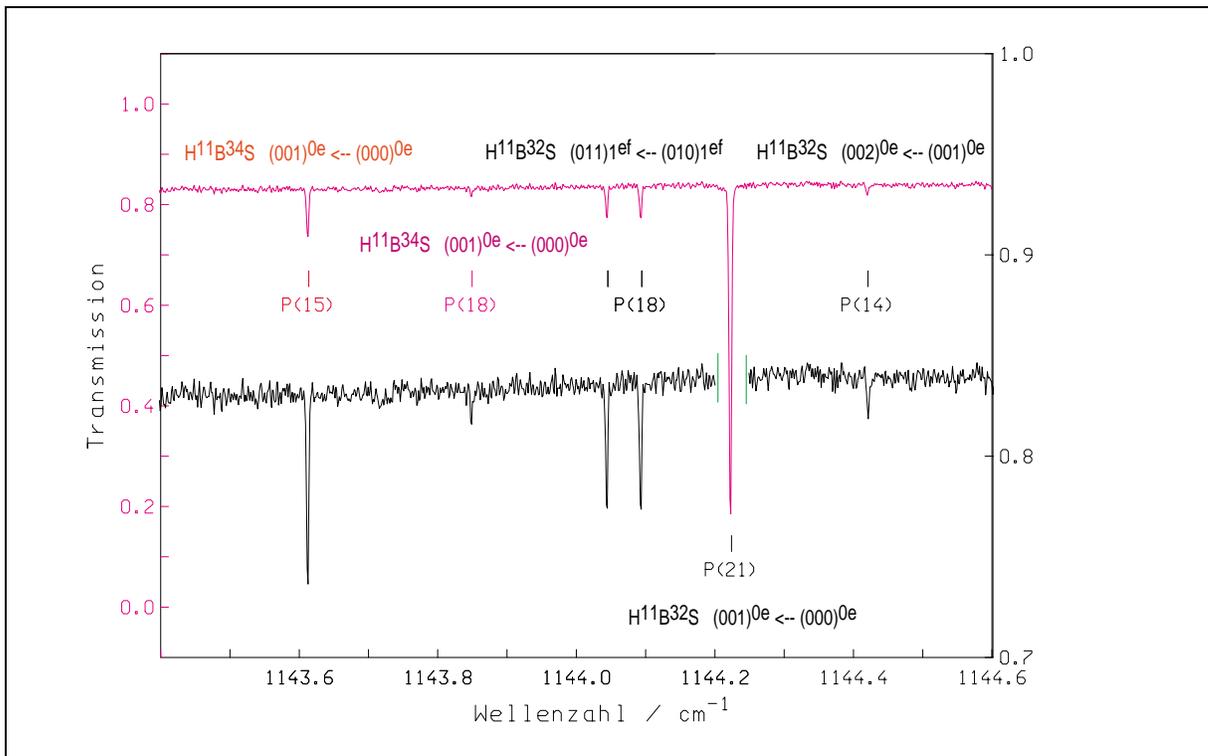


Abbildung 6.12 Ausschnitt aus dem FT-IR-Spektrum von HBS. Das schwarz dargestellte Spektrum ist eine Vergrößerung des in violett abgebildeten Spektrums. In der Darstellung in schwarz wurde die P-Zweig $J'' = 21$ Linie herausgeschnitten. In Abbildung 6.3 kann die Lage des Ausschnittes von 1143.4 – 1144.6 cm^{-1} im gesamten gemessenen FT-IR-Spektrum verfolgt werden.

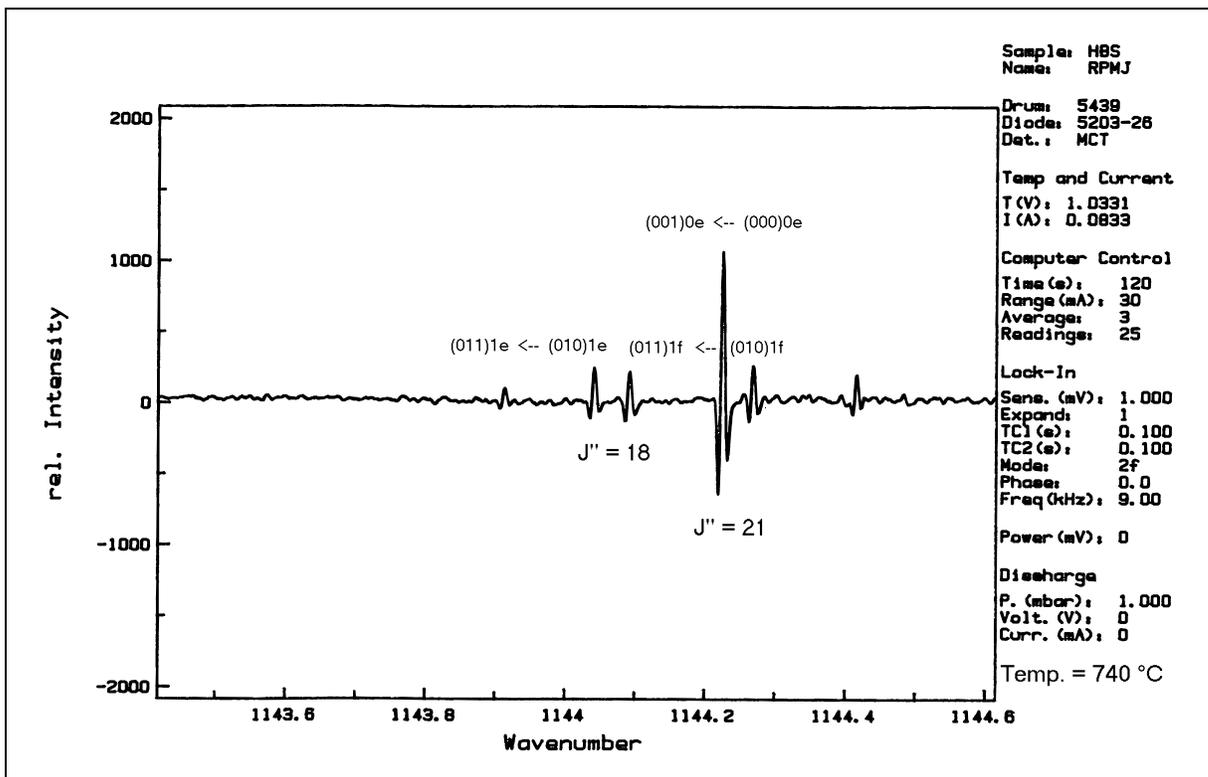


Abbildung 6.13 Ausschnitt aus dem Infrarotspektrum von HBS, aufgenommen mit einem Diodenlaserspektrometer bei 740 °C Reaktionstemperatur von H_2S und Bor.

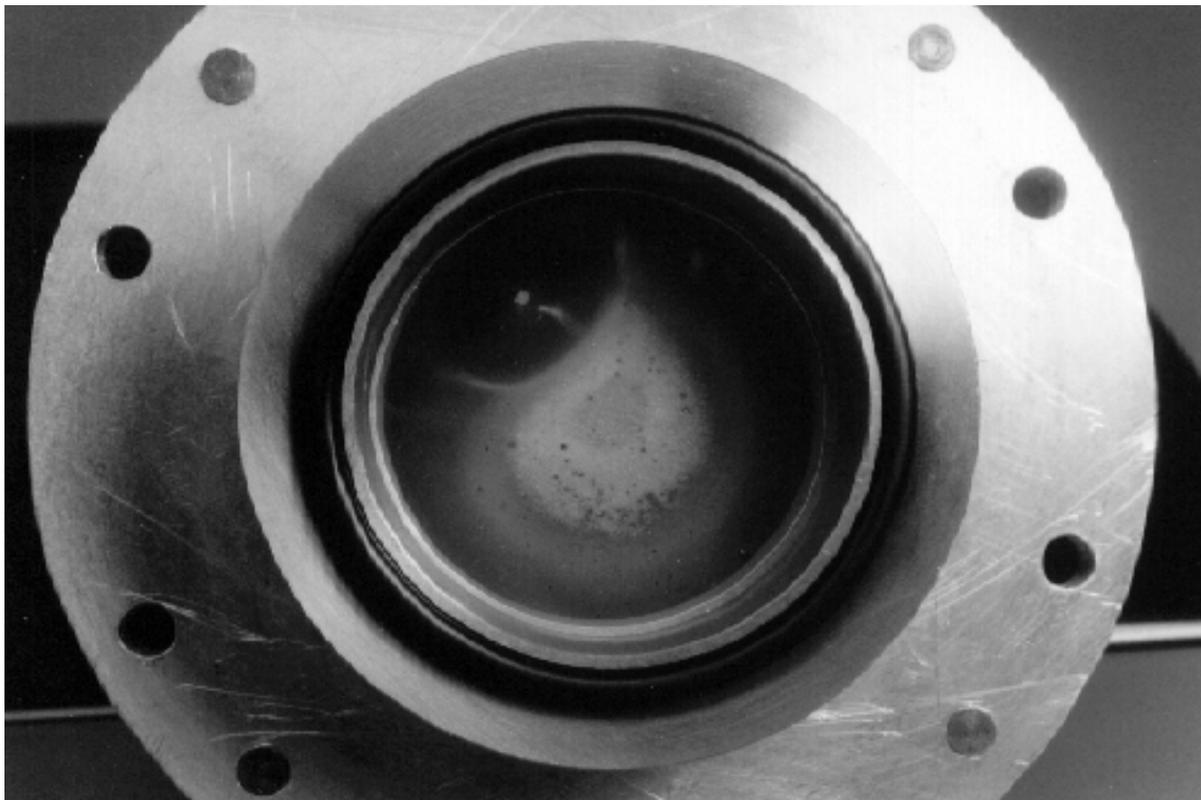


Abbildung 6.14 Fotografie eines KBr-Fensters nach mehrtägigem Einsatz unter der Reaktion $B + H_2S$ bei bis zu 7 mbar Druck. Die Fenster wurden mit N_2 gespült. Die Spüldüse war dabei im oberen, linken Teil rechtwinklig zur Fensteroberfläche in einem Abstand von 5 mm angeordnet. Das Fenster saß in einer zylindrischen Halterung, auf die ein Kupferkühlkörper geschoben wurde.

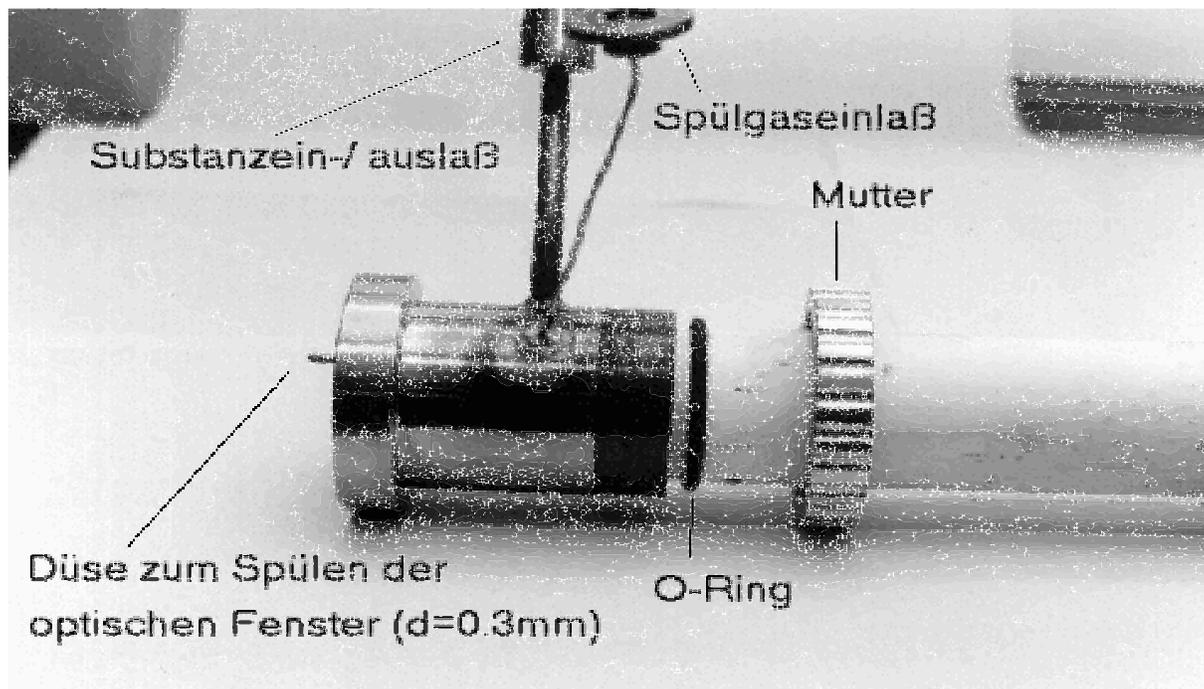


Abbildung 6.15 Beschreibung eines Edelstahlflansches. Flansche wurden an beiden Seiten eines Aluminiumoxidrohres ($\varnothing = 50$ mm) mittels eines O-Ringes aufgepreßt, um ein Vakuum von $10^3 - 10^4$ mbar zu erreichen. Die Enden des Aluminiumoxidrohres wurden rund geschliffen ($\varnothing = 48$ mm), um eine optimale Dichtung zu ermöglichen.

6.2.2 Beschreibung des Diodenlaserspektrometers und der Messapparatur

Das Giessener Diodenlaserspektrometers (TDL, Tunable Diode Laser Spectrometer) ist in Abbildung 6.16 dargestellt. Im hinteren Teil der Abbildung 6.16 ist eine große Glaskugel zu sehen, die als Multireflexionszelle konzipiert ist und während der HBS Messungen mit Methanol als Kalibrationsgas gefüllt war. In Abbildung 6.17 ist der Rohrofen mit der Meßzelle aus einem Aluminiumoxidrohr und der Befüllungsapparatur zu sehen. Abbildung 6.18 gibt eine Ansicht des Aufbaus der Meßzelle mit den Vakuumschlüssen wieder. Um das Aluminiumoxidrohr evakuieren zu können, mußte ein Metallflanschsystem konstruiert werden, womit die Halter der optischen Fenster (KBr) verbunden werden konnten. Das an das Aluminiumoxidrohr angebrachte Flansch- und Kühlsystem wird in den Abbildungen 6.19 und 6.20 dargestellt. Die Metallflansche werden an die Halter der optischen Fenster (hier KBr) angesetzt. Die Fensterhalter wurden ursprünglich für das Bruker FT-IR-Spektrometer konstruiert, können aber auch für das Diodenlaserspektrometer verwendet werden. Die Fensterhalter sind so konstruiert, daß sie bei den FT-IR-Messungen an das Spektrometer und an den Detektor angeschlossen werden können. Somit kann der gesamte Strahlengang evakuiert werden. Die Flansche dienen gleichzeitig zum Substanzein- und Auslaß. Es wurde auch eine Kapillare aus Metall, zum Spülen der KBr-Fenster, in das Flanschsystem integriert, siehe Abbildung 6.15. Das Aluminiumoxidrohr wurde mit um das Rohr gelegten wassergespülten Kupferhalbschalen gekühlt, um die hohe Temperatur des Ofens von den Flanschen weitgehend zu isolieren. Bis 1100 °C stellte die Kühlung kein Problem dar, obwohl die Temperaturwechselbeständigkeit von Aluminiumoxidrohren nicht besonders gut ist. Das bedeutet, daß ein Aluminiumoxidrohr hohe Temperaturen nur aushält, wenn das gesamte Rohr die gleiche Temperatur erhält. Zudem muß ein solches Rohr langsam aufgeheizt und ebenso abgekühlt werden. Wegen der an den Enden des Rohres angebrachten Metallflansche ist dies so aber nicht möglich. Aufgrund der Kühlung des Aluminiumoxidrohrs wies dieses kurz vor den Metallflanschen eine Temperatur von ca. 50 - 70 °C auf. Die verwendeten O-Ringe aus Viton halten eine Temperaturdauerbelastung bis 150 °C aus; dies wurde ohne Probleme gewährleistet. Der exakte schematische Aufbau der heißen Meßzelle ist in Abbildung 6.10 dargestellt. Die gleiche Meßzelle wurde, wie schon erwähnt, in Kapitel 8 beschrieben und für FT-IR-Emissionsmessungen eingesetzt.

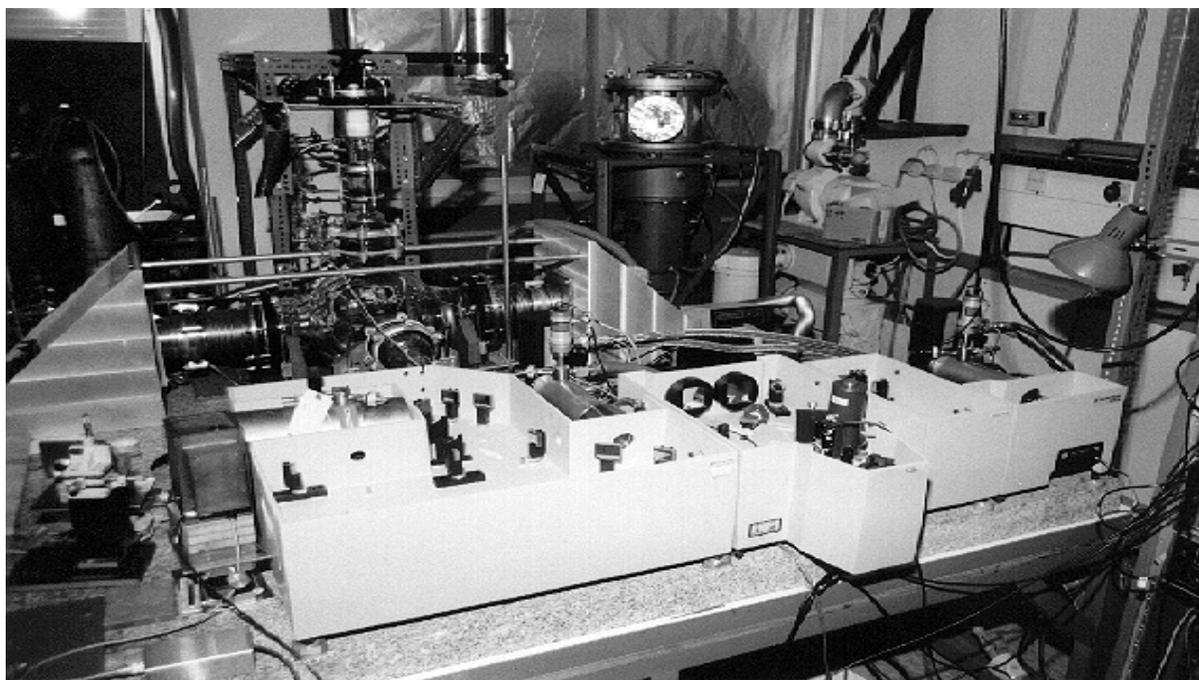


Abbildung 6.16 Übersicht des Diodenlaserspektrometers: im hinteren Teil ist die Glasmultireflexionszelle zu sehen, die Methanol als Kalibrationssubstanz enthielt.

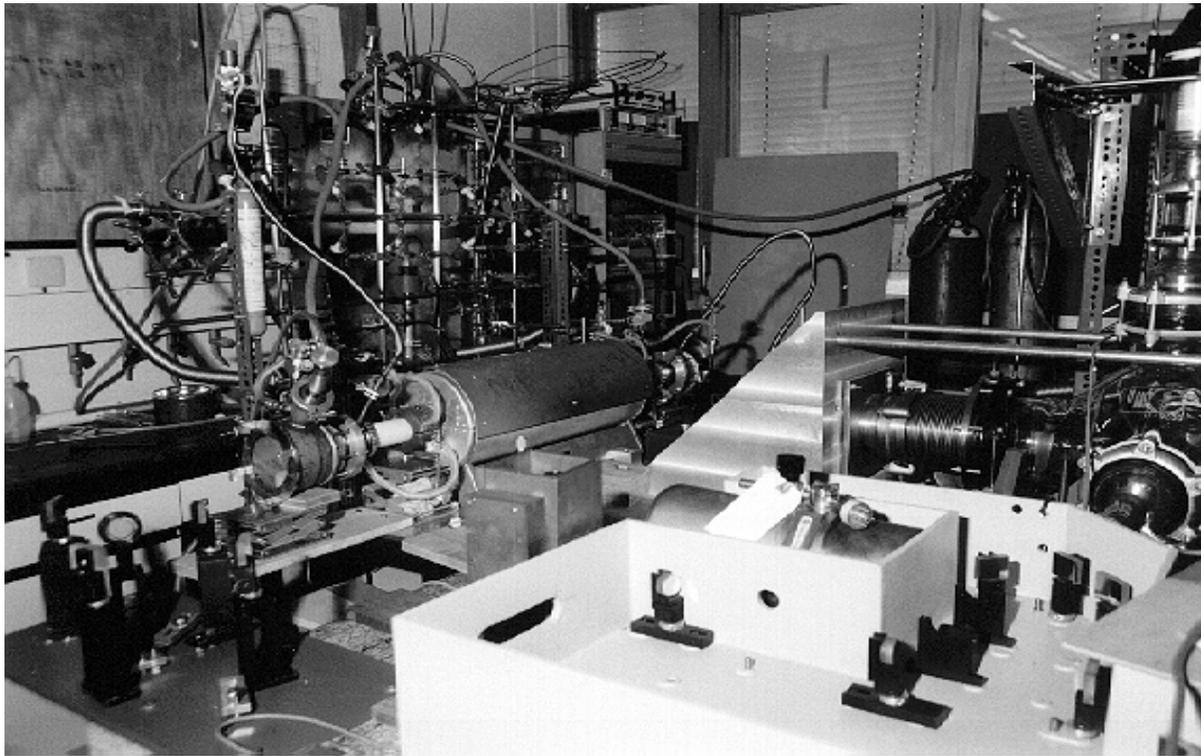


Abbildung 6.17 Diodenlaserspektrometer mit beheizter Meßzelle (links), in dem sich das Aluminiumoxidrohr (Meßzelle) befand.

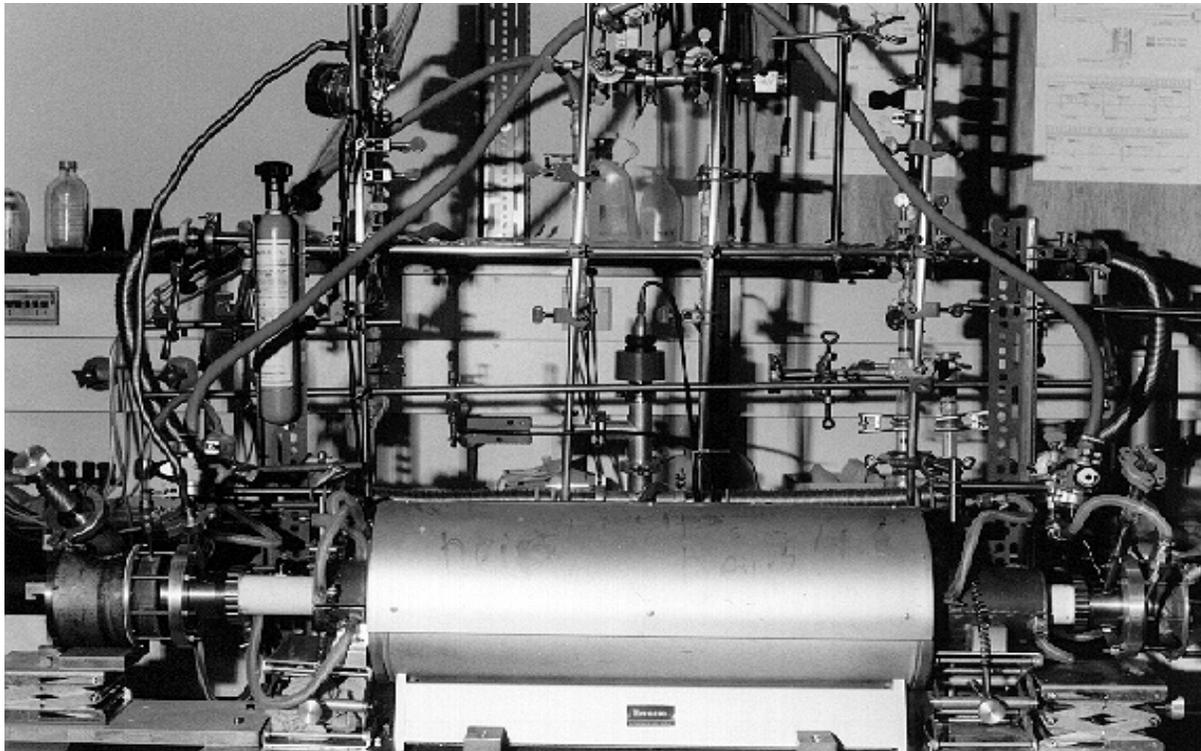


Abbildung 6.18 Beheizte Meßzelle mit Vakuumsystem. Kühl- und Flanschvorrichtungen an den Enden des Aluminiumoxidrohres sind in den Abbildungen 6.19 und 6.20 dargestellt.

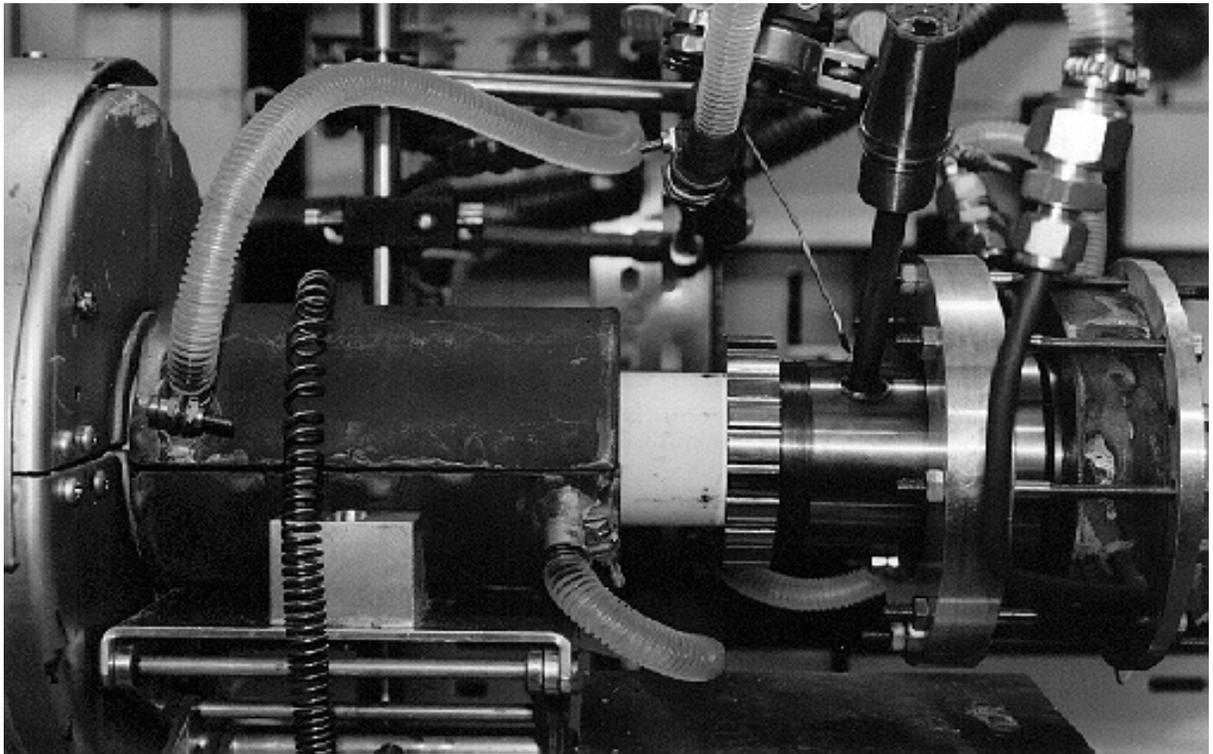


Abbildung 6.19 Kühl- und Flanschvorrichtung. An den Ofen im linken Bildteil schließen sich an: eine Wasserkühlung (Kupferhalbschalen), ein Edelstahlflansch mit Substanz- und Spülgaseinlaß und ein wassergekühltes, optisches KBr-Fenster (nicht direkt sichtbar).

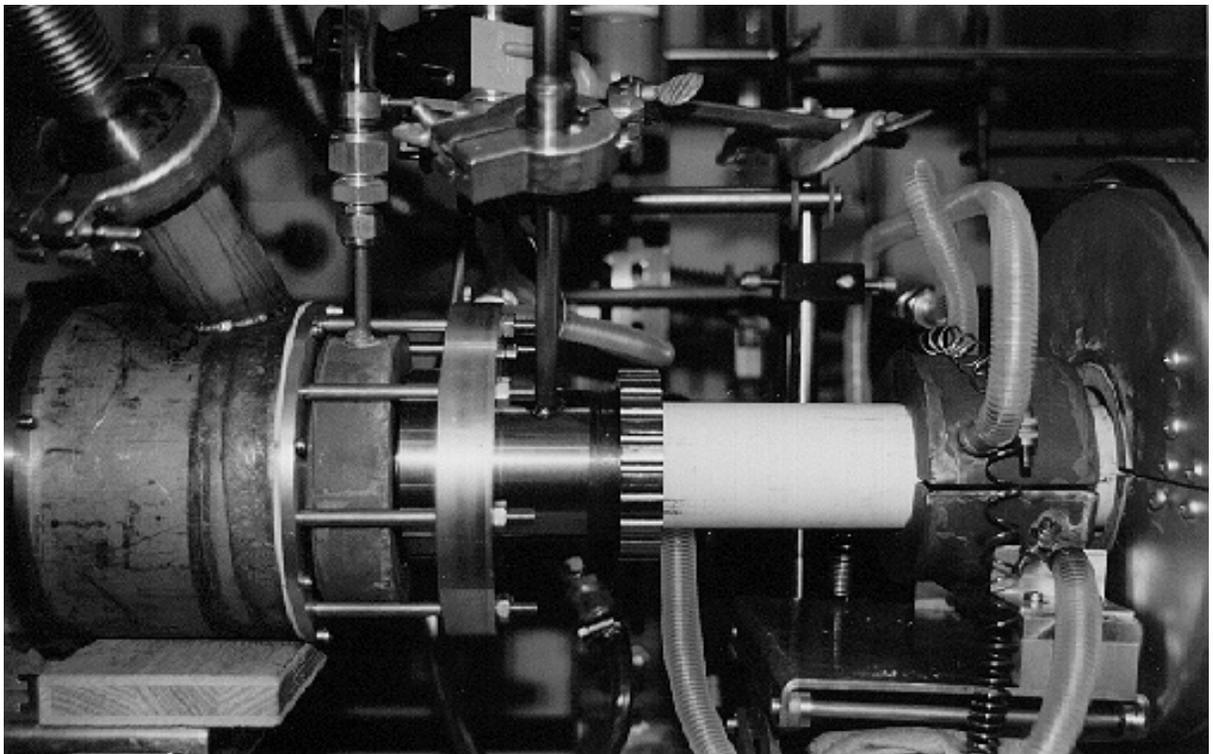


Abbildung 6.20 Kühl- und Flanschvorrichtung mit Vakuumanschluß. An den Ofen im rechten Bildteil schließen sich an: eine Wasserkühlung (Kupferhalbschalen), ein Edelstahlflansch mit Substanz- und Spülgaseinlaß und ein wassergekühltes optisches KBr-Fenster.

6.3 Darstellung und spektroskopischer Nachweis von HBO

Nach den Experimenten zu HBS lag es nahe, auch das Molekül HBO zu untersuchen. Der spektroskopische Nachweis von HBO gelang durch die Matrix-Isolationsspektroskopie mittels einer Hochtemperaturreaktion aus B und H₂O und wurde zuerst von LORY und PORTER [6] beschrieben.

Tabelle 6.6 Observierte (Matrixspektroskopie) und berechnete Bandenzentren von H¹⁰BO [6]

$(\nu_1\nu_2\nu_3)$	Obs. / cm^{-1}	Berech. / cm^{-1}
(100)	–	2849
(010)	754	
(001)	1817	–

Für die Darstellung und den spektroskopischen Nachweis von HBO sollen drei Publikationen von Y. KAWASHIMA *et al.* kurz erwähnt werden:

- HBO wurde durch gasentladungsmodulierte Infrarot-Diodenlaser-Spektroskopie [7] nachgewiesen.
- HBO wurde in einer Gleichspannungs-Gasentladung aus B₂H₆/O₂ Gemischen erzeugt und mikrowellenspektroskopisch nachgewiesen [8,9].

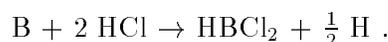
Die Beobachtung des FT-IR-Spektrums von HBO in Absorption im Giessener FT-IR-Laboratorium im Sommer 1995 gelang nicht. Die Reaktion von Bor und Wasser bei hohen Temperaturen zu HBO konnte nicht FT-IR-spektroskopisch verfolgt werden. Die Messungen in den Bereichen aller drei Normalschwingungen brachten keine Hinweise auf HBO. Wie HBS wurde daher auch HBO in den Meßplan von Emissionsexperimenten am FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die IR-Emissionsspektroskopie ist, verglichen mit der IR-Absorptionsspektroskopie empfindlicher, wenn man unbeständige, kleine Moleküle studieren möchte. Reaktive Moleküle kann man nur in kleinen Konzentrationen darstellen, es ist vorteilhaft, sie mit Emissionsspektroskopie zu untersuchen. Ein Überblick zur IR-Emissionsspektroskopie wird in der Publikation von BERNATH [10] gegeben. Im Labor von PROF. BERNATH existiert eine mit dem Giessener FT-IR-Emissionsexperiment vergleichbare Anlage, mit der man ebenfalls Experimente zu HBO ausführte. Im Sommer 1996 auf dem *51st Ohio State University International Symposium on Molecular Spectroscopy* in Columbus, Ohio, (U.S.A.) [11] wurde das erste hochaufgelöste FT-IR-Emissionsspektrum von HBO aus dem Labor von P.F. Bernath (Department of Chemistry, University of Waterloo, Ontario, Kanada) vorgestellt. Im folgenden Jahr, auf dem *52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy in Columbus, Ohio, (U.S.A.)* [12], wurde dann konsequenterweise von den selben Autoren das erste hochaufgelöste FT-IR-Emissionsspektrum von DBO präsentiert. Bei einer Auflösung von 0.01 cm^{-1} erstreckte sich der Meßbereich jeweils von 350 cm^{-1} – 3500 cm^{-1} und umfaßte somit die fundamentalen Schwingungen ν_1 , ν_2 und ν_3 . Das Emissionsspektrum von HBO (H¹⁰BO, H¹¹BO) konnte bei einer Temperatur von 1400 °C und das Emissionsspektrum von DBO konnte oberhalb von 800 °C gemessen werden. Da bisher nur die kurzen Tagungsbericht-Abstracts vorliegen, können keine weiteren Angaben zu diesen Arbeiten gemacht werden.

Nach den ersten FT-IR-Absorptionsmessungen zu HBS (Sommer 1995) wurde analog zur Reaktion mit H₂S, Bor in einem Flußsystem mit H₂O zur Reaktion gebracht. Zur Aktivierung der passiven Boroberfläche wurde ein HCl/H₂O-Dampfgemisch eingesetzt. Statt der erhofften Fundamentalbanden von HBO, wurde zufällig das Spektrum eines anderen Moleküls, nämlich,

von HBCl₂ (Dichlorboran), aufgezeichnet. Die Beschreibung des aufgenommenen Spektrums erfolgt im nächsten Kapitel.

6.4 FT-IR-Spektren von Dichlorboran (HBCl₂)

Wie im vorangegangenen Kapitel beschrieben, wurde bei der Suche nach den IR-Spektren von HBO, zufällig das IR-Spektrum von HBCl₂ aufgenommen. Zu diesem Zeitpunkt war allerdings noch nicht bekannt, daß es sich um dieses Molekül handelt. Die Zuordnung konnte erst nach einer umfangreichen Literaturrecherche erfolgen. Analog zur Reaktion von B + H₂S, wurde die Reaktion von B + H₂O gewählt. Wasserdampf wurde in einem Flußsystem über das an die Meßzelle angesetzte, mit Bor gefüllte, heiße Reaktionsrohr geleitet. Dabei kam die gleiche Apparatur, wie unter Kapitel 6.1.2 beschrieben, zum Einsatz. Die Bildung von HBCl₂ kann dabei nach folgender Reaktion ablaufen:



Wie bei HBS mußte auch für HBO das Reaktionsrohr aus Mineralquarzglas nach jedem Experiment ausgetauscht werden. Bei den Versuchen wurden Temperaturen des Reaktionsrohres von 800 – 1100 °C und H₂O-Drucke von 1 – 7 mbar eingesetzt.

Die Übersicht des aufgezeichneten FT-IR-Spektrums ist in Abbildung 6.21 dargestellt. Die drei beobachteten Normalschwingungen ν_1 (BH-Streckschwingung), ν_5 (HBCl-Knickschwingung) und ν_6 (BCl₂-antisymmetrische Streckschwingung) sind leicht vergrößert abgebildet. Weitere Vergrößerungen der drei Normalschwingungen sind in den Abbildungen 6.22 und 6.23 gegeben. In Abbildung 6.22 sind zwei IR-Banden der Normalschwingungen ν_6 und der ν_5 dargestellt. Bei einer Auflösung von 0.015 cm⁻¹ ist die Auflösung der P/R-Linien für die Zuordnung der *J*-Quantenzahlen ausreichend. Die Zuordnung von *Q*-Zweigen ist zumindest für die Fundamentalübergänge möglich. Allerdings scheint die Zuordnung von höher angeregten Übergängen nur eingeschränkt ausführbar zu sein. Wie auch bei HBS sind natürlich in IR-Spektren von HBCl₂ Übergänge von allen möglichen Isotopomeren überlagert, wodurch die Zuordnung erschwert wird. Weniger überlagerte Spektren kann man erhalten, wenn man die Reaktion von B/HCl/H₂O mit isotoopenreinem Bor ausführt.

Das obere Bild aus Abbildung 6.23 zeigt die Senkrechtbande der BH-Streckschwingung ν_1 von HBCl₂. Sie besteht aus einer Serie von *Q*-Zweigen, die teilweise auch recht gut aufgelöst sind und die Zuordnung von *J*- und *K*-Quantenzahlen erlauben.

In der Übersichtsdarstellung der Abbildung 6.21 sind vor allem starke Banden von Wasser und HCl auffällig. Da im zur Transmissionsbildung benutzten Hintergrundspektrum CO₂ vorhanden war, laufen die zugehörigen CO₂-Übergänge in der Übersichtsdarstellung nach oben. Weitere starke, nicht aufgelöste Banden, lassen auf Moleküle mit mehr als 4 Atomen schließen. Zu den im Übersichtsspektrum mit einem Fragezeichen gekennzeichneten Banden können keine Angaben gemacht werden. Nur die schwache Bande bei 1602 cm⁻¹ scheint dem Molekül H₅B₂Cl (Monochlordiboran) zuzuordnen zu sein. Eine entsprechende Literaturstelle ist bei HULON und PUTNAM [13] zu finden. Die beiden Autoren beschreiben die niedrig aufgelösten IR-Spektren von Dichlorboran und Monochlordiboran (H₅B₂Cl). Daß die Bande bei 1602 cm⁻¹ in Abbildung 6.21 dem Molekül Monochlordiboran zuzuordnen ist, wird auch durch das Verhalten der Bande bei kleiner werdendem HCl-Gehalt bestätigt. Diese Bande wird nämlich intensiver. Eine vergrößerte Darstellung ist in Abbildung 6.23, im unteren Bild gegeben. Bei kleiner werdendem Cl-Gehalt nimmt auch der Cl-Gehalt in den sich bildenden Molekülen ab. Das HCl/H₂O-Gemisch, welches im Flußsystem über das erhitzte Bor strömte, war nur zur Oberflächenaktivierung des Bors

gedacht. Ohne daß die Absicht bestand, wurde festgestellt, daß sich die Spektren nach der Aktivierung der Boroberfläche mit HCl/H₂O-Gemischen verändern. Während der Variierung der Reaktionsbedingungen wurde immer nur das Einkanalspektrum eines Scans ausgewertet. Die Verminderung des HCl-Gehaltes führte dazu, daß die Bande bei 1602 cm⁻¹ intensiver wurde. Nach dem Zusatz von H₂O stieg die Intensität der Bande weiter an und wurde bei Drucken über 5 mbar H₂O wieder schwächer.

Die gemessenen, teilweise ausreichend aufgelösten Banden bei 892, 1089 und 2617 cm⁻¹, wurden aber bezüglich ihres Rotationsvibrationsspektrums noch nicht von uns ausgewertet. Nachdem die drei gemessenen Banden um die genannten Wellenzahlen dem Molekül Dichlorboran zugeordnet waren, ergab die anschließende Literatursuche, daß das gleiche Spektrum, ebenfalls zufällig, von der Gruppe um P. F. Bernath von der Universität in Waterloo (Kanada), beobachtet wurde. Die entsprechende Mitteilung erfolgte auf dem *53rd International Symposium on Molecular Spectroscopy*, Columbus, Ohio, U.S.A., 15.–19. Juni 1998 in Form eines Vortrages RF17 [14]. Bei den dort beschriebenen Emissionsmessungen wurde das FT-IR-Spektrum der angeführten drei Banden, ν_1 , ν_5 und ν_6 von Dichlorboran in Absorption gemessen. Die für Absorptionsmessungen benötigte Strahlungsquelle wurde dabei durch die heißen Wände der Meßzelle dargestellt. Nach einer persönlichen Mitteilung von PROF. BERNATH wird er seine Ergebnisse aber nicht in einer wissenschaftlichen Zeitschrift veröffentlichen. Gleichzeitig ermutigte er uns, die Ergebnisse der in Giessen gemessenen IR-Spektren zu publizieren.

Tabelle 6.7 Experimentelle Bedingungen der FT-IR-Messungen von HBCl₂

Meßbedingungen	Spektralbereich	
	800 – 3500 cm ⁻¹	800 – 3500 cm ⁻¹
Geamtdruck ^a /mbar	1.0	2.5
Länge der Meßzelle /cm	43	43
Lichtquelle	Globar	Globar
Optische Filter / cm ⁻¹	800 – 3500	800 – 3500
Apertur Ø /mm	2.5	2.5
Strahlungsteiler	KBr	KBr
Detektor, T/K	In:Sb (77 K)	In:Sb (77 K)
Auflösung ^b / cm ⁻¹	0.015	0.015
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.003 (700K)	0.003 (700 K)
Scans pro Block	1	1
Summe der addierten Scans	10	10
Temperatur / K im Reaktionsrohr	1273 ^c	1273 ^c
Temperatur / K der Meßzelle (wassergekühlt)	279	279
Transmissionsspektrum	TGHBOB3.3	TGHBOB4.4

^a Aus der Reaktion von B + H₂O.

^b 1/Maximum Optical Path Difference.

^c Temperatur der Reaktion im Quarzglasrohr, außerhalb der Meßzelle.

Die Zusammenstellung der gemessenen Einkanal- und Backgroundspektren, und denen daraus berechneten Transmissionsspektren, ist im Anhang C aufgeführt.

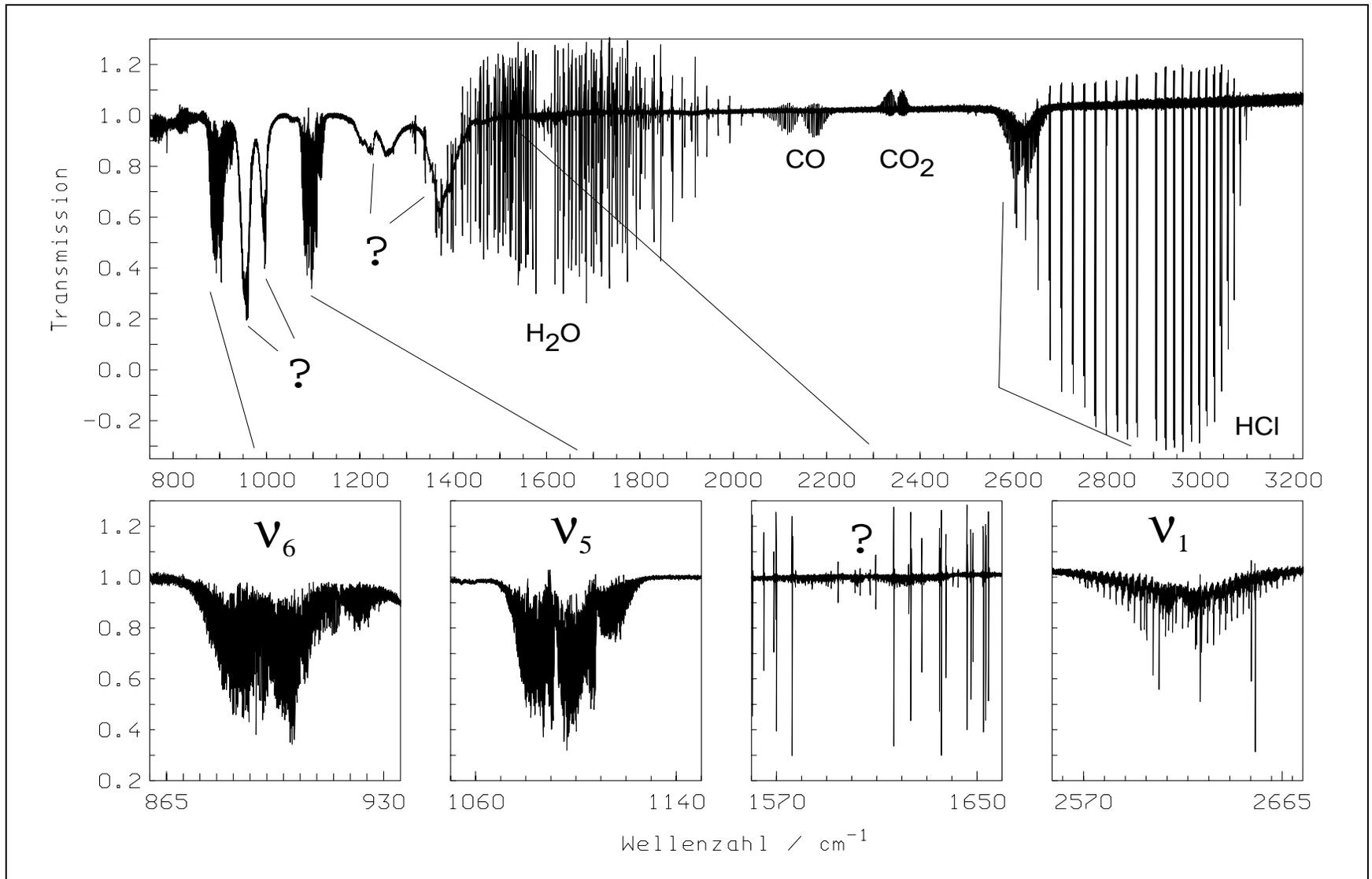


Abbildung 6.21 FT-IR-Absorptionsspektrum von HBCl_2 im spektralen Bereich von 800–3200 cm^{-1} . Produkte der Reaktion von Bor, H_2O und HCl bei 1000 °C wurden im Flußsystem durch die 43 cm lange Meßzelle gepumpt. Die Auflösung des FT-IR-Spektrums beträgt 0.015 cm^{-1} .

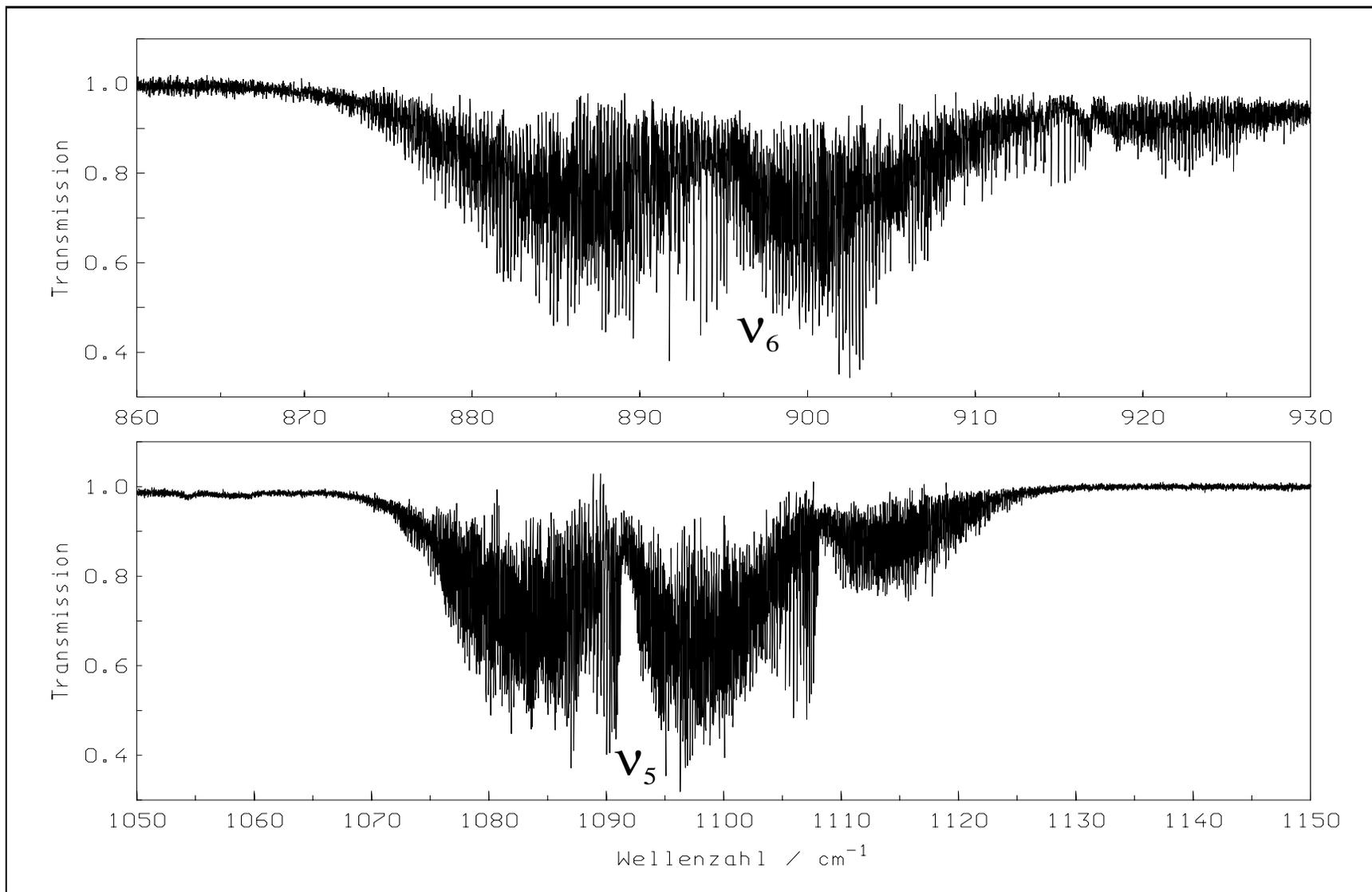


Abbildung 6.22 FT-IR-Absorptionsspektrum von HBCl₂ der ν_6 und ν_5 . Produkte der Reaktion von Bor, H₂O und HCl wurden bei 1000 °C im Flußsystem durch die 43 cm lange Meßzelle gepumpt. Die Auflösung des IR-Spektrums beträgt 0.015 cm⁻¹.

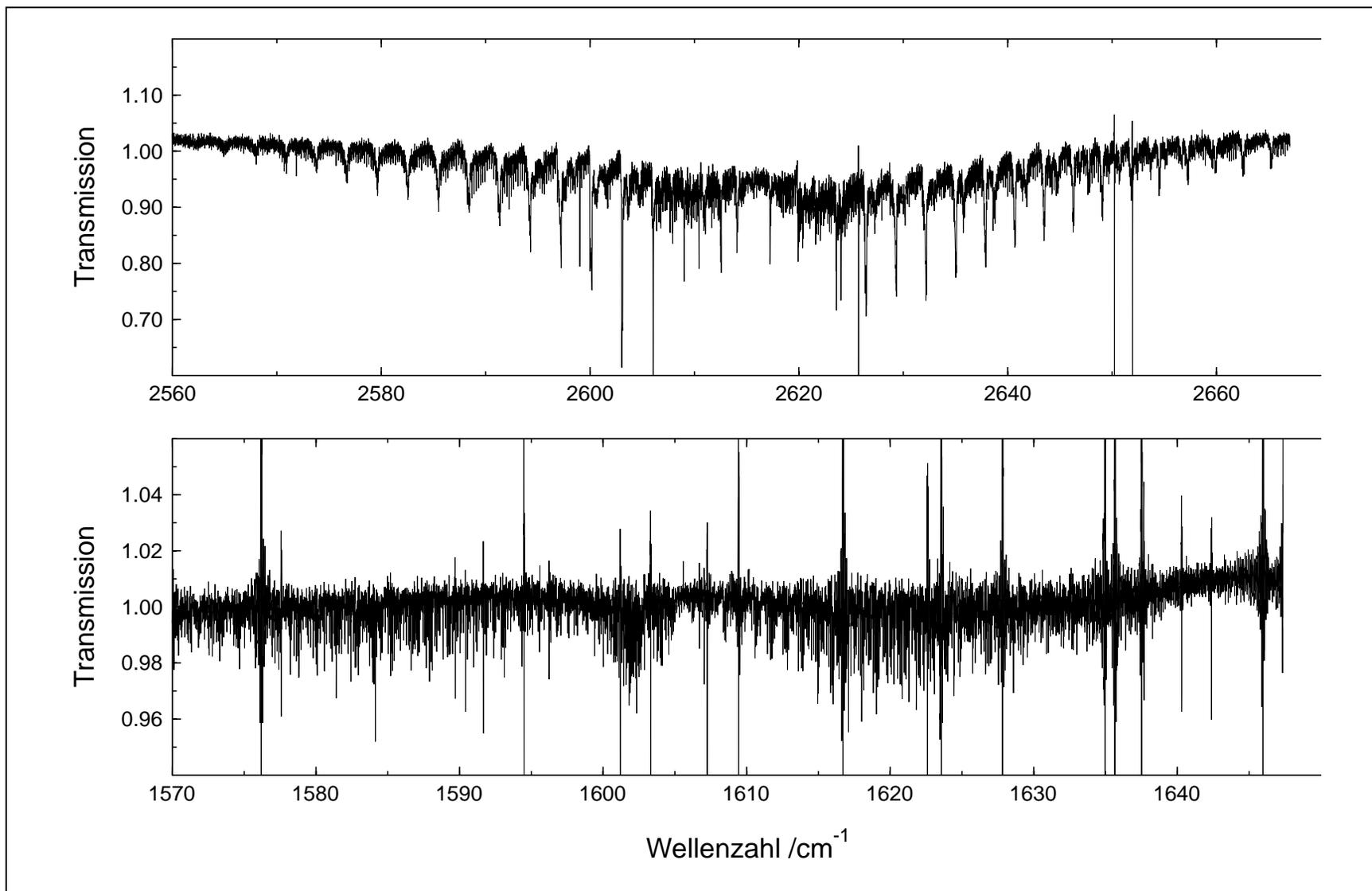


Abbildung 6.23 FT-IR-Absorptionsspektrum der ν_1 von HBCl_2 . Reaktionsprodukte der Reaktion von Bor, H_2O und HCl wurden bei 1000°C im Flußsystem durch die 43 cm lange Meßzelle gepumpt. Die Auflösung des IR-Spektrums beträgt 0.015 cm^{-1} . Die untere Abbildung zeigt möglicherweise eine Bande aus dem IR-Spektrum von $\text{H}_5\text{B}_2\text{Cl}$.

6.5 Literaturverzeichnis

- [1] R. L. SAMS UND A. G. MAKI, **High Resolution Infrared Measurements of ν_1 and Force-Field Calculations for Thioborine (HBS)**, *J. Mol. Spectrosc.* **26**, 107–115 (1975).
- [2] P. TURNER UND I. M. MILLS, **The Infrared Spectrum, Equilibrium Structure and Harmonic and Anharmonic Force Field of Thioborine, HBS**, *Mol. Physics* **46**, 161–170 (1982).
- [3] K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. R. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).
- [4] E. F. PEARSON UND R. V. MCCORMICK, **Rotational Spectrum and Structure of Thioborine: HBS**, *J. Chem. Phys.* **58**, 1619–1621 (1973).
- [5] J. M. HOLLAS, **High Resolution Spectroscopy**, London, Butterworths, London, 1982.
- [6] E. R. LORY UND F. PORTER, **Infrared Spectrum of Matrix-Isolated HBO**, *J. Am. Chem. Soc.* **93**, 6301–6302 (1971).
- [7] Y. KAWASHIMA, K. KAWAGUCHI UND E. HIROTA, **Detection of HBO by Discharge Modulated Infrared Diode Laser Spectroscopy**, *Chem. Phys. Letters* **131**, 205–208 (1986).
- [8] Y. KAWASHIMA, Y. ENDO, K. KAWAGUCHI UND E. HIROTA, **Detection and Equilibrium Molecular Structure of a Short-Lived Molecule, HBO, by Microwave Spectroscopy**, *Chem. Phys. Letters* **135**, 441–445 (1987).
- [9] Y. KAWASHIMA, Y. ENDO UND E. HIROTA, **Microwave Spectrum, Molecular Structure, and Force Field of HBO**, *J. Mol. Spectrosc.* **133**, 116–127 (1989).
- [10] P. F. BERNATH, **Infrared Fourier Transform Emission Spectroscopy**, *Chem. Soc. Rev.* **25**, 111–115 (1996).
- [11] P. COLARUSSO, K.-Q. ZHANG UND P.F. BERNATH, **The Infrared Spectrum of HBO**, *51st International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, U.S.A., 10.–14. June 1996. Contributed lecture MG01.*
- [12] P. COLARUSSO, K.-Q. ZHANG, P.F. BERNATH, Y. KAWASHIMA UND E. HIROTA, **The Infrared Spectrum of DBO**, *52nd International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, U.S.A., 16.–20. June 1997. Contributed lecture WG07.*
- [13] H. W. HULON UND R. F. PUTNAM, **On the Properties of Monochlordiborane**, *Inorg. Chem.* **2**, 655–657 (1962).
- [14] T. HIRAO, P. COLARUSSO UND P.F. BERNATH, **High Resolution Infrared Emission Spectroscopy of Dichloroborane BHCl_2** , *53^d International Symposium on Molecular Spectroscopy, Columbus, Ohio, U.S.A., 15.–19. June 1998. Contributed lecture RF17.*

Kapitel 7

HOCHTEMPERATURÖFEN MIT HEIZELEMENTEN AUS MoSi_2

Um das Giessener Bruker Spektrometer IFS 120 HR für Emissionsexperimente über $1100\text{ }^\circ\text{C}$ [1] nutzen zu können, sollte ein Hochtemperatur-Rohrofen mit einer Temperatur von $1700\text{ }^\circ\text{C}$ angeschafft werden. Der erste Kontakt zu einer Firma, die solche Öfen konstruiert, wurde über Professor Peter Bernath (Waterloo, Ontario) hergestellt. Kurz danach konnte uns die Firma CM FURNACES, New Jersey, ein Angebot unterbreiten. Es handelte sich dabei um einen horizontalen Röhrenofen, wie auch von P. Bernath verwendet, mit einer Heizzone von 30 cm Länge. Der maximal zu verwendende Rohrdurchmesser liegt bei 50 mm. Da die finanziellen Mittel allerdings begrenzt waren, konnte der Ofen von CM FURNACES mit einem Angebotspreis von ca. 30 000 DM nicht erworben werden.

Im Folgenden wurde die vorläufige Entscheidung gefällt, einen solchen Ofen im Eigenbau zu erstellen. Während der Planungsphase wurden auch zwei deutsche Firmen ausfindig gemacht, die Hochtemperaturöfen mit KANTHAL Heizelementen bauen. Bei den Heizelementen von KANTHAL handelt es sich um einen Sinterwerkstoff aus MoSi_2 . Diese Heizelemente sind für verschiedene Temperaturen und in verschiedenen Formen erhältlich. Bei einer Elementtemperatur von $1800\text{ }^\circ\text{C}$ liegt die maximal erreichbare Ofentemperatur bei ca. $1700\text{ }^\circ\text{C}$. Die mit diesem Werkstoff höchste erreichbare Elementtemperatur liegt bei $1900\text{ }^\circ\text{C}$ mit einer Ofentemperatur von ca. $1800\text{ }^\circ\text{C}$. Allerdings macht eine Temperatursteigerung von 100 K auf $1900\text{ }^\circ\text{C}$ allein bei den Elementen einen Kostenfaktor von zwei aus, siehe Tabelle 7.2.

Zwei deutsche Anbieter für solche Hochtemperaturöfen sind die Firmen GERO GMBH (Neuhausen) und MUT (Jena). Auf der Basis eines Angebotes von GERO über ca. 20 000 DM konnte bei Preisverhandlungen mit MUT in Jena ein Angebotspreis von 14 380 DM erzielt werden. Dies war preisgünstiger als der anfänglich geplante Selbstbau; daraufhin wurde ein Hochtemperaturofen bei MUT in Jena bestellt und gekauft. Im Folgenden sollen aber zuerst die eigenen Konstruktionspläne für einen Hochtemperaturofen besprochen werden. An den beiden Entwürfen A und B wird dann der Aufbau und die Funktionsweise des Ofens besprochen. Der dann gekaufte Ofen von MUT entspricht im wesentlichen den Plänen von Entwurf B.

7.1 Entwurf A für die Konstruktion eines Hochtemperaturofens

Das Grundprinzip eines Hochtemperaturofens mit elektrisch beheizten Heizelementen aus Molybdändisilicid besteht im wesentlichen aus drei Komponenten. Diese sind die Heizelemente selbst, die Keramikfaserisolierung und die elektronische Steuerung.

Konzept A unterscheidet sich von Konzept B durch die Anordnung der u-förmigen Heizelemente um das Arbeitsrohr, wie in Zeichnung 7.1 dargestellt. Es befinden sich 6 Heizelemente im

Ofenraum, die in gleichen Abständen hintereinander angeordnet sind.

Anhand den folgenden Zeichnungen (Abb. 7.1 und 7.2) können die Maße des Ofens nach Konzept A entnommen werden. Der weitere Aufbau des in dieser Arbeit eingesetzten Hochtemperaturofens soll anhand der Konstruktionspläne für einen Ofeneigenbau dargestellt werden. Es werden zwei verschiedene Konzepte, A und B, beschrieben.

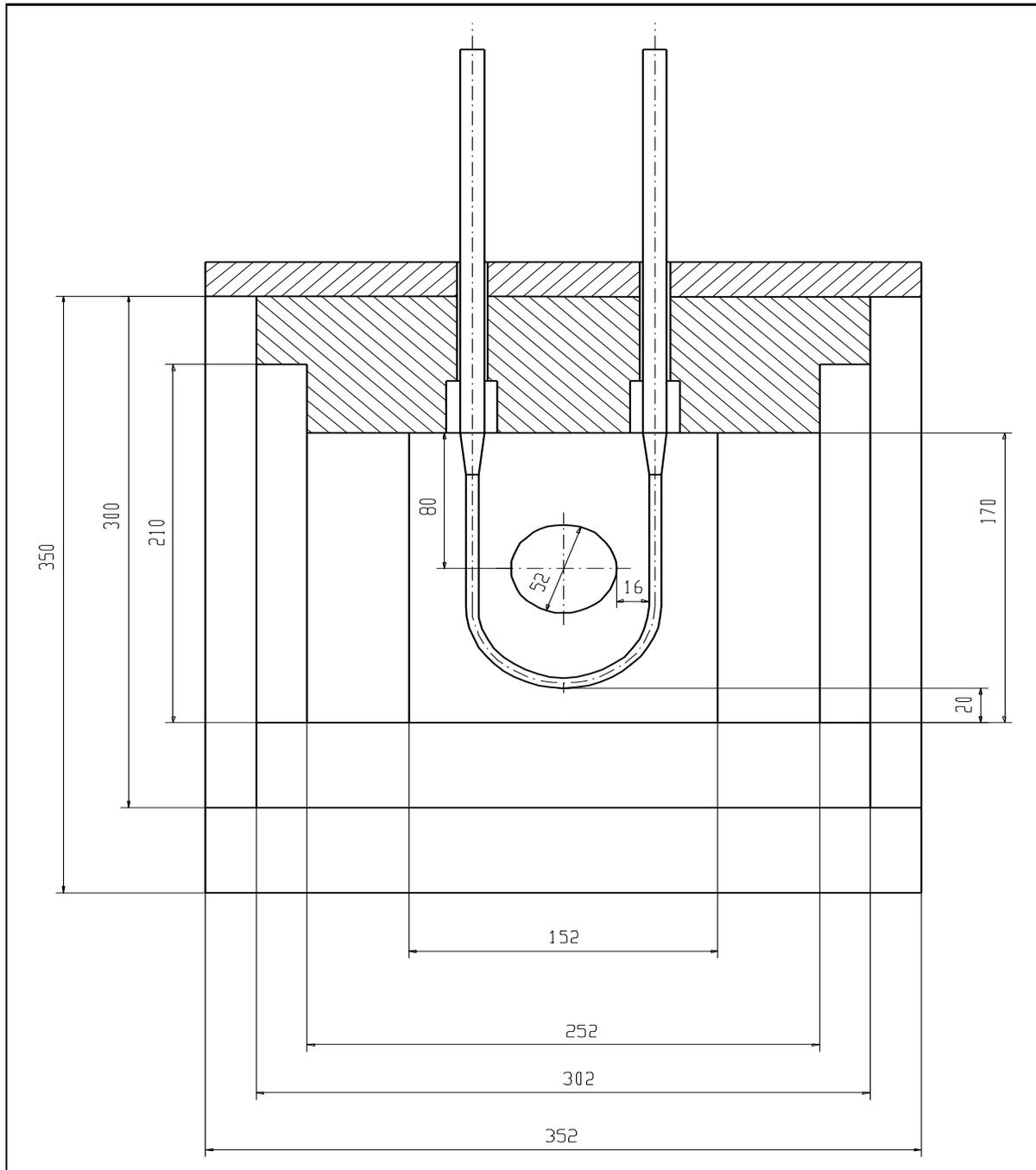


Abbildung 7.1 Entwurf A. Frontansicht des Ofens. Die Heizelementanordnung um das Arbeitsrohr ist deutlich zu erkennen. Zum Aufnehmen des Arbeitsrohres mit 50 mm Durchmesser wurde eine zylindrische Öffnung mit einem Durchmesser von 52 mm vorgesehen. Der Schenkelabstand der Heizelemente beträgt 90 mm. Alle Maße sind in mm angegeben. Zeichnung von W. Karg.

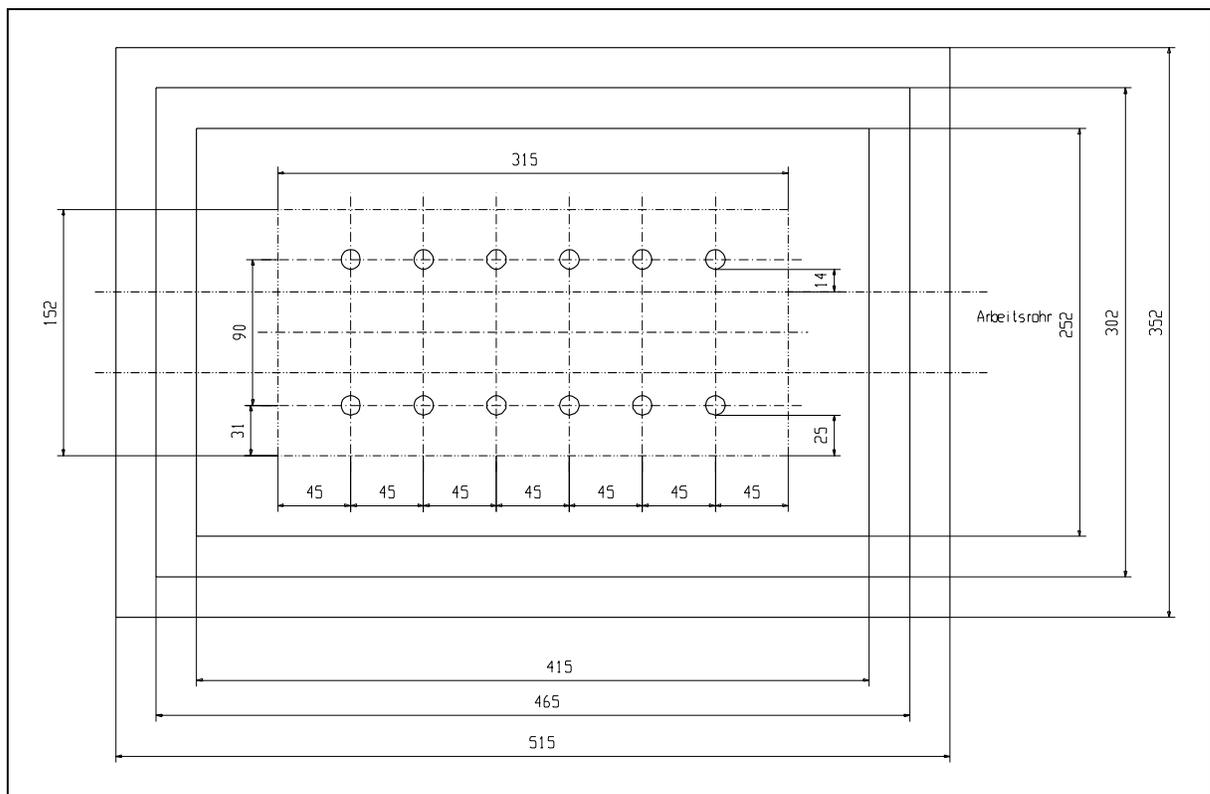


Abbildung 7.2 Entwurf A. Sicht auf die Ofendecke. Die Anschlußenden der Heizelemente sind als Kreise dargestellt. Die beheizte Ofenraumlänge beträgt 315 mm. Zeichnung von W. Karg.

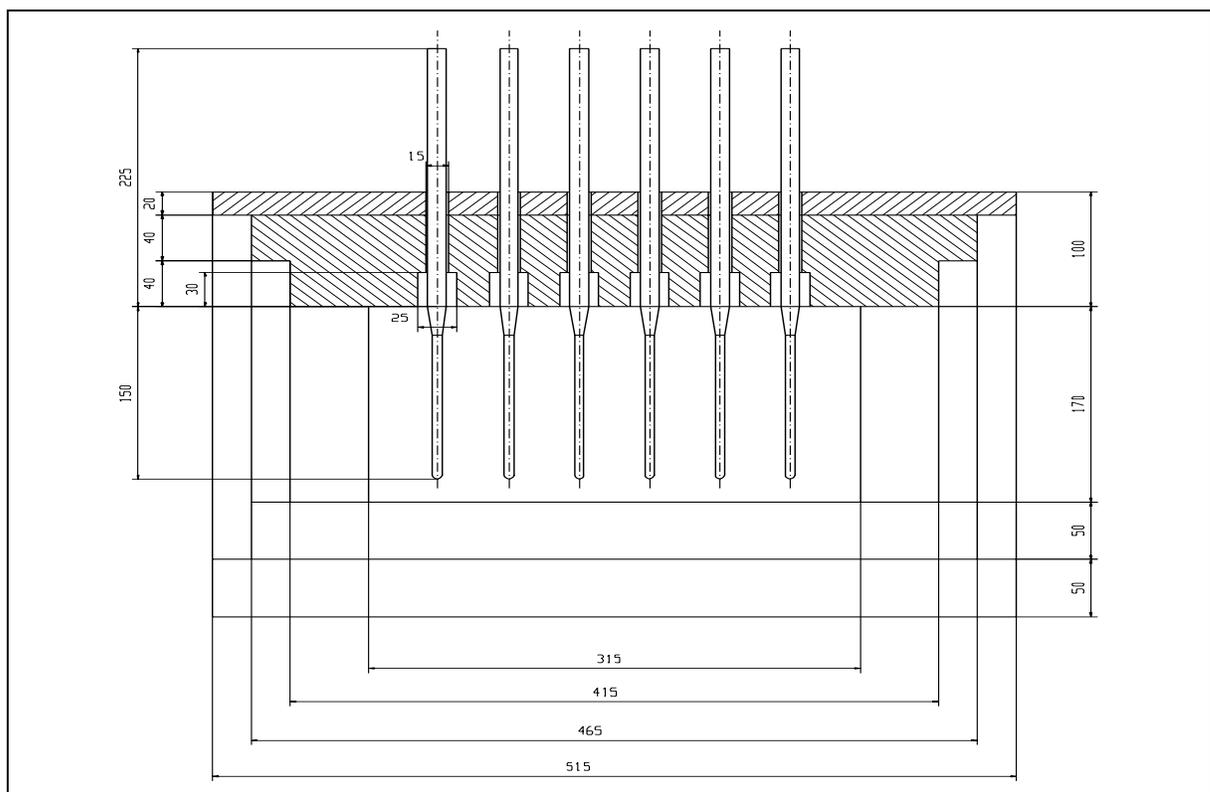


Abbildung 7.3 Entwurf A. Seitenansicht des Ofens. Die Dicke der Faserisolation beträgt an allen Seiten 100 mm. Zeichnung von W. Karg.

Die Anordnung der u-förmigen Heizelemente um das Arbeitsrohr birgt zumindest einen gravierenden Nachteil gegenüber der Heizelementanordnung parallel zu den Ofeninnenwänden (s. Abschnitt 7.2, Entwurf B). Bei einem Heizelement Schenkelabstand von 90 mm, wie in Abbildung 7.1, müssen pro Element je zwei Bohrungen in der Ofendecke vorgesehen werden. Aus Stabilitätsgründen der Ofendecke kann bei einem Schenkelabstand von 90 mm nicht mit Durchführungssteinen (s. Abbildung 7.4) gearbeitet werden, d.h. ein defektes Heizelement muß von unten ausgebaut werden. Bei einem Elementwechsel muß daher die komplette Ofendecke abgenommen werden, um das Element nach unten herausnehmen zu können. Das Auseinanderbauen eines solchen Ofens ist zeitaufwendig. Die Faserisolierung wird durch ein Metallkorsett fixiert, welches aufgeschraubt werden muß; zudem müssen die elektrischen Anschlüsse gelöst werden (s. Abbildung 7.5). Da das Heizelementmaterial (MoSi_2) hart, spröde und sehr bruchempfindlich ist, sind Beschädigungen beim Auseinanderbau vorprogrammiert.

Ein Vorteil von Entwurf A, der Anordnung der Heizelemente um das Arbeitsrohr, könnte eine gleichmäßigere Wärmeverteilung sein. Aufgrund des Nachteils, daß bei diesem Bauprinzip ein defektes Heizelement nur ausgebaut werden kann, wenn man den Ofen auseinanderbaut, wurde ein zweiter Konstruktionsentwurf B ausgearbeitet.

Die Isolation des Hochtemperaturofens besteht, wie in den Zeichnungen zu sehen ist, aus drei verschiedenen Schichten. Die einzelnen Platten der Faserwärmeisolation besitzen dabei, die Temperaturbeständigkeit betreffend, verschiedene Eigenschaften (siehe Tabelle 7.1).

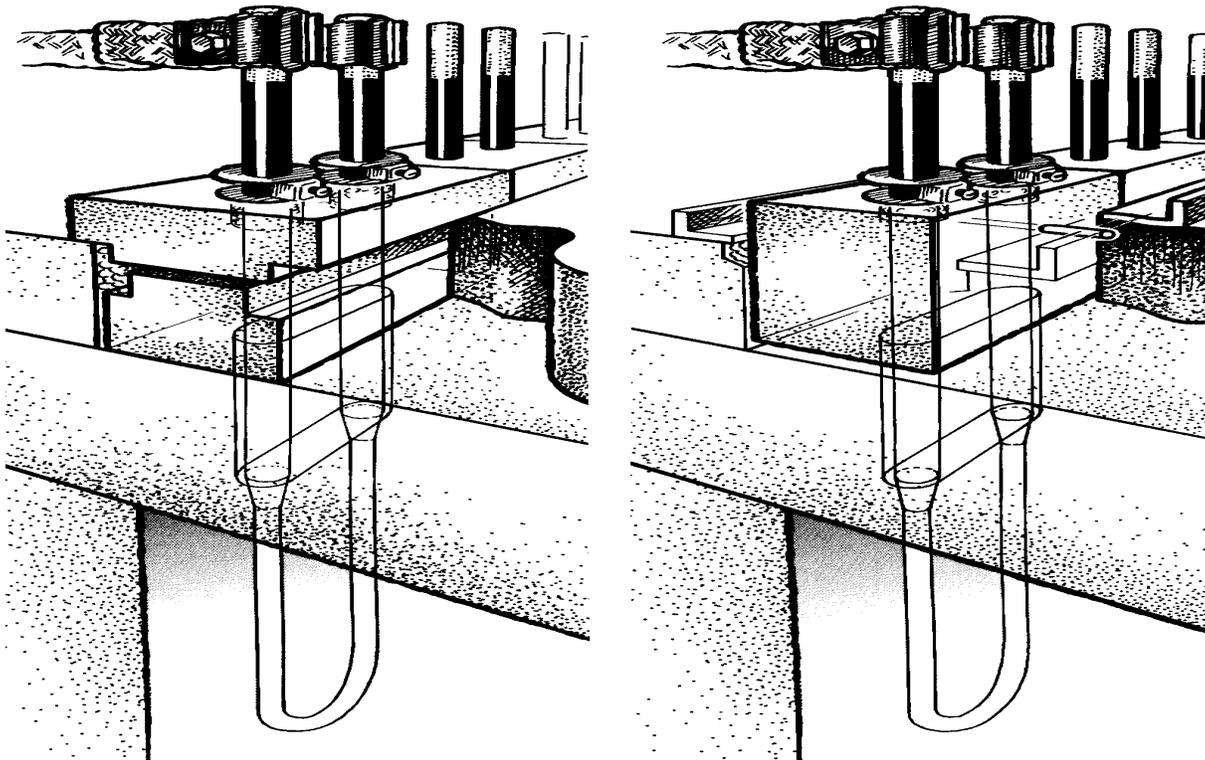


Abbildung 7.4 Entwurf A und B. Heizelemente können wie hier gezeigt mit Durchführungssteinen von oben nach unten in die Ofendecke eingebaut werden [2].

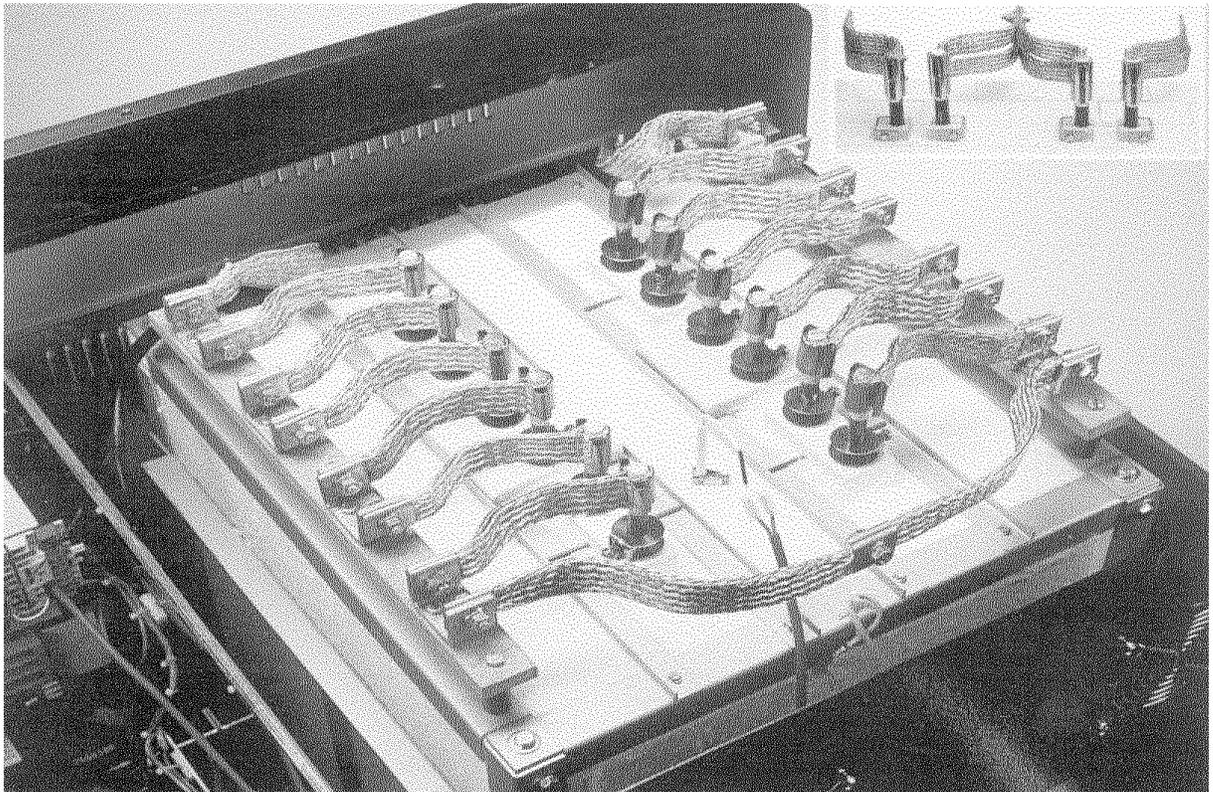


Abbildung 7.5 Entwurf A und B. Heizelement-Schaltung in Reihe über Aluminiumbänder. In der Mitte befindet sich ein Thermelement, welches auch seitlich eingebaut werden kann [2].

7.2 Entwurf B für die Konstruktion eines Hochtemperaturofens

Ein leichter Ein- und Ausbau der MoSi_2 Heizelemente wird durch eine zu dem Arbeitsrohr parallele Anordnung erreicht (s. Abbildungen 7.6 - 7.8). Der Schenkelabstand eines Elementes beträgt 50 mm. Somit kann mit Durchführungssteinen gearbeitet werden, um die Elemente von oben ein- und auszubauen. Die Ofendecke enthält entsprechend der Größe der Durchföhrungseinheit (Heizelement) eine rechtwinkelige Aussparung. Für Heizelemente mit großem Schenkelabstand kann man keine solche Aussparung in die Ofendecke einlassen. Die Ofendecke wäre bei thermischer Belastung nicht mehr stabil genug. In diesem Fall kann man nur mit zwei Bohrungen arbeiten und die Heizelemente von unten einbauen. Ansonsten sind die Konzepte A und B kaum verschieden. Da der Ofen nur das Arbeitsrohr erhitzen sollte, wurde der Ofenraum so klein wie möglich, unter Berücksichtigung verschiedener Einbauparameter, konstruiert (s. Abschnitt. 7.4). Fertig zusammengebaut ergibt sich so der eigentliche Ofen, der durch ein Metallkorsett zusammengehalten wird. Der Ofen muß anschließend in ein doppelwandiges Blechgehäuse eingebaut werden. Der Abstand der beiden Bleche sollte wie der Abstand zur Faserisolierung etwa 2 - 3 cm betragen. Das Bodenblech sollte wie die Gehäuseoberseite mit Löchern versetzt sein, damit die heiße Luft nach oben entweichen und kalte Luft von unten einströmen kann. Die Ofenaußenwände werden durch diese Konvektionskühlung geköhlt. CM FURNACES setzt zusätzlich zwei Lüfter ein, die sich unter dem Ofen befinden.

Der schwierigste Teil des Ofenzusammenbaus ist die Verschraubung der Heizelemente mit den Stromversorgungsbandern aus Aluminium. Beim Anbringen oder Lösen der Stromanschlüsse darf ein Heizelement nicht mechanisch belastet werden. Wie aus Tabelle 7.2 ersichtlich, kostet ein Kanthal Super 1700 Heizelement (maximale Ofentemperatur von 1600 °C) schon ca. 500 DM.

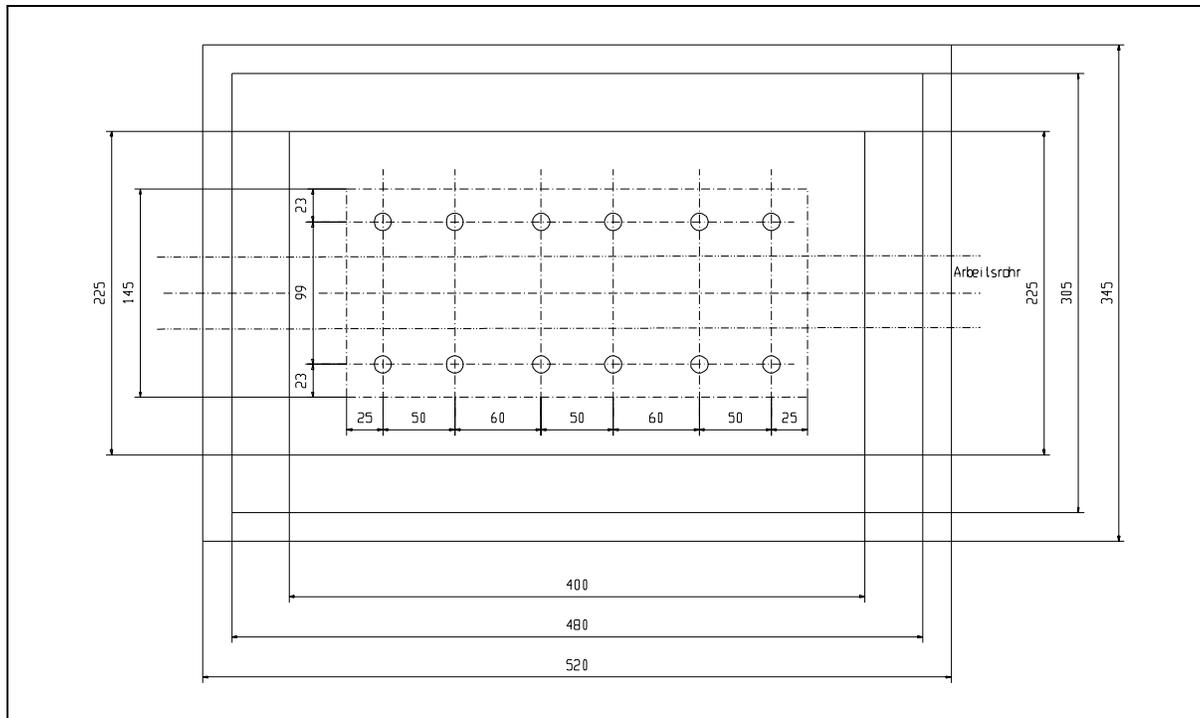


Abbildung 7.6 Entwurf B. Sicht auf die Ofendecke. Die Anschlußenden der Heizelemente sind als Kreise dargestellt. Die beheizte Ofenraumlänge beträgt 320 mm. Zeichnung von W. Karg.

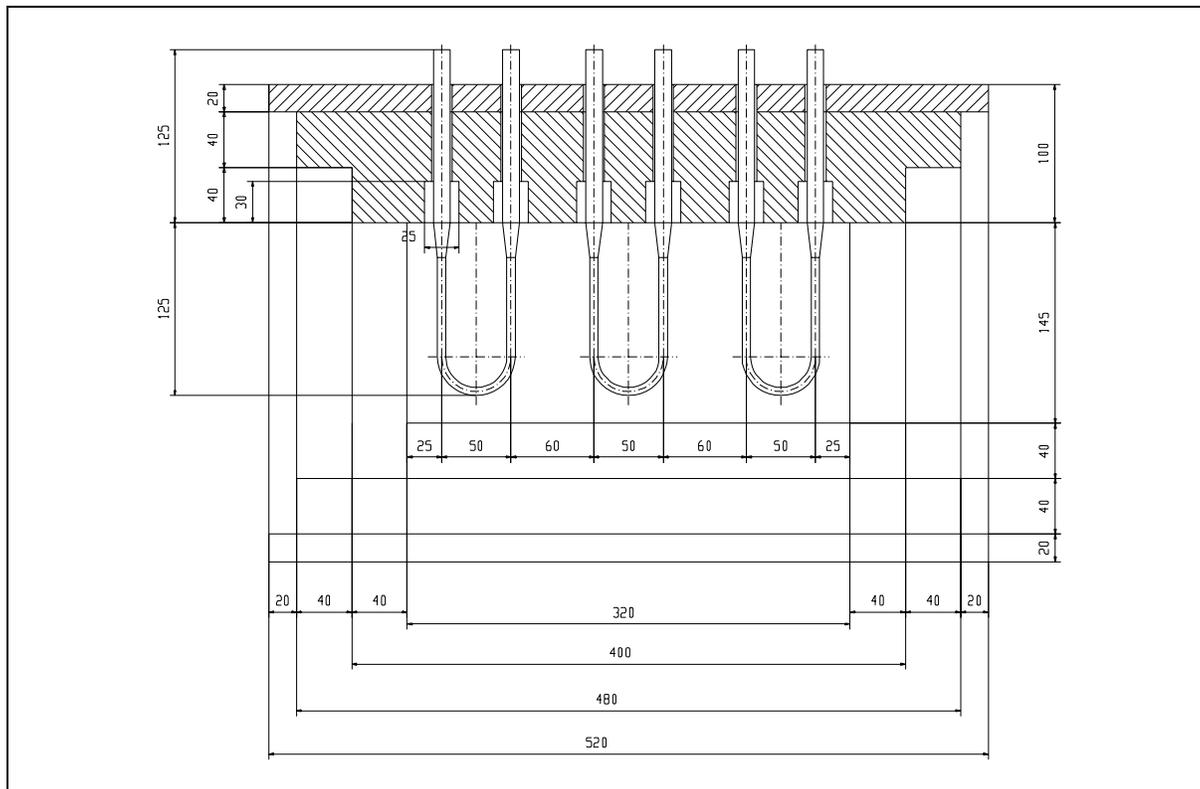


Abbildung 7.7 Entwurf B. Die Heizelemente sind parallel zum beheizten Rohr angeordnet. Zeichnung von W. Karg.

7.3 Faserwärmeisolierung

Die Wärmeisolierung des Hochtemperaturofens ist schichtweise aus leichten Faserisierstoffen aufgebaut. Faserisierstoffe werden aus verschiedenen Gründen Feuerleichtisiersteinen vorgezogen. Zum einen wird dadurch eine geringe thermische Masse zum Fahren von schnellen heiß/kalt- Zyklen erreicht. Zum anderen benötigt ein mit Faserisierstoffen aufgebauter Ofen ca. 1/4 weniger elektrische Leistung als ein konventioneller Ofen mit Feuerleichtsteinen. Dies bedeutet eine Strom- und Heizelementkostensparnis. Weiterhin können die Außenmaße im Verhältnis zum Maß des Ofeninnenraumes deutlich kleiner gehalten werden. Der schematische Aufbau einer solchen Isolierung ist in Abbildung 7.9 gezeigt. In Tabelle 7.1 werden technische Daten zu den verschiedenen Qualiitäten der Faserisierstoffe genannt. Mit der Zunahme der Hitzebeständigkeit der Faserisolierung steigen die Kosten überproportional an.

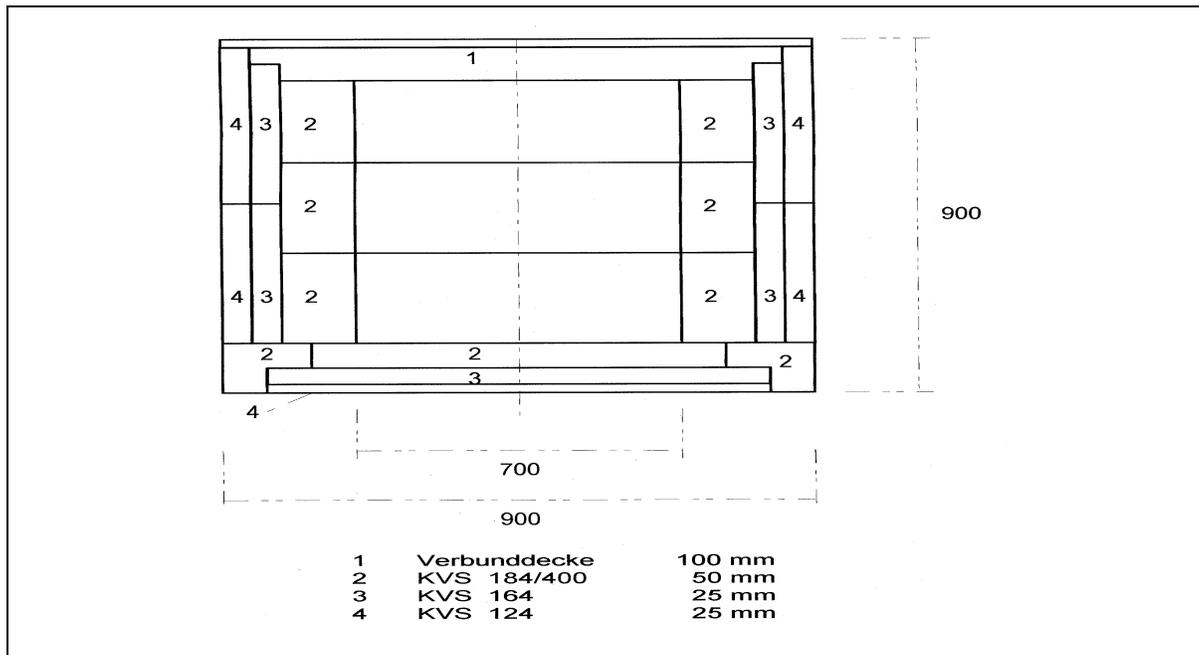


Abbildung 7.9 Prinzipieller Sandwichtaufbau der Isolierung eines Hochtemperaturofens. Zur Erklärung der Legende siehe Tabelle 7.1

Tabelle 7.1 Technische Daten, Keramikfaserisolation (Rath/Düsseldorf)

Typ KVS	Max. Temp. °C	Rohdichte kg/m^3	Chem. Analyse (geglüht) % $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Lineare Schwin- dung % n. 24 h T/ °C – %	Wärmeleitfähigkeit DIN 51046 T/ °C – W/mK
184/400	1800	400	83/17	1700 °C – 0.1	400 °C – 0.11
Al_2O_3				1750 °C – 0.4	1000 °C – 0.21
Faser				1800 °C – 0.8	1400 °C – 0.32
164	1600	300	65/34	1400 °C – 1	400 °C – 0.17
SiO_2				1500 °C – 1	1000 °C – 0.26
Mullitfaser				1600 °C – 2	1400 °C – 0.44
124	1260	300	50/49	1000 °C – 1	400 °C – 0.12
Aluminium- silikatfaser				1100 °C – 2	1000 °C – 0.25 1400 °C – 0.43

7.4 Dimensionierung und Kostenrechnung für einen Ofeneigenbau

Zuerst muß ausgehend vom Ofenvolumen die Leistung des Ofens, entsprechend Abbildung 7.10, berechnet werden. Bei einem Volumen von 6.7 dm^3 benötigt man für eine maximale Ofentemperatur von $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ ca. 5 kW Leistung. Um eine kleine Leistungsreserve zu haben, wurden sechs Elemente mit je 950 Watt bei 6.7 Volt ausgewählt (s. Tabelle 7.2). Der Ofen wäre dann mit einer Gesamtleistung von $950 \times 6 = 5700 \text{ Watt}$ ausgerüstet.

Beim Bau eines Ofens sind eine Reihe von Details zu beachten. Der Einbau der Elemente in die

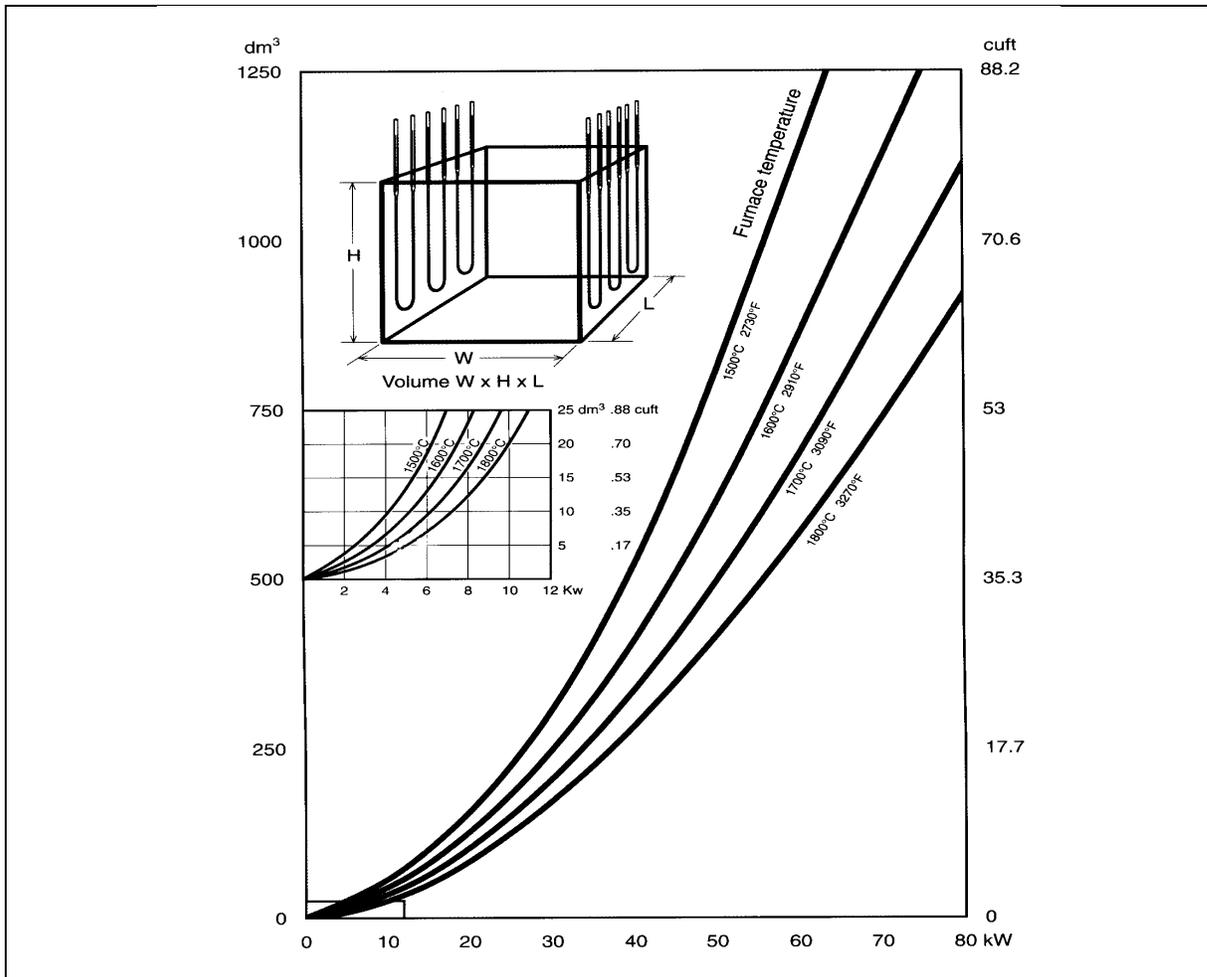


Abbildung 7.10 Leistungsberechnung eines faserisolierten Ofens in Abhängigkeit der maximalen Ofentemperatur und des Ofeninnenraumvolumens [2].

Isolation muß aufgrund der Verformung durch elektromagnetische Kräfte (bei Spitzenströmen bis zu 150 Amper , Wechselstrom) entsprechend berücksichtigt werden. Eine genaue Anleitung kann dem Handbuch der Firma KANTHAL entnommen werden [2]. Dieses Handbuch ist ein Leitfaden zum Ofenbau mit Kanthal-Heizelementen und beschreibt auch die Stromversorgung und Regelung. Die Abbildungen 7.4, 7.5, 7.10 sind dem Handbuch der Firma Kanthal [2] entnommen.

Für die gleiche Summe, wie in Tabelle 7.2 angegeben, hätte man sogar einen kompletten Ofen mit einer maximalen Temperatur von $1700 \text{ }^\circ\text{C}$ bei MUT kaufen können.

Tabelle 7.2 Hochtemperaturofen, Kosten eines Eigenbaus

Firma	Komponenten	Preis / DM
Kanthal/Walldorf	K. Super Heizelemente 1700 Ø 6/12mm maximale Temperatur 1600 °C	3460
Eurotherm/Limburg	Temperatur und Prozeßregler mit Einphasenthyristorsteller	2660
Rath/Düsseldorf	Keramikfaserisolation als Ofenauskleidung bis 1700 °C	4930
BTB/Rödinghausen	Transformator 8 KVA für Thyristorsteller primärseitig	975
AIP/Columbus(Ohio)	2 Thermoelemente Typ B	630
	Summe	12655

7.5 Der verwendete, kommerziell erhältliche Ofen

Der Ofen von MUT (siehe Abbildung 7.11 [3]) stimmt prinzipiell mit dem im Rahmen dieser Doktorarbeit erarbeiteten Konzept eines Hochtemperaturofens B überein. In Tabelle 7.3 werden die technischen Daten des eingesetzten Hochtemperaturofens der Firma MUT dargestellt.

Ein großer Vorteil dieses Ofens ist im Vergleich zur Konstruktion für den Eigenbau, die stufenweise, beinahe konische Gestaltung der Rohrdurchführung mit sich vergrößerndem Radius der Platten der Faserisolation zum Ofeninnenraum. Konstruiert man die Rohrdurchführung zylindrisch, ist die Belastung eines Aluminiumoxidrohres als Arbeitsrohr, die sich aus dem Temperaturgradienten Innen/Außen ergibt, so hoch, daß ein Rohr oberhalb 1000 °C am Ofenende (Übergang zur Luft) abbrechen kann [4].

Tabelle 7.3 Technische Daten, Hochtemperaturofen

Ofentyp	ROKS-50-300 / 1700
Betriebsart	horizontal
Max. Ofentemperatur	1700 °C
Regelkonstanz	± 2 °C
Anschlußwert Heizung	ca. 5 KW
Nennspannung	400 V
Steuerspannung	230 VAC
Arbeitsrohrdurchmesser	50 mm außen
Beheizte Länge	300 mm
Außenmaße Ofen H×B×T	600×500×590 mm
Temperaturerfassung	Thermoelement B, nahe Heizelement
Übertemperaturschutz	Thermoelement B, separate Messung
Regelung	stromproportioneller Phasenanschnitt
Regler	Eurotherm 902 P (digital), eine Zone
Außenmaße Regelanlage H×B×T	450×450×500 mm

7.6 Elektronische Regelung

Die Regelung besteht aus einem Programmregler (Eurotherm 902 P) und einem stromgeregelten Thyristorsteller auf der Lastseite (Phasenanschnittsteuerung). Die Lastseite besteht aus

der Heizintervalle muß bei Versuchsbeginn für das durchzuführende Experiment groß genug gewählt werden. Nach dem Ende einer Versuchsreihe wird in gleicher Weise die Temperatur wieder nach unten geregelt. Bei einer Temperatur von etwa 400 °C kann der Strom mit dem Hauptregler ausgeschaltet werden.

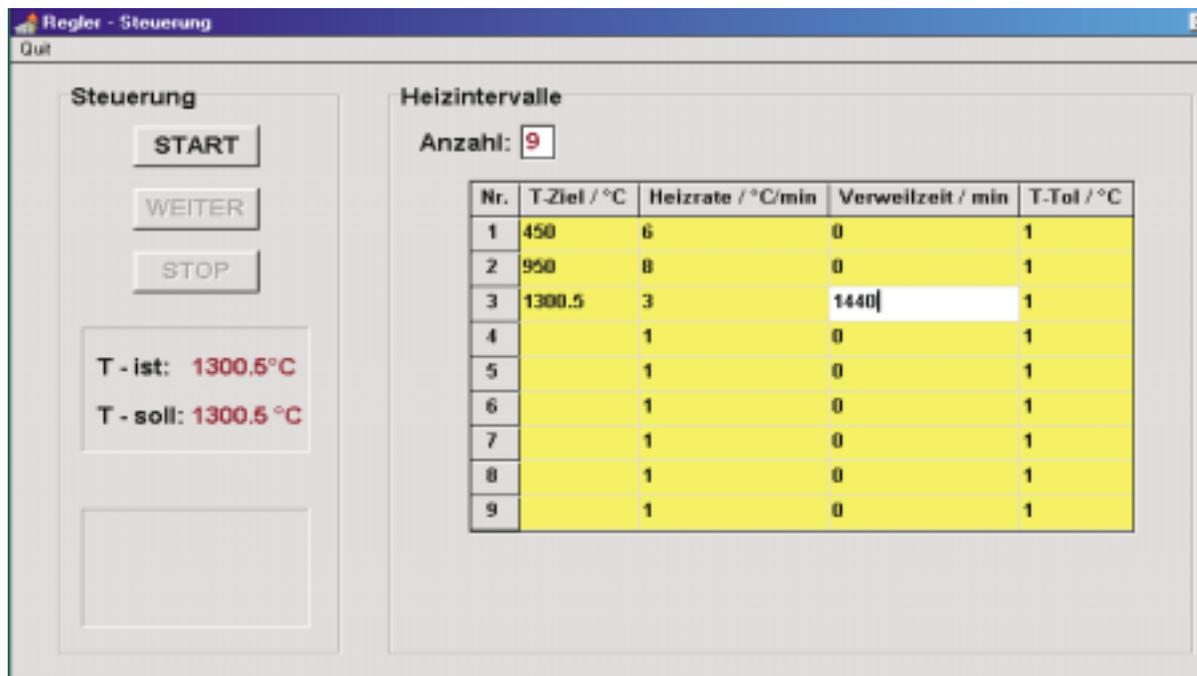


Abbildung 7.13 Programm STEUER zum Regeln des Hochtemperaturofens von MUT

7.7 Literaturverzeichnis

- [1] W. QUAPP, M. HIRSCH, G. CH. MELLAU, S. KLEE, M. WINNEWISSER UND A. MAKI, **Climbing the Bending Vibrational Ladder in D¹³C¹⁵N by Hot Gas Emission Spectroscopy**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 284–298 (1999).
- [2] **Kanthal Super Electric Heating Handbook**, Schweden, DB Tryck AB, Örebro, 1994.
- [3] MUT, *Abdruck mit freundlicher Genehmigung: MUT, Wildenbruchstraße 15, 07745 Jena, Deutschland, 1997.*
- [4] R. GEIGER, *private Mitteilung, 1997: Gero Hochtemperaturöfen GmbH, Monbachstraße 7, 75242 Neuhausen, Deutschland.*

Kapitel 8

FT-IR-EMISSIONSSPEKTROSKOPIE AN HBS UND HCP

In Kapitel 6 sind eigene Messergebnisse und in der Literatur beschriebene Arbeiten des Rotationsschwingungsspektrums von HBS dargestellt. Trotz erheblichen Aufwandes mittels FT-IR-Absorptions- und Diodenlaserspektroskopie, konnte die Knickschwingungsbande ν_2 von HBS bisher nicht beobachtet werden! Die in Kapitel 6 beschriebene Hochtemperaturmeßzelle aus Aluminiumoxid, die für die FT-IR-Absorptionsmessungen benutzt wurde, konnte in Verbindung mit einem Hochtemperaturofen auch für Emissionsmessungen eingesetzt werden. Der schematische Aufbau der Meßzelle ist in Abbildung 6.10, Kapitel 6.2 gegeben. Der komplette Aufbau des Emissionsexperimentes (ohne das Bruker IFS 120 HR Spektrometer) ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Der benutzte Hochtemperaturofen ist ausführlich im Kapitel 7 beschrieben.

Das Emissionsexperiment am Giessener Bruker IFS 120 HR FT-IR-Spektrometer wurde von G. Ch. Mellau entworfen und von ihm zuerst für FT-IR-Messungen von $D^{13}C^{15}N$ verwendet. Das Experiment selbst und die spektroskopischen Ergebnisse sind in der Publikation von QUAPP *et al.* [1] veröffentlicht. Für die Emissionsexperimente der vorliegenden Arbeit wurde ein Hochtemperaturofen und verschiedene Meßzellen aus Quarzglas und Aluminiumoxid benutzt.

8.1 FT-IR-Emissionsspektroskopie an HBS

Zu Beginn der Experimente wurde versucht, ein Emissionsspektrum im Bereich der Streckschwingungen ν_1 und ν_3 von HBS aufzunehmen. Da bereits optimierte Synthesebedingungen von HBS aus FT-IR-Messungen bekannt waren (siehe Kapitel 6), wurde mit H_2S -Drucken von 1 mbar und einer Temperatur der Meßzelle von 900 °C begonnen. Die Temperatur der Meßzelle, der Druck von H_2S und die Pumpleistung der Vakuumpumpen auf der Meßzelle, sind dabei entscheidend. Bei allen Experimenten wurde Bor (kristallin oder amorph) direkt in der Meßzelle vorgelegt, H_2S wurde über ein Nadelventil aus einem Reservoir (2 Liter Stahlbehälter mit H_2S -Flasche) eingeleitet und die Reaktionsprodukte aus dem Zerfall und der Reaktion mit Bor, wurden ständig wieder abgepumpt. Nur in einem Flußsystem besteht überhaupt die Chance Rotationsvibrationspektren des instabilen Moleküls HBS aufzunehmen. Bei den Absorptionsmessungen, wie in Kapitel 6 beschrieben, wurde extern in einer heißen Zelle aus Mineralquarzglas H_2S über heißes Bor geleitet, die gasförmigen Pyrolyseprodukte wurden dann durch die Meßzelle aus Glas (43 cm lang) gepumpt. Der neue Versuchsaufbau für die Emissionsmessungen ist in Abbildung 8.1 dargestellt. Die Ergebnisse der Emissionsmessungen von HBS waren allerdings sehr enttäuschend. Selbst für Übergänge, die in Absorption beobachtet wurden (siehe Kapitel 6.1.1), konnten keine Linien in Emission gemessen werden.

Deshalb ist es auch nicht verwunderlich, daß im Bereich der Knickschwingung keine positi-

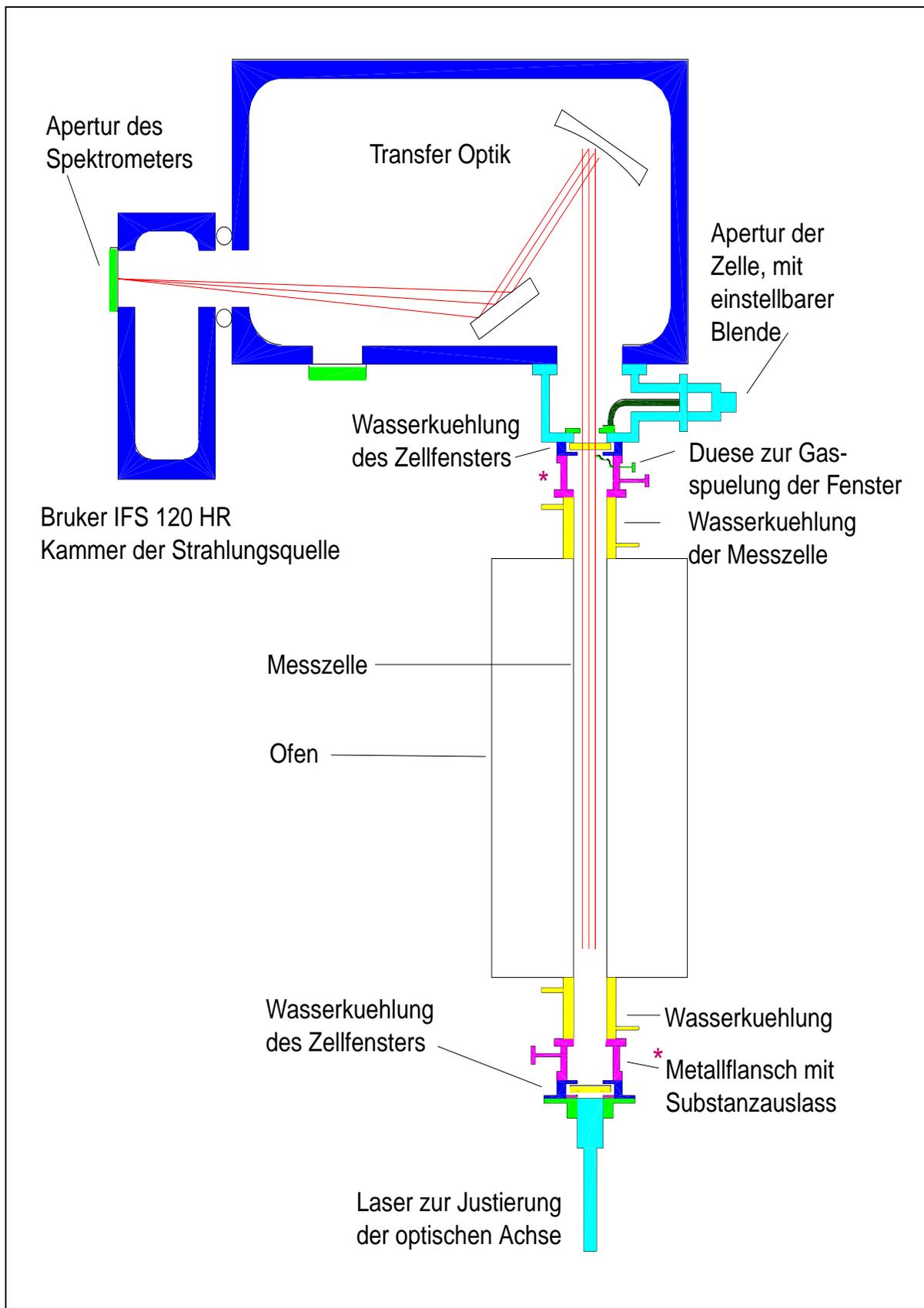


Abbildung 8.1 Schematischer Aufbau des Emissionsexperimentes mit dem Hochtemperaturofen, der Meßzelle und der Transferoptik zum FT-IR-Spektrometer Bruker IFS 120 HR. Dieses Experiment wurde von G. Ch. Mellau entworfen (siehe QUAPP *et al.* [1]). Die benutzte Meßzelle und die Metallflansche wurden im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit entwickelt. Zeichnung von S. Lember.

ven Ergebnisse erhalten wurden. Diese Versuche waren sehr aufwendig und unangenehm, da die gesamte Messapparatur, die mit H_2S in Kontakt kam, nach jedem Experiment gereinigt werden mußte. Alle Bauteile der Apparatur waren mit einer weiß-gelblichen, pulverigen Substanz aus Bor-Polysulfanen überzogen, die an Luft langsam hydrolysiert und damit H_2S und Polysulfane freisetzt. Das teilweise Einatmen dieser Substanzen ließ sich beim Auseinanderbauen der Messapparatur nicht vermeiden! Aufgrund einer verbesserten Spülung der Zellenfenster durch Stickstoff, lagerten sich relativ wenig Bor-Polysulfane auf den Zellenfenstern ab. Dabei wurde gasförmiger Stickstoff durch eine Düse, die parallel zu den Zellenfenstern angeordnet war, eingelassen.

Die genaue Beschreibung der Metallflansche, die die Meßzelle über die optischen Fenster mit dem Spektrometer verbinden, ist in Kapitel 6.2 und in Abbildung 8.1 gegeben. Bei den Absorptionsexperimenten am Diodenlaserspektrometer lagerten sich noch mehr Bor-Polysulfane auf den Fenstern ab (siehe Abbildung 6.14). Trotz der verbesserten Fensterspülung, mußten diese nach jedem Versuch mit Aceton gereinigt werden, welches einiges Geschick erforderte, um die Fenster aus KBr nicht zu beschädigen.

Das Anlegen eines Vakuums an die Meßzelle war sehr schwierig und es gelang jeweils nur nach mehreren Anläufen die Apparatur dicht zu bekommen. Aufgrund der Länge der Meßzelle von etwa einem Meter, führten kleine Verrückkungen der Zelle aus der optischen Achse heraus dazu, daß Luft eingesaugt wurde. Das war ärgerlich, da die Zelle an ihren Flanschen kaum dicht wurde. Gleichzeitig bestand die Gefahr, daß sich das im Aluminiumoxidrohr liegende Bor überall verteilte, die Zellenfenster belegte und alle gefetteten Übergangsteile verunreinigte. Wie in Abbildung 8.1 gezeigt, ist die Meßzelle durch ein System von Vakuumverbindungen von der Zelle auf einen O-Ring gedichteten Metallflansch mit den optischen Fenstern verbunden. Somit kann der gesamte Strahlengang des Emissionsexperimentes und des FT-IR-Spektrometers evakuiert werden. Dieses Prinzip wurde im übrigen für alle FT-IR-Messungen der vorliegenden Arbeit angewendet. Nur bei den Absorptionsexperimenten am Diodenlaserspektrometer wurde der Laser-Meßstrahl außerhalb der Meßzelle durch nicht evakuierte Bereiche (Luft) geleitet.

Nach erfolgreichem Anlegen eines Vakuums wurde der Ofen langsam hochgeheizt. Bei Erreichen der jeweiligen Meßtemperatur wurde H_2S eingeleitet. Alle möglichen Parameter, Druck von H_2S (0 - 2 mbar), Pumpleistung (Reduzierventil) und die Menge des eingesetzten Bors, wurden variiert. Bei einem Druck größer 1 mbar waren schnell alle Reduzierventile der Anlage, wie auch die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle, mit Schwefel belegt und teilweise verstopft. Bei einer mehr als 1000 °C heißen Zelle konnte ebenfalls kein Rotationsschwingungs-Emissionssignal von HBS beobachtet werden. Temperaturen größer 1000 °C führen an der Boroberfläche zu einer sehr schnellen Zersetzung von H_2S zu Wasserstoff und Schwefel. Es wurde auch versucht, das in der Zelle vorgelegte Bor mit HCl (gasförmig) zu aktivieren, welches aber ebenfalls nicht zu den gewünschten HBS-Spektren führte. Nach einigen Wochen und etwa 20 Einzelexperimenten (20 mal Aufbauen, Abbauen und Reinigen der Messapparatur) wurde das Experiment ohne positives Ergebnis beendet. Da noch ein paar Meßtage am IFS 120 Bruker HR-Spektrometer zur Verfügung standen, wurde versucht, FT-IR-Emissionsspektren von HCP aufzunehmen, welches im nächsten Kapitel beschrieben ist.

8.2 FT-IR-Emissionsspektroskopie an HCP

Für diese Messungen wurde zu Beginn eine Meßzelle aus Mineralquarzglas benutzt, die auch hier gleichzeitig als Reaktionsrohr (Pyrolyse von CH_3PCl_2) eingesetzt wurde. Wie im Kapitel zuvor beschrieben, wurde Schwefelwasserstoff durch die Meßzelle gepumpt. Um HCP zu erzeugen, wurde der Vorläufer CH_3PCl_2 mit ca. 1 mbar Gesamtdruck, durch die Meßzelle gepumpt. Schon nach kurzer Zeit konnte ein schwaches Emissionsspektrum aus dem spektralen Bereich der ν_2

beobachtet werden. Das Übersichtsspektrum ist in Abbildung 8.2 dargestellt. Um bessere FT-IR-Spektren aufnehmen zu können, wurden die Meßbedingungen variiert. Die besten Ergebnisse wurden aber, wie schon in meiner Diplomarbeit [2] gezeigt, bei 900 °C erzielt (zur Synthese von HCP siehe auch Kapitel 3.1). Weiteren Daten zu den Meßbedingungen sind in Tabelle 8.1 zusammengestellt.

Bei Erhöhung des Vorläufer-Drucks von HCP und/oder bei einer Temperaturerhöhung, konnte keine Intensitätssteigerung der beobachteten Linien beobachtet werden. Dies führte zu Ablagerungen von Reaktionsprodukten auf den Zellenfenstern, sodaß kein Emissionssignal mehr detektiert werden konnte. Nach den Experimenten in einer Glasmeßzelle wurde auch eine Meßzelle aus Aluminiumoxid eingesetzt wodurch die erzielte Intensität der FT-IR-Emissionsspektren leicht gesteigert werden konnte.

Überraschend war eigentlich eine höhere Intensität der Spektren, die mit einer Zelle aus Aluminiumoxid aufgenommen wurden. Bei den Emissionsexperimenten zu $D^{13}CN$ von E. MÖLLMANN [3] zeigte sich, daß die im Rahmen der vorliegenden Doktorarbeit gebaute Meßzelle mit einem Aluminiumoxidrohr schlechter geeignet war, als die zuvor von QUAPP *et al.* [1] benutzte Quarzglaszelle. Da bei Temperaturen von 1400 °C und höher gearbeitet werden sollte, schied eine konventionelle Mineralquarzglaszelle aus. Quarzglas kann nur kurzzeitig bis 1300 °C eingesetzt werden. Die gesteigerte Intensität der HCP-Spektren läßt sich bei Verwendung eines Reaktionsrohres aus Aluminiumoxid, durch eine größere reaktive Oberfläche gegenüber einer Glasoberfläche erklären. Bei der Reaktion in der heißen Meßzelle zerfällt CH_3PCl_2 in HCl und HCP. Die Zersetzung findet zu einem großen Teil an der Oberfläche des Aluminiumoxids statt. Eine Messung über einen längeren Zeitraum gelingt natürlich nur in einem Flußsystem, da HCP bei 900 °C ständig wieder zerfällt. Es muß kontinuierlich frischer Vorläufer durch die Zelle gepumpt und dabei pyrolysiert werden. Im Falle der Emissionsmessungen von $D^{13}CN$ sollte keine chemische Reaktion in der Meßzelle ausgelöst werden. $D^{13}CN$ sollte nur auf der hohen Temperatur gehalten werden, um die Emission von Rotationsvibrationsübergängen zu detektieren. Dabei muß der thermische Zerfall von $D^{13}CN$ oder allgemein von HCN an der Innenseite der Meßzelle so gering wie möglich gehalten werden. Quarzglas ist diesbezüglich viel besser geeignet als Aluminiumoxid, ist aber aufgrund der Temperaturbeständigkeit nicht mehr bei Temperaturen über 1300 °C einsetzbar.

8.2.1 Beschreibung von Q-Zweigen des FT-IR Emissionsspektrum von HCP

Die in den folgenden Abbildungen gezeigten Ausschnitte aus dem FT-IR-Emissionsspektrum THCPES.1 sind in roter Farbe dargestellt. Das dem Spektrum zugrunde liegende Interferogramm wurde bei einer Temperatur der Meßzelle von 900 °C aufgezeichnet.

Das in blau gekennzeichnete Bandensystem $(021)^{2e,f} \rightarrow (011)^{1e,f}$ in Abbildung 8.2 und 8.3 zeigt einen relativ starken Q-Zweig. Im Transmissionsspektrum ZTGHPES.1 konnten keine Linien dieses Q-Zweig-Bandensystems zugeordnet werden, da die Linien dort sehr schwach sind. Die hohe Temperatur von 900 °C in der Meßzelle führt dabei im Vergleich zu Spektren, die bei Raumtemperatur aufgenommen wurden, wie z.B. das IR-Transmissionsspektrum ZTGH-CPCS.1, zur Populierung von höher angeregten Zuständen. Auch die in Abbildung 8.2 in grün bezeichneten Zuordnungen der Banden $(050)^{5e,f} \rightarrow (040)^{4e,f}$ und $(060)^{6e,f} \rightarrow (050)^{5e,f}$, sind noch gut zu erkennen (siehe auch Abbildung 8.4). Die Werte der Bandenzentren der Q-Zweige sind in Abbildung 8.2 angegeben. Aus den Absorptionsspektren konnten Zuordnungen nur bis $\nu_2 = 4$ erfolgen, somit stellen die beiden Termwerte 692.95 und 698.18 cm^{-1} neue Information dar!

In Abbildung 8.3 sind die in der vorangehenden Abbildung 8.2 gezeigten Q-Zweige vergrößert dargestellt, um einige Details auch im Vergleich mit dem Transmissionsspektrum ZTGH-CPCS.1, zu diskutieren. Beginnend mit dem fundamentalen Q-Zweig der ν_2 von HCP kann am Zuord-

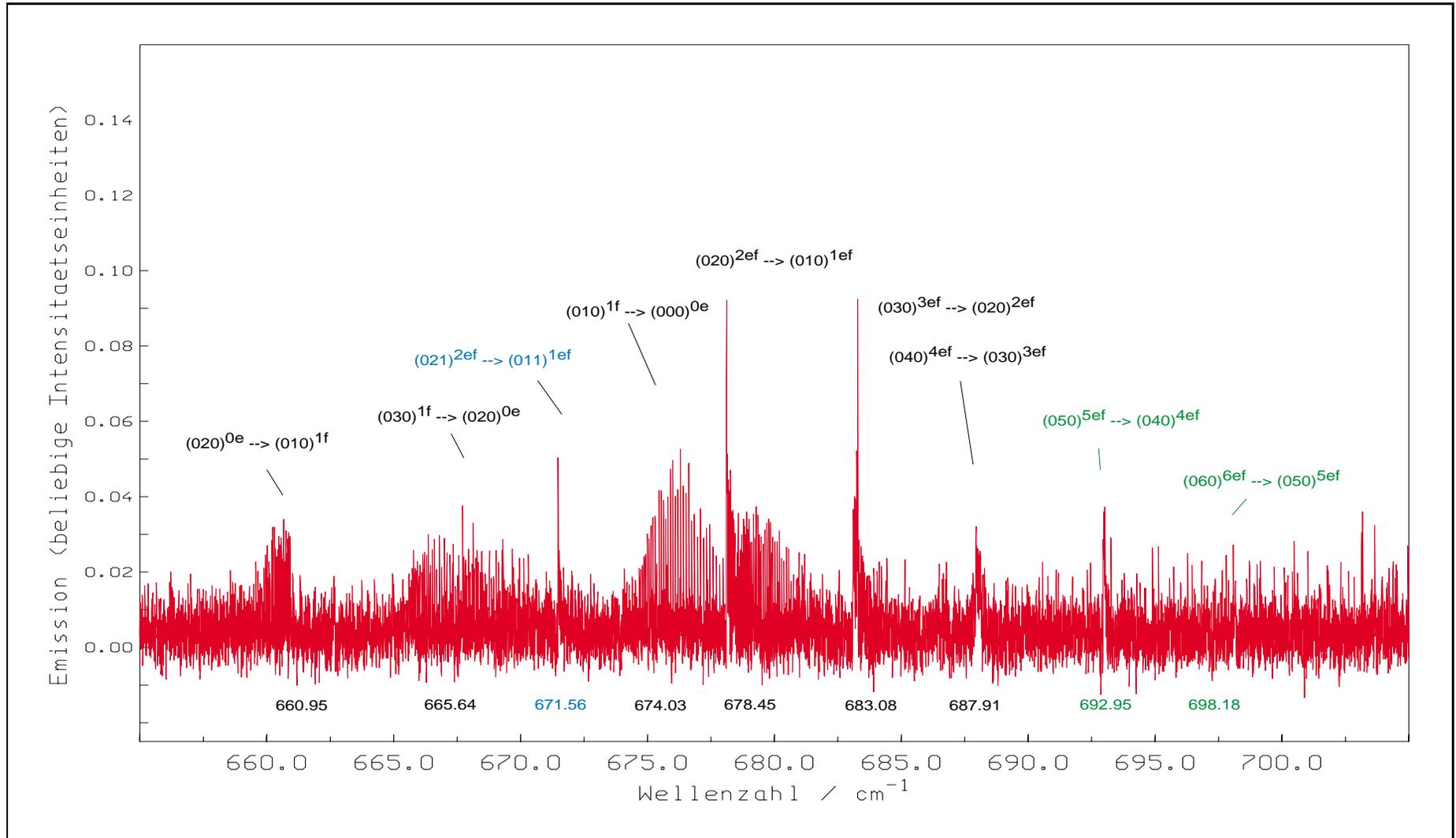


Abbildung 8.2 Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emission, mit Angabe der Zuordnungen und der Lage der Bandenzentren. Das in blau gekennzeichnete Bandensystem $(021)^{2e,f} \rightarrow (011)^{1e,f}$ zeigt im Vergleich zu den Transmissionsspektren einen relativ starken Q-Zweig. In grün sind Q-Zweige gekennzeichnet, die in den Transmissionsspektren der Absorptionsexperimente nicht zugeordnet werden konnten und somit neue Daten repräsentieren.

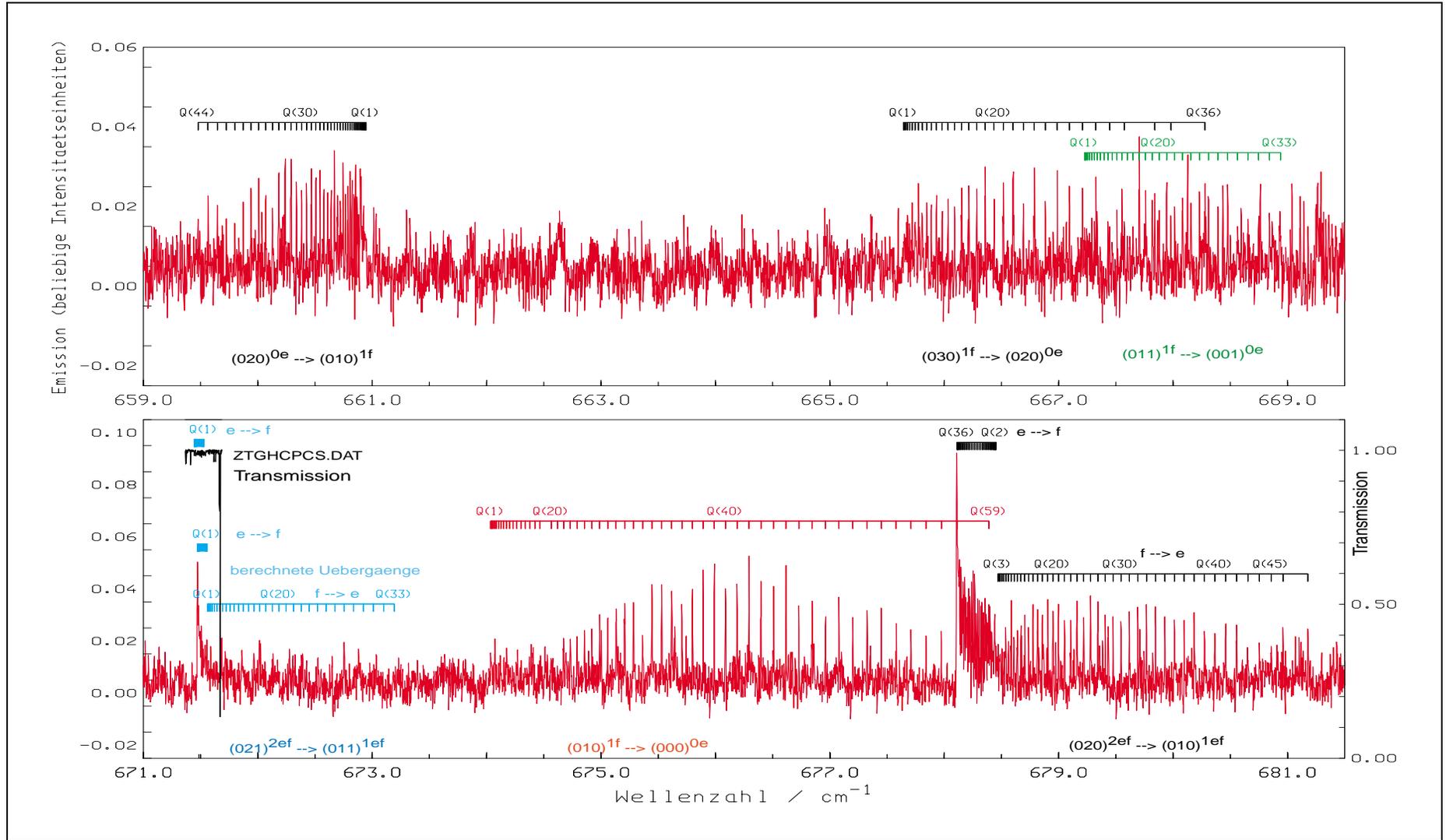


Abbildung 8.3 Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emissions- (rot) und Transmissionsdarstellung (schwarz). Zur Beschreibung der einzelnen Q-Zweige der Emission sind die aus den Transmissionspektren erhaltenen Zuordnungen dargestellt.

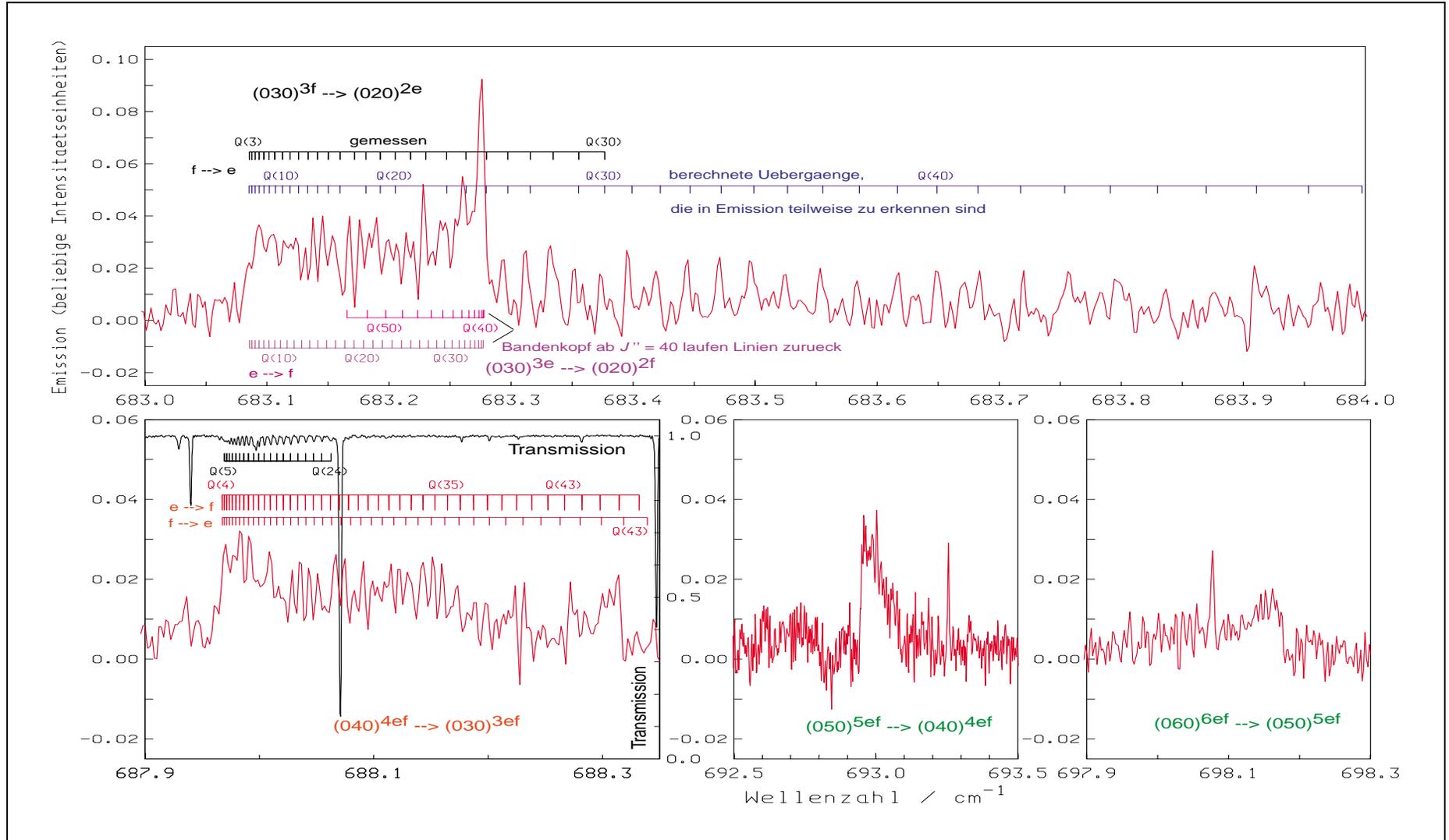


Abbildung 8.4 Übersicht von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emissions- und Transmissionsdarstellung. Die Q-Zweig-Bandensysteme $(050) \rightarrow (040)$ und $(060) \rightarrow (050)$ (grün) sind für die Zuordnung von J -Quantenzahlen nicht ausreichend aufgelöst. Trotzdem konnten die Bandenzentren bestimmt werden.

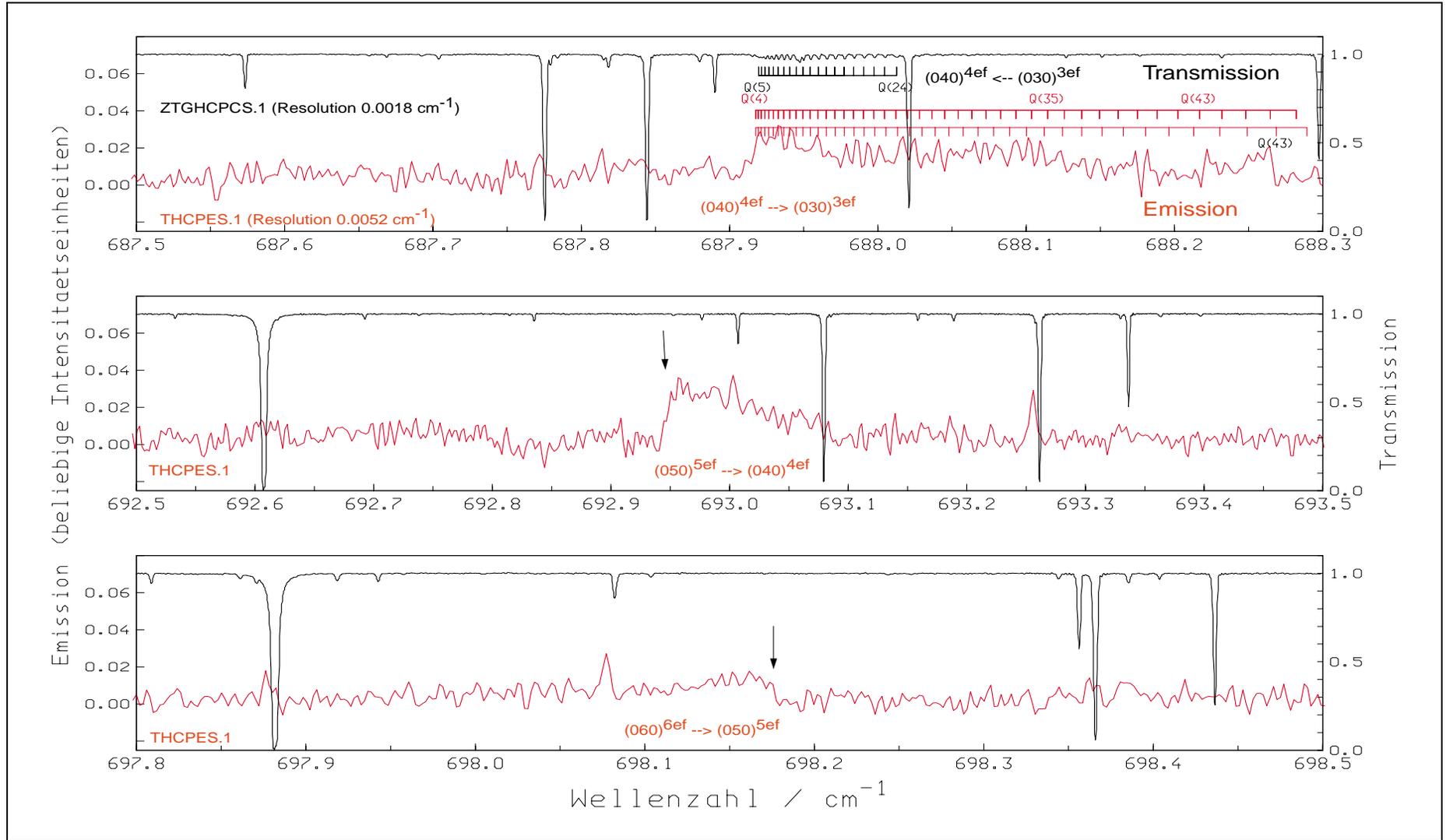


Abbildung 8.5 Vergleich von Q-Zweigen des ν_2 Bandensystems von HCP in Emissions- (rot) und Transmissionsdarstellung (schwarz). Die Bandenzentren der Q-Zweige, für die keine Zuordnung der J -Rotationsquantenzahlen vorgenommen werden konnten, sind mit Pfeilen markiert.

nungskamm bis $J'' = 53$ gezeigt werden, daß zu den meißten Zuordnungen im Emissionsspektrum Linien zu erkennen sind. Lediglich Übergänge im Bereich bis $J'' = 20$ sind im Emissionsspektrum kaum zu erkennen, weil die Linien im Rauschen liegen. Aufgrund der im Vergleich zur Messung bei Raumtemperatur (Transmissionsspektren) hohen Temperatur von 900 °C, sind vermehrt höhere Rotationsvibrationsniveaus und auch Übergänge zu höheren J -Quantenzahlen stärker populiert. Bis auf die berechneten Linienpositionen wurden alle in den Abbildungen dargestellten Zuordnungskämme aus den Linienlisten, die aus Absorptionmessungen erhalten wurden, erstellt. Sie werden hier benutzt, um Transmissions- und Emissionsspektren vergleichend zu diskutieren.

Das Emissionsspektrum bot gegenüber den Transmissionsspektren von HCP nur wenig neue Information (siehe z.B. Abbildung 8.2 und Abbildung 8.4). Die dort beschriebenen neuen Q-Zweige $(050)^{5e,f} \rightarrow (040)^{4e,f}$ und $(060)^{6e,f} \rightarrow (050)^{5e,f}$, sind aber so schlecht aufgelöst, daß die J -Zuordnung nicht möglich ist.

Die in Abbildung 8.3 blau dargestellten Übergänge der Q-Zweige $(021)^{2e} \rightarrow (011)^{1f}$ und $(021)^{2f} \rightarrow (011)^{1e}$ konnten berechnet werden, weil P- und R-Linien zugeordnet wurden. Zu sehen sind ein ganz schmaler Q-Zweig, $(021)^{2e} \rightarrow (011)^{1f}$ und ein relativ breiter Q-Zweig, $(021)^{2f} \rightarrow (011)^{1e}$. Der schmale Q-Zweig läuft von links nach rechts zu höheren J -Quantenzahlen und kehrt seinen Laufrichtung dann wieder in positive Richtung um, besitzt also einen Bandenkopf. Der Bandenkopf ist an der sehr starken Linie zu erkennen, die im Wendepunkt, im linken Teil, liegt. Zum Vergleich ist auch der entsprechende, sehr schwache Q-Zweig, des Transmissionsspektrums ZTGHPCPS.1 in schwarz abgebildet. Man kann vermuten, daß es sich um einen Q-Zweig mit rechteckiger Form handelt. In dem Transmissionsspektrum war aber nicht erkennbar, ob das Bandenzentrum an der rechten oder linken Begrenzung des Q-Zweiges liegt. Das Emissionsspektrum gibt darauf durch die prominente Linie des Bandenkopfes eine Antwort. Die Linien des Q-Zweiges laufen von links nach rechts zu höheren J -Rotationsquantenzahlen und kehren im Bandenkopf (links) ihre Laufrichtung um. Gleiches Verhalten ist am Bandensystem $(020)^{2e,f} \rightarrow (010)^{1e,f}$ zu beobachten. Die $e \rightarrow f$ Subbande besitzt auch im linken Teil einen Bandenkopf.

Im oberen Bild von Abbildung 8.3 sind zwei weitere Q-Zweige abgebildet, die Zuordnungen stammen alle aus den Transmissionsspektren. Der in grün dargestellte Zuordnungskamm des Q-Zweiges $(011)^{1f} \rightarrow (001)^{0e}$ wurde nur eingezeichnet, um zu zeigen, daß Ergebnisse aus den Transmissionsspektren nicht immer im Emissionsspektrum nachvollzogen werden können. Prinzipiell ist festzustellen, daß das Emissionsspektrum nur Q-Zweig-Übergänge in ausreichender Intensität aufweist und P/R-Linien nicht zu erkennen sind.

Im oberen Bild von Abbildung 8.4 ist ein Bandenkopf des Q-Zweiges $(030)^{3e} \rightarrow (020)^{2f}$ zu erkennen. Dort ist ebenfalls die J -Zuordnung gezeigt, sie läuft ab $J'' = 40$ wieder in negative Richtung (es sind zwei violette Kämmen abgebildet). Im Wendepunkt ist ebenfalls eine prominente Linie zu erkennen. Dadurch ist sofort erkennbar, daß der Bandenursprung dem Wendepunkt gegenüber liegt, die J -Quantenzahl steigt also, wie im Zuordnungskamm gezeigt, von links nach rechts an. Prinzipiell ist die Zuordnung eines Q-Zweiges mit rechteckiger Form (ohne prominente Linie) dann sehr schwierig, wenn keine entsprechenden P/R-Übergänge vorliegen. In einem solchen Fall kann man nicht sagen, ob der Bandenursprung rechts oder links liegt. Dieses Problem lag für den Q-Zweig der Bande $(021)^{2e} \leftarrow (011)^{1f}$ vor. Wie in Abbildung 8.3 aus dem Transmissionsspektrum ZTGHPCPS.1 (schwarz) zu sehen, ist eine rechteckige Form des Q-Zweiges zu erkennen. Aus dem Q-Zweig alleine konnte keine schlüssige Zuordnung erfolgen. Die Lösung wurde letztendlich erst durch eine neue FT-IR-Messung erhalten. Zur Auswertung der Fermi-Resonanz der Triade $(040)/(021)/(002)$ wurden Übergänge zum Energieniveau $(021)^{0e}$ gesucht. Entsprechende Übergänge wurden dann vom Grundzustand aus gemessen (siehe Abbildung 4.4). Erst aus dieser Information konnten Übergänge der Banden $(021)^{2e} \leftarrow (011)^{1f}$ und $(021)^{2f} \leftarrow (011)^{1e}$

Tabelle 8.1 Experimentelle Bedingungen der FT-IR-Messungen von HCP in Emission

Meßbedingungen	Spektralbereich 400 – 1000 cm ⁻¹
Gesamtdruck ^a /mbar	1.0
Länge der Meßzelle /cm	100
Lichtquelle	heiße Zelle
Optische Filter / cm ⁻¹	400–1 000
Apertur Ø /mm	3.15
Strahlungsteiler	3.5 µ-Mylar
Detektor, T/K	Ge:Cu (4.2 K)
Auflösung ^b / cm ⁻¹	0.0052
Dopplerlinienbreite / cm ⁻¹	0.0025
Scans pro Block	1
Summe der addierten Scans	20
Temperatur der Emissionszelle / K	1173
Dateiname	THCPES.1

^a Vorläufer CH₃PCl₂, HCP und HCl.

^b 1/Maximum Optical Path Difference.

Das komplette Übersichtsspektrum ist im Anhang F abgebildet.

berechnet werden, die dann im IR-Spektrum auch zugeordnet werden konnten. Hätte parallel zu den Absorptionsmessungen auch die Emissionsmessung vorgelegen, hätte man gewußt, daß das Bandenzentrum auf der rechten Seite des Q-Zweiges bei 671.5 cm⁻¹ liegt. Dadurch wären die anfänglichen Zuordnungsversuche vereinfacht worden.

In schwarz sind wieder die aus dem Transmissionsspektrum zugeordneten Übergänge bis $J'' = 30$ des anderen Q-Zweiges (030)^{3f} → (020)^{2e}, in der Form eines Zuordnungskamms, dargestellt. Dieser Q-Zweig besitzt im dargestellten Spektrenausschnitt keinen Wendepunkt. Um dies zu beweisen wurden mit den effektiven Konstanten des globalen Fits von H¹²CP Übergänge bis $J'' = 49$ berechnet. Wie erwähnt, konnten nur Übergänge bis $J'' = 30$ aus dem Transmissionsspektrum zugeordnet werden. Vergleicht man aber die berechneten Linienpositionen für $J'' > 30$, fällt auf, das man bei den berechneten Linienpositionen zumindest teilweise Linien im Emissionsspektrum erkennen kann.

Das untere Bild auf der linken Seite in Abbildung 8.4 zeigt in einer Gegenüberstellung den Q-Zweig der Bande (040)^{4e} → (030)^{3f} aus dem Emissions- (rot) und dem Transmissionsspektrum (schwarz). Eine größere Abbildung diese Q-Zweiges befindet sich in Abbildung 4.6, Bild G. Das Emissionsspektrum läßt vermuten, daß bei höherer Auflösung Übergänge bis $J'' = 40$ verfolgt werden können. Die in Abbildung 8.4 in rot dargestellten Zuordnungskämme ergeben sich aus berechneten Linienpositionen. Dabei sind die beiden möglichen Q-Zweige überlappt. Wie schon in Kapitel 4.3.3 aufgrund der verbreiterten Linie bei $J'' = 24$, vermutet ist die *l*-Typ-Aufspaltung erst etwa ab diesem *J*-Wert zu detektieren, was auch an den berechneten Linienpositionen der Bande (Zuordnungskämme) abgelesen werden kann. Die unteren beiden Spektrenausschnitte auf der rechten Seite in Abbildung 8.4 zeigen Vergrößerungen der bereits erwähnten, gegenüber den Transmissionsspektren von HCP, neuen Q-Zweig-Banden. Die Auflösung ist aber für die *J*-Zuordnung nicht ausreichend. In Abbildung 8.5 ist deutlich dargestellt, daß es sich um neue Information handelt. Die betreffenden Banden (050)^{5e,f} → (040)^{4e,f} und (060)^{6e,f} → (050)^{5e,f} sind in den Transmissionsspektren (schwarz), die den Emissionsspektren (rot) gegenübergestellt sind, nicht vorhanden. Lediglich im oberen Bild von Abbildung 8.5 ist der schwache Q-Zweig (040)^{4e} → (030)^{3f} im Transmissionsspektrum zu erkennen und wurde zugeordnet.

Die Zuordnung der neuen Q-Zweig-Übergänge war nicht möglich, da die erzielte Auflösung von 0.0052 cm⁻¹ nicht ausreicht, die Q-Zweige aufzulösen. Eine höhere Auflösung als 0.0052 cm⁻¹ konnte nicht gewählt werden. Dazu hätte am FT-IR-Spektrometer eine Apertur < 3.15

mm eingestellt werden müssen. Mit einer kleineren Apertur konnte aber kein Emissionssignal mehr detektiert werden. Aus diesem Grund wurden auch nur 20 Scans aufgenommen. Der experimentelle Aufwand der Emissionsmessungen mit einem Hochtemperaturofen, verschiedener Kühlkreisläufe (um die Enden der Meßzelle und die optischen KBr-Zellfenster zu kühlen) und einem Flußsystems mit einer toxischen Phosphorhalogenverbindung, kann über einen längeren Zeitraum nur von einem Team bewältigt werden. Zusätzlich muß auch das FT-IR-Spektrometer bedient werden.

8.3 Literaturverzeichnis

- [1] W. QUAPP, M. HIRSCH, G. CH. MELLAU, S. KLEE, M. WINNEWISSER UND A. MAKI, **Climbing the Bending Vibrational Ladder in $D^{13}C^{15}N$ by Hot Gas Emission Spectroscopy**, *J. Mol. Spectrosc.* **195**, 284–298 (1999).
- [2] M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1993.
- [3] E. MÖLLMANN, **Fourier-Transform-Emissionsspektroskopie des Blausäureisotopomers $D^{13}CN$** , *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Gießen, 1998.

Kapitel 9

ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die hochaufgelöste FT-IR-Spektroskopie benutzt, um Infrarotspektren der dreiatomigen Moleküle H^{12}CP , H^{13}CP , D^{12}CP , D^{13}CP und HBS aufzunehmen. Von HBS konnten dabei IR-Spektren von fünf Isotopomeren, von $\text{H}^{11}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{32}\text{S}$, $\text{H}^{10}\text{B}^{34}\text{S}$, $\text{H}^{11}\text{B}^{34}\text{S}$ und $\text{H}^{11}\text{B}^{33}\text{S}$ ausgewertet werden. Die Auswertung der IR-Spektren erfolgte mit Blick auf die Zuordnung der Rotations-Schwingungszustände, wodurch molekülspektroskopische Konstanten erhalten wurden. Die Bestimmung absoluter Intensitäten der einzelnen Übergänge war nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit, weil dazu exakte Partialdampfdrucke des beobachteten Moleküls benötigt werden. Die exakten Partialdampfdrucke sind aber aufgrund von Verunreinigungen, z. B. CO_2 , in den Proben nicht bekannt. Bei allen untersuchten Molekülen handelt es sich um instabile Verbindungen. Ihre Reindarstellung ist sehr aufwendig und war für die einzelnen Projekte nicht vorgesehen.

Bereits während meiner Diplomarbeit¹ wurde die Synthese von HCP ausgearbeitet und auf die Darstellung einer möglichst reinen HCP-Probe optimiert. Im Anschluß wurde das IR-Spektrum der Knickschwingung ν_2 von HCP gemessen. Die Auswertung beschränkte sich auf die Bestimmung von Reihenentwicklungskonstanten der einzelnen P/R- und Q-Zweig Banden. Die Auswertung bezüglich effektiver Konstanten nach dem Hamiltonoperator von YAMADA *et al.*² konnte dann im Rahmen meiner Doktorarbeit fortgesetzt werden. Die daraus und aus neuen Messungen im spektralen Bereich der beiden Streckerschwingungen ν_1 und ν_3 berechneten Molekülkonstanten, erlaubten zum ersten Mal die experimentelle Beschreibung der Fermi-Resonanz zwischen Rotations-Vibrationszuständen von HCP. Die Ergebnisse, insbesondere die Beschreibung von zwei Fermi-Resonanz-Diaden (020)/(001) und (030)/(011) sind in meiner Publikation JUNG *et al.* veröffentlicht. Durch die weitere Auswertung von HCP IR-Spektren konnte auch die Fermi-Resonanz-Triade (040)/(021)/(002) durch effektive Konstanten vollständig beschrieben werden. Wie schon in der Einleitung der vorliegenden Arbeit aufgezeigt, sind die in Giessen bestimmten Werte des Fermi-Resonanz-Elementes sehr hilfreich für die Zuordnung von hoch angeregten Knickschwingungszuständen bis $v_2 = 40$ und mehr, wie sie durch die SEP- (Stimulated Emission Pumping) Methode erhalten werden können.

Die bei der Darstellung und den FT-IR-Messungen von HCP gewonnene Erfahrung wurde gewinnbringend in die spektroskopische Bearbeitung von DCP eingebracht. Dabei wurde ein anderer Syntheseweg als noch für die Darstellung von HCP verfolgt. In der Folge wurden etwa 3000 Übergänge, mehr als bei HCP, zugeordnet. An die Meßdaten wurden danach Molekülparameter des Hamiltonparameters nach YAMADA *et al.*², durch die Methode der kleinsten Fehlerquadrate, angepaßt. Durch diese Betrachtung konnte ebenfalls zum ersten Mal die

¹M. JUNG, **Die Synthese von Methinophosphid (HCP) und das hochaufgelöste FT-IR-Spektrum**, *Diplomarbeit*, Justus-Liebig-Universität Giessen, 1993.

²K. M. T. YAMADA, F. W. BIRSS UND M. ALIEV, **Effective Hamiltonian for Polyatomic Linear Molecules**, *J. Mol. Spectrosc.* **112**, 347–356 (1985).

Fermi-Resonanz-Kopplung von verschiedenen Rotations-Vibrationsniveaus experimentell nachgewiesen werden. Die Fermi-Resonanzen unter den Zuständen (100)/(002), (110)/(012) und (200)/(004)/(102) für $D^{12}CP$ wurden vollständig beschrieben. Für die Zustände (120)/(022) und die Fermi-Resonanz-Triade (210)/(112)/(014) wurde die Fermi-Resonanz-Wechselwirkung der Rotations-Vibrationsniveaus simuliert, da keine Übergänge zu den Energieniveaus (022) und (014) gemessen werden konnten. Im Rahmen der Simulation mußten die beiden zugehörigen Termwerte abgeschätzt werden.

Das dreiatomige Molekül HBS erweckte unser Interesse, da bisher noch keine spektroskopischen Ergebnisse bezüglich des Termwertes der Knickschwingung ν_2 vorliegen. Die in der Literatur beschriebenen IR-Spektren von HBS wurden aus den Arbeitsgruppen um MAKI³ und MILLS⁴ vorgelegt. Das IR-Spektrum der Knickschwingung ν_2 konnte noch nicht gemessen werden, da Übergänge im Bandensystem $(010)^{1e,f} \leftarrow (000)^{0e}$ sehr schwach sind. Auch die Giessener FT-IR-Messungen konnten trotz verschiedener Experimente (Diodenlaserspektroskopie, FT-IR-Spektroskopie in Absorption und Emission) keine Übergänge detektieren. Allerdings wurden eine Reihe von noch nicht publizierten Banden gemessen. Dies ergab zusätzliche Reihenentwicklungs- und effektive Konstanten, die in der vorliegenden Arbeit mitgeteilt werden.

Während der Messungen zu HBS wurde zufällig das Rotations-Schwingungs FT-IR-Spektrum von $HBCl_2$ aufgezeichnet. Im einzelnen wurden die folgenden Banden gemessen: die ν_1 (BH-Streckschwingung), die ν_5 ($HBCl$ -Knickschwingung) und die ν_6 (BCl_2 -antisymmetrische Streck-schwingung). In der Literatur gibt es bisher nur eine Analyse der Rotationsstruktur der ν_1 . Die Auflösung des IR-Spektrums von LYNDs und BASS⁵ ist aber so schlecht, daß die einzelnen Q-Zweige nicht aufgelöst sind. Das gleiche IR-Spektrum von $HBCl_2$ wurde auch zufällig von der Gruppe um P. Bernath (University of Waterloo, Ontario, Kanada) gemessen und 1998 auf dem Spektroskopiekongress in Columbus, Ohio, USA, vorgestellt. Nach einer persönlichen Mitteilung von Prof. Bernath wird es aber von ihm keine Publikation in einer wissenschaftlichen Zeitschrift zum IR-Spektrum von $HBCl_2$ geben. Eine Auswertung des in Giessen gemessenen IR-Spektrums ist daher möglich.

Das Kapitel zur Emissionsspektroskopie ist zwar relativ kurz, jedoch wurde viel Arbeit in die Vorbereitung und Durchführung der Experimente investiert. Die Ergebnisse bezüglich der FT-IR-Messungen von HBS waren sehr enttäuschend, da keine Übergänge gemessen werden konnten. Das eigentliche Ziel der Emissionsmessungen war die bisher noch nicht beobachtete Knickschwingung ν_2 von HBS. Im Anschluß an die Messungen von HBS wurde noch ein FT-IR-Emissionsspektrum von HCP gemessen, welches ausführlich besprochen ist.

³R. L. SAMS AND A. G. MAKI, **High Resolution Infrared Measurements of ν_1 and Force-Field Calculations for Thioborine (HBS)**, *J. Molec. Spectrosc.* **26**, 107–115 (1975).

⁴P. TURNER UND I. M. MILLS, **The Infrared Spectrum, Equilibrium Structure and Harmonic and Anharmonic Force Field of Thioborine, HBS**, *Mol. Physics* **46**, 161–170 (1982).

⁵L. LYNDs UND C. D. BASS, **Infrared Spectrum of ν_2 of Dichloroborane and Dichlorborane-d**, *J. Chem. Phys.* **40**, 1590–1593 (1964).

