

**Über die Absorption von flüssigem H<sub>2</sub>O  
und D<sub>2</sub>O im ultraroten Spektralgebiet  
zwischen 5  $\mu$  und 27  $\mu$**

**Inaugural-Dissertation**

zur

**Erlangung der Doktorwürde**

einer

**Hohen Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Friedrich-Schiller-Universität zu Jena**

vorgelegt von

**Monica Sohm**

aus Jena

Gedruckt mit Genehmigung der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Friedrich-Schiller-Universität Jena

Berichterstatter: Prof. Dr. G. Hettner

Mitberichterstatter: Prof. Dr. H. Kulenkampff

Jena, den 13. März 1940

Prof. Dr. Schefffer  
dz. Dekan

Sonderabdruck aus „Zeitschrift für Physik“, Band 116, Heft 1/2

Springer-Verlag Berlin Heidelberg GmbH

ISBN 978-3-662-28111-6 ISBN 978-3-662-29619-6 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-29619-6

Es wurde das Absorptionsspektrum von flüssigem  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  an Schichten von einigen  $\mu$  Dicke vom Gebiete der innermolekularen Eigenschwingungen aus nach langen Wellen bis  $27 \mu$  aufgenommen. Es ergab sich ein Gebiet nahezu äquidistanter Absorptionslinien, das bei  $14 \mu$  ( $\text{H}_2\text{O}$ ) bzw. bei  $19 \mu$  ( $\text{D}_2\text{O}$ ) einsetzt. Die Ergebnisse werden diskutiert.

Das ultrarote Absorptionsspektrum von flüssigem Wasser ist in verschiedener Hinsicht von Bedeutung. In erster Linie kann es Aufschluß über das noch wenig bekannte Gebiet des molekularen und zwischenmolekularen Aufbaus von polaren Flüssigkeiten geben, wobei besonders der Vergleich mit dem Spektrum des Wasserdampfes und, soweit bekannt, mit dem des Eises von Wert ist. Hierzu gehört auch die Prüfung und Erweiterung der Debyeschen Dipoltheorie über die kurzen elektrischen Wellen hinaus bis in das ultrarote Spektralgebiet.

Während das ultrarote Absorptionsspektrum des Wasserdampfes ziemlich vollständig experimentell erforscht und genau analysiert ist, weist das Spektrum des flüssigen Wassers noch einige größere Lücken auf. Die Möglichkeit, Absorptionsmessungen auszuführen, scheiterte in gewissen Spektralgebieten an der Schwierigkeit der Herstellung hinreichend dünner Schichten, die infolge der starken Absorption erforderlich sind, oder an der geringen zur Verfügung stehenden Strahlungsenergie. Der kurzweiligste Teil des ultraroten Spektrums, etwa bis  $9 \mu$ , ist schon mehrfach untersucht worden<sup>1)</sup>, auch für schweres Wasser liegen in diesem Gebiet einige Messungen vor<sup>2)</sup>. Die Absorptionsmaxima werden hier durch die innermolekularen Eigenschwingungen des Wassermoleküls bedingt. Jenseits von  $9 \mu$  nach langen Wellen folgt ein Gebiet sehr starker Absorption, in dem es fast gänzlich an Meßergebnissen fehlt. Die einzigen Absorptionsmessungen bis  $18 \mu$  führten bisher Rubens und Ladenburg<sup>3)</sup> aus. Sie durchstrahlten dünne Seifenlamellen; die Schichtdicke dieser „Wasserhäute“ betrug

---

<sup>1)</sup> E. Aschkinass, Wied. Ann. **55**, 401, 1895; Th. Dreisch, ZS. f. Phys. **30**, 200, 1924; J. R. Collins, Phys. Rev. **20**, 486, 1922; **26**, 771, 1925; J. W. Ellis, Journ. Opt. Soc. Amer. **8**, 1, 1924; E. Ganz, Ann. d. Phys. **28**, 445, 1937. — <sup>2)</sup> J. W. Ellis u. D. W. Sorge, Journ. Chem. Phys. **2**, 559, 1934; E. K. Plyler u. D. Williams, Journ. Chem. Phys. **4**, 157, 1936. — <sup>3)</sup> H. Rubens u. E. Ladenburg, Verh. d. D. Phys. Ges. **11**, 16, 1909.

ungefähr 3  $\mu$ . Es war ein Nachteil des Verfahrens, daß der Einfluß des Glyceringehalts der Seifenlösung die Ergebnisse der Messungen unsicher machte. Im langwelligen Teil des Ultrarot, zwischen 52  $\mu$  und 152  $\mu$ , gelang es Cartwright<sup>1)</sup>, einige Messungen an H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O nach der Reststrahlenmethode auszuführen. Es folgen dann noch einige Einzelmessungen bei 108  $\mu$  und 313  $\mu$  von Rubens<sup>2)</sup>.

Es ist häufig die Frage diskutiert worden, ob in flüssigem Wasser eine freie Rotation der Moleküle stattfindet wie beim Dampf, oder ob die Flüssigkeit in ihrem Aufbau mehr einem festen Kristall ähnelt, in dem die Moleküle um bestimmte Gleichgewichtslagen schwingen. Einige Verfasser vertreten die Ansicht, daß in der Flüssigkeit ein „zwischenmolekulares Feld“ besteht, in dem ein freies Rotieren verhindert wird. Die H<sub>2</sub>O-Moleküle bilden nach der Auffassung von Bernal<sup>3)</sup> und Fowler ein „quasikristallines Gerüst“. Der kristallähnliche Aufbau ist zeitlich langsam veränderlich gedacht, aber in jedem Augenblick sind kleine Teilgebiete der Flüssigkeit als kristallin anzusehen. Infolge der zwischenmolekularen Kräfte können die Moleküle als Ganze gegeneinander schwingen, und die entsprechenden Absorptionsbanden müßten wegen der geringen Stärke dieser Kräfte im langwelligen Ultrarot liegen.

Von Cartwright wurden tatsächlich Banden beobachtet, die im Zusammenhang mit solchen zwischenmolekularen Kräften zu stehen schienen. Er stellte, allerdings ohne nähere Angaben über seine Messungen zu machen, eine Bande „gehinderter Rotation“ bei 20  $\mu$  fest<sup>4)</sup>, die sich für schweres Wasser um das  $\sqrt{D/H}$ -fache nach langen Wellen verschob, ein Hinweis, daß es sich um eine Schwingung handeln müßte, an der hauptsächlich die H- bzw. die D-Massen beteiligt sind. Ellis<sup>5)</sup> versuchte einige Banden im kurzwelligen Ultrarot, die nur im Spektrum des flüssigen Wassers und nicht beim Dampf auftreten, als Kombinationsschwingungen zu deuten, nämlich durch Kombination der innermolekularen Schwingungen mit der Bande bei 20  $\mu$ . Auf diese Weise erklärt er das Vorhandensein des bekannten Absorptionsmaximums bei 4,7  $\mu$ , ferner einiger schwächerer Maxima bei 1,74, 1,79 und 2,52  $\mu$ <sup>6)</sup>. Im langwelligen Gebiet beobachtete Cartwright<sup>1)</sup> bei H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O eine weitere Absorptionsbande bei 60  $\mu$ , die gleichfalls durch zwischenmolekulare Kräfte bedingt sein soll.

<sup>1)</sup> C. H. Cartwright, Nature **135**, 872; **136**, 181, 1935; C. H. Cartwright u. J. Errera, Proc. Roy. Soc. London (A) **154**, 138, 1936. — <sup>2)</sup> H. Rubens, Verh. d. D. Phys. Ges. **17**, 317, 1915. — <sup>3)</sup> J. D. Bernal u. R. H. Fowler, Journ. Chem. Phys. **1**, 515, 1933. — <sup>4)</sup> C. H. Cartwright, Phys. Rev. **49**, 470, 1936. — <sup>5)</sup> J. W. Ellis, Phys. Rev. **38**, 693, 1931. — <sup>6)</sup> J. R. Collins, Phys. Rev. **55**, 470, 1939.

Demnach liegen bisher jenseits einer Wellenlänge von etwa  $9 \mu$  nur vereinzelte Ergebnisse vor, die teilweise noch als unsicher gelten müssen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war daher die Untersuchung der Absorption des leichten und schweren Wassers von etwa  $9 \mu$  ab nach längeren Wellen, hauptsächlich in der Gegend von  $20 \mu$ . Die Messungen konnten bis etwa  $27 \mu$  ausgeführt werden und wurden auch noch auf die starken Absorptionsbanden bei  $6 \mu$  bzw.  $8 \mu$  erstreckt. Die Absorptionsmessungen zwischen  $15 \mu$  und  $27 \mu$  führten zu einem Ergebnis, das nach früheren Untersuchungen überraschend ist, das sich aber bis jetzt nicht in eindeutiger Weise erklären läßt.

*Versuchsordnung.* Es wurde die übliche Ultrarotordnung für Absorptionsmessungen mit einem Prismenspektrometer verwandt (Fig. 1).

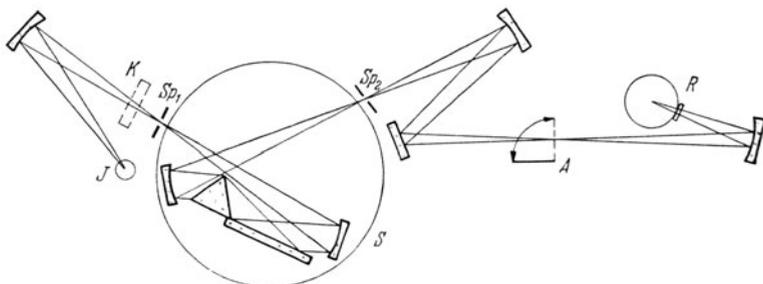


Fig. 1. Versuchsanordnung.

Als Strahlungsquelle ( $J$ ) diente eine Nernstlampe. Der Strom wurde der Akkumulatorenbatterie des hiesigen Elektrizitätswerkes entnommen und durch Eisenwasserstoffwiderstände stabilisiert. Das verwendete Spektrometer ( $S$ ) war ein Spiegelmonochromator der Firma Carl Zeiss-Jena. Es ist ein Einprismen-Spektrometer wie das viel verwendete Ultrarotspektrometer der Firma Schmidt & Haensch und besitzt eine Wadsworth-Einrichtung derselben Art; auch die Brennweiten und Durchmesser der Hohlspiegel sind ungefähr dieselben. Es wird der von Czerny und Plettig<sup>1)</sup> angegebene Strahlengang benutzt, der den Komafehler der Hohlspiegel zu vermeiden erlaubt. Die Präzision in der Herstellung und Justierung der Prismen, der Spiegel und der Spalte, und die auf die Lagerung des Prismensystems und seine Drehvorrichtung verwendete Sorgfalt erlauben es, das theoretische Auflösungsvermögen des Prismas zu erreichen und sichern die Reproduzierbarkeit der Welleneinstellung. Ein Versuch ergab, daß von der bekannten Rotationserschwingungsbande des HCl bei  $3,5 \mu$  mit einem Quarz-

<sup>1)</sup> M. Czerny u. V. Plettig, ZS. f. Phys. **63**, 590, 1930.

prisma neun scharfe Absorptionsmaxima auf der kurzwelligen Seite aufgelöst wurden. Hinter dem Spektrometer wurde ein Zwischenbild (*A*) erzeugt, hier konnte die zu untersuchende Absorptionsschicht in den Strahlengang geschwenkt werden. Die Intensitätsmessungen erfolgten mit einem Hettner'schen Radiometer (*R*). Das Instrument hatte bei einem Druck von 10<sup>-1</sup> mm Hg die größte Empfindlichkeit und eine volle Schwingungsdauer von 9 Sekunden. Eine KBr-Platte bildete das Verschlußfenster des Radiometers. Die Ausschläge wurden mit einem Fernrohr abgelesen; der Skalenabstand betrug 3 m.

Bei den kürzeren Wellen bis 15  $\mu$  konnte mit einem 60°-Steinsalzprisma gemessen werden. Zwischen 14  $\mu$  und 27  $\mu$  wurde ein 60°-Bromkaliumprisma verwendet, zu dessen Wellenlängeneichung die Dispersionsmessungen von Korth<sup>1)</sup> benutzt wurden. Um die Eichung zu prüfen, wurde mit beiden Prismen die Lage des CO<sub>2</sub>-Absorptionsmaximums bei 14,97  $\mu$  in Luft bestimmt, im kurzwelligen Teil des Steinsalzgebietes außerdem noch die Bandenmitte von H<sub>2</sub>O-Dampf bei 6,27  $\mu$ . Im langwelligen Bereich des untersuchten Spektralgebietes trat ziemlich intensive Streustrahlung auf. Durch ein Paraffinfilter [vgl. <sup>2)</sup>] von 0,7 mm Dicke, das am Austrittsspalt (*Sp*<sub>2</sub>) des Spektrometers angebracht war, konnte sie bis auf wenige Prozent abgeschwächt werden. Eine Flußspatklappe mit einem kompensierenden Gitter nach Czerny<sup>3)</sup> diente als Strahlenfalle (*K*) und beseitigte auch den letzten Anteil kurzwelliger Verunreinigung. Im Steinsalzgebiet brauchte die Strahlung nicht gefiltert zu werden. Die Flußspatklappe wurde hier durch einen Quarzschirm ersetzt.

*Herstellung der dünnen Wasserschichten.* Die Hauptschwierigkeit bestand in der Herstellung hinreichend dünner und homogener Wasserschichten. Das allgemein übliche Verfahren ist, einen Tropfen Flüssigkeit zwischen zwei plangeschliffenen Platten auszubreiten. Der Plattenabstand kann hierbei durch Zwischenlegen von Metallfolien der gewünschten Schichtdicke vorgegeben werden. Man hat auf diese Weise Schichten von etwa 10  $\mu$  hergestellt. Ganz<sup>4)</sup> erreichte sogar 5  $\mu$  dicke Wasserschichten in einer sehr gut geschliffenen Flußspatküvette. Im Spektralgebiet zwischen 9  $\mu$  und etwa 50  $\mu$  fehlte es bisher an geeigneten ultrarotdurchlässigen Stoffen. Wasserlösliche Salzkristalle, wie KBr oder KJ, schieden natürlich aus.

Es war zu erwarten, daß Thalliumchlorid in dem zu untersuchenden Spektralgebiet noch eine hinreichende Durchlässigkeit besitzt, da das Rest-

<sup>1)</sup> K. Korth, ZS. f. Phys. **84**, 677, 1933. — <sup>2)</sup> L. Kellner, ebenda **56**, 215, 1929. — <sup>3)</sup> M. Czerny, ebenda **16**, 321, 1923. — <sup>4)</sup> E. Ganz, Ann. d. Phys. **28**, 445, 1937.

strahlenmaximum bei sehr langen Wellen, in der Gegend von  $100 \mu$  liegt. Die Wasserlöslichkeit dieses Salzes bei Zimmertemperatur ist sehr gering ( $0,34 \text{ g}$  auf  $100 \text{ g H}_2\text{O}$ ). Die Messungen ergaben, daß die Durchlässigkeit zweier  $\text{TiCl}$ -Platten<sup>1)</sup> bis  $26 \mu$  vollständig ausreichte (Fig. 2). Um genügend dünne Wasserschichten zu erhalten, war es nötig, die Platten sehr fest aufeinander zu pressen. Bei starkem Zusammendrücken blieb die Flüssigkeitsschicht jedoch nicht mehr homogen. Es ist einzusehen, daß bei sehr kleinem Plattenabstand —  $1$  bis  $2 \mu$  — ganz geringe Unebenheiten der Oberfläche oder Verspannungen durch das Zusammendrücken großen Einfluß auf die Gleichmäßigkeit der Schicht haben.

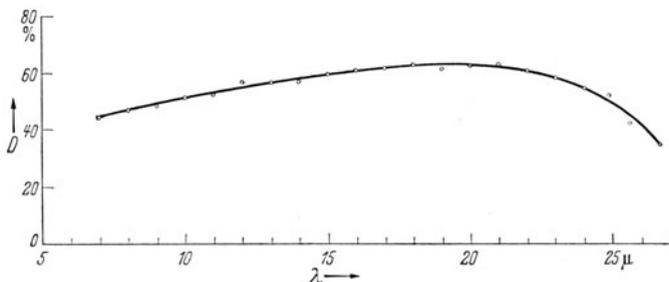


Fig. 2. Durchlässigkeit von  $\text{TiCl}$ , Schichtdicke  $2,2 \text{ mm}$ .

Bei einigen Versuchsmessungen hatte es sich herausgestellt, daß dünne Folien aus dem organischen Isolierstoff Trolitul<sup>2)</sup> im Spektralgebiet zwischen  $15 \mu$  und  $27 \mu$  gut durchlässig sind, mit Ausnahme einer Absorptionsstelle bei  $18 \mu$ . Die Figuren 3 und 4 zeigen die Durchlässigkeit von  $5 \mu$  bis  $27 \mu$ .

Während es nicht gelungen war, extrem dünne, homogene Wasserschichten zwischen massiven Platten herzustellen, zeigte es sich nun, daß es mit dünnen, elastischen Folien möglich war. Zwischen zwei gewalzten Trolitulfolien von  $54 \mu$  Dicke wurde ein Wassertropfen versuchsweise ausgebreitet. Die Messungen ergaben, daß das Wasser zwischen  $15 \mu$  und  $27 \mu$  etwa  $20$  bis  $50 \%$  im Mittel absorbierte, die Dicke der Flüssigkeitsschicht war also durchaus für die Versuche geeignet. Zugleich ließ der ausgeprägte Kurvenverlauf, der gemessen wurde, auch auf gute Homogenität der Wasserschicht schließen. Da die Stärke der Trolitulfolien nur wenige Wellenlängen der benutzten Strahlung beträgt, mußte die Möglichkeit des Auftretens von Interferenzen zwischen der direkt durchgehenden und der im Inneren hin- und herreflektierten Strahlung geprüft werden. Bei Einschaltung

<sup>1)</sup> Herr Dr. Smakula (Carl Zeiss-Jena) stellte freundlicherweise zwei plangeschliffene  $\text{TiCl}$ -Platten für die Versuche zur Verfügung. — <sup>2)</sup> Venditor-Kunststoff-Verkaufs-GmbH., Troisdorf.

einzelner Folien oder eines Paares von Folien ohne Wasserschicht zeigte sich kein Anzeichen von Interferenzen, weil offenbar das Reflexionsvermögen hierfür zu gering ist. Absorptionsmessungen an Trolitulfolien verschiedener Dicke ergaben, daß von einer Fläche jedenfalls weniger als 10 % der auffallenden Strahlung reflektiert werden. Da die Wasserschicht selbst für das Auftreten von Interferenzen zu dünn ist, hätte also nur die Möglichkeit

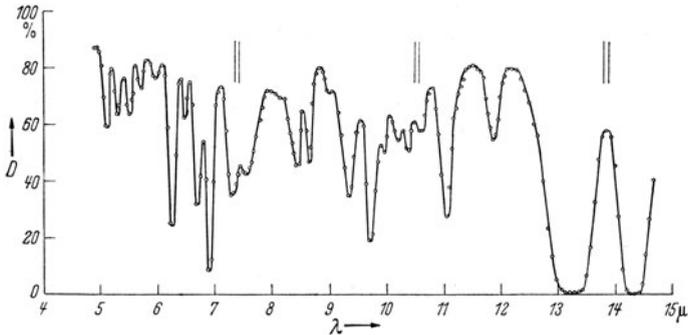


Fig. 3. Durchlässigkeit einer  $54 \mu$ -Trolitulfolie zwischen  $5 \mu$  und  $15 \mu$ .

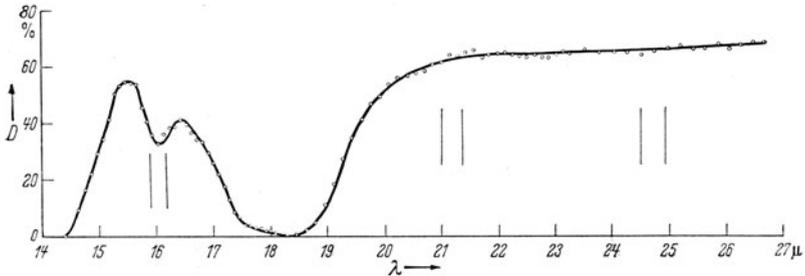


Fig. 4. Durchlässigkeit einer  $150 \mu$ -Trolitulfolie zwischen  $14 \mu$  und  $27 \mu$ .

von Interferenzen an der aus den beiden Folien und dem Wasser zusammengesetzten Schicht bestanden. Es sollten daher verschieden dicke Trolitulfolien verwendet werden. Dabei ergab sich jedoch das überraschende Ergebnis, daß die Homogenität der ausgebreiteten Wasserschicht wesentlich von der Dicke der begrenzenden Folien abhängt. Wichen die Trolitulfolien in ihrer Dicke nur um  $15 \mu$  von den zuerst benutzten ab, so zeigte die gemessene Absorptionskurve einen völlig verwaschenen Verlauf. Erst durch Kombination einer  $54 \mu$  dicken Folie mit einer  $70 \mu$ -Folie wurde wenigstens qualitativ wieder der ursprüngliche Absorptionsverlauf gefunden. Es zeigte sich jedenfalls keine systematische Verschiebung der Maxima. Da mindestens der Abstand der Durchlässigkeitsmaxima und -minima bei der von etwa  $110 \mu$  auf  $126 \mu$  vergrößerten Schichtdicke ein merklich anderer

hätte sein müssen, können diese nicht durch einen Interferenzvorgang entstanden sein. — Die Herstellung homogener  $D_2O$ -Schichten gelang am besten mit Trolitulfolien einer Dicke von  $70 \mu$ .

Man kann vermuten, daß die Oberflächenspannung der Flüssigkeit bei dem Vorgang der Ausbreitung zwischen den Folien von Einfluß ist. Da es zweifellos auf die Biegsamkeit des Trolituls ankommt, ist es verständlich, daß die Dicke der Folien eine wesentliche Rolle spielt. Nach Timmermanns und Bodson<sup>1)</sup> ist der Unterschied der Oberflächenspannung bei reinem  $H_2O$  und  $D_2O$  sehr gering. Daß für die Ausbreitung der beiden Flüssigkeiten trotzdem verschieden dicke Folien gewählt werden mußten, wird möglicherweise durch unterschiedlichen Reinheitsgrad bedingt gewesen sein. Vielleicht hängt das Verhalten aber auch mit der Zähigkeit des auszubreitenden Wassers zusammen, die sich bei  $H_2O$  und  $D_2O$  um etwa 20 % unterscheidet.

Die Herstellung der dünnen Wasserschichten geschah auf folgende Weise: Ein Tropfen wurde zwischen zwei Folien gebracht und die aufliegende Folie so lange vorsichtig bewegt, bis sich die Flüssigkeit vollständig ausgebreitet hatte. Durch leichtes Reiben mit einem Wattebausch konnte die Schicht sehr dünn gemacht werden, dabei trat das überschüssige Wasser am Rand heraus. Bei einer Schichtdicke, die sich aus der Absorption zu ungefähr  $1 \mu$  ergab, hafteten die Trolitulfolien fest aufeinander. Um das schnelle Verdunsten der dünnen Wasserschichten zu verringern, wurden die Folien am Rand mit Apiezonwachs verklebt.

Ein Nachteil der Methode ist, daß man die genaue Schichtdicke des Wassers nicht feststellen kann. Durch Vergleich der Messungen mit den Ergebnissen von Rubens und Ladenburg (Fig. 7) war es möglich, auf eine Dicke von 1 bis  $2 \mu$  zu schließen.

*Messungen.* Im allgemeinen wurden die Ausschläge des Radiometers für jeden Meßpunkt mit und ohne Einschalten der zu untersuchenden Schicht mehrere Male gemessen. Aus dem Verhältnis der Ausschläge ließ sich das Absorptionsvermögen berechnen. Während der Messungen an  $H_2O$  und  $D_2O$  war eine langsame Abnahme der Dicke der Flüssigkeitsschichten durch Verdunsten trotz der vorgenommenen Abdichtung nicht ganz zu vermeiden. Die Absorptionsmessungen mußten daher möglichst schnell ausgeführt werden. In kleinen Teilgebieten wurden die Ausschläge einmal mit der absorbierenden Wasserschicht, dann mit den Trolitulfolien allein gemessen. Die Durchlässigkeit des Trolituls war nicht an allen Stellen

---

<sup>1)</sup> J. Timmermanns u. H. Bodson, Chem. Zentralbl. **2**, 1528/29, 1937.

der Folien die gleiche. Es mußte daher darauf geachtet werden, daß die Strahlung nach Entfernung der Flüssigkeit wieder auf dieselbe Stelle des Trolituls fiel. Um auch den Einfluß ganz geringer Änderungen der Schichtdicke durch Verdunsten des Wassers auszuschließen, wurden die Meßpunkte zunächst von kurzen nach langen Wellen, dann in umgekehrter Reihenfolge aufgenommen. Die Verringerung der Dicke der Wasserschichten machte sich nur durch sehr langsame, stetige Abnahme der Absorption bemerkbar, es war daher kein Fehler bei Mittelung der erhaltenen Ausschläge zu erwarten.

Die Art des Verfahrens gestattete nicht, genaue Absolutwerte des Absorptionsvermögens anzugeben und Absorptionskoeffizienten zu be-

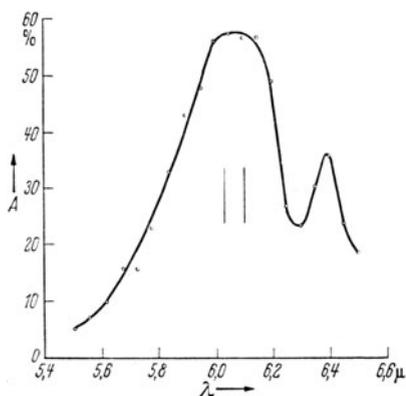


Fig. 5. Absorptionsbande von H<sub>2</sub>O bei 6  $\mu$ .

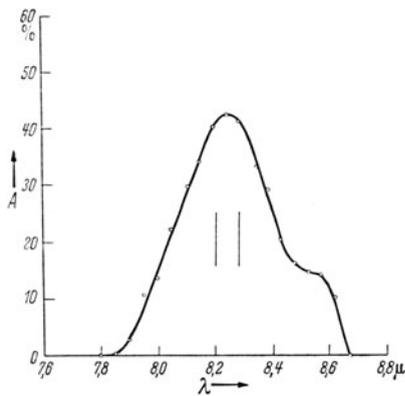


Fig. 6. Absorptionsbande von D<sub>2</sub>O bei 8  $\mu$ .

rechnen. Einerseits war die Dicke der jeweils gemessenen Wasserschicht nicht bekannt, andererseits hätte das Reflexionsvermögen der Trolitulfolien berücksichtigt werden müssen. Da die Brechungsquotienten von Wasser und Trolitul in dem untersuchten Spektralgebiet wahrscheinlich ungefähr übereinstimmen, hat man praktisch nur zwei Reflexionen, wenn die Flüssigkeit zwischen den Folien ausgebreitet ist, dagegen vier Reflexionen, sobald sich Luft im Zwischenraum befindet. Die aus dem Verhältnis der Ausschläge errechnete Absorption des Wassers erscheint dadurch etwas zu niedrig.

Die Messungen wurden bei Zimmertemperatur (18° C) ausgeführt.

*Meßergebnisse.* Gemessen wurde die Absorption von gewöhnlichem destilliertem Wasser und 99,6 %igem schweren Wasser im Spektralgebiet zwischen 5  $\mu$  und 27  $\mu$ . Im kurzwelligen Ultrarot zwischen 5  $\mu$  und 15  $\mu$  hat Trolitul ein sehr kompliziertes Spektrum mit zahlreichen Absorptions-

banden (Fig. 3). Die Durchlässigkeit reichte aber aus, um wenigstens in einigen Teilgebieten die Absorption des Wassers zu messen. Ein Vergleich mit früheren Ergebnissen war zugleich eine Prüfung des Verfahrens.

Die Fig. 5 und 6 zeigen die bekannten innermolekularen Schwingungsbanden von  $\text{H}_2\text{O}$  und  $\text{D}_2\text{O}$  bei 6,08 und 8,25  $\mu$ . Die Spaltbreiten bedeckten ein Intervall von 0,07  $\mu$  und 0,08  $\mu$ . Für leichtes Wasser wurde ein kleines Nebenmaximum bei 6,38  $\mu$  außer dem Hauptmaximum bei 6,08  $\mu$  beob-

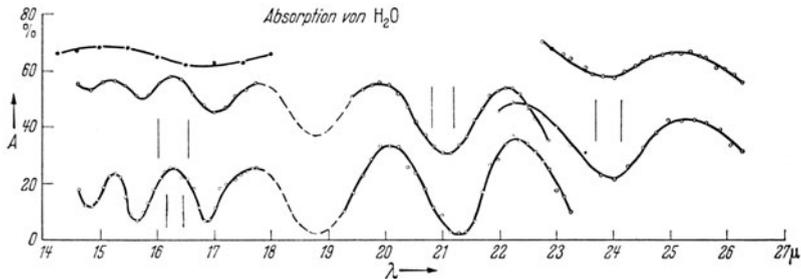


Fig. 7.  $\circ$  eigene Werte,  $\bullet$  Rubens und Ladenburg.

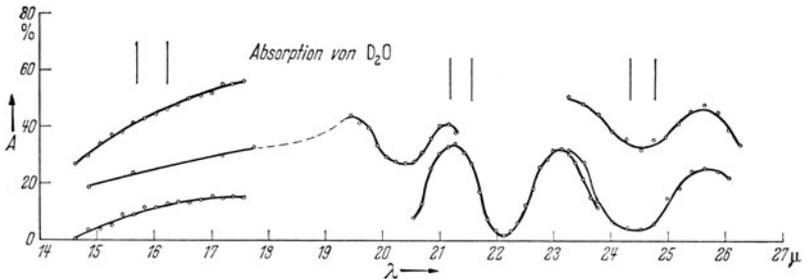


Fig. 8.

achtet; die entsprechende 8  $\mu$ -Bande von  $\text{D}_2\text{O}$  zeigt ebenfalls eine gewisse Unsymmetrie. Auch Ganz<sup>1)</sup> vermutete die Möglichkeit einer Aufspaltung der 6  $\mu$ -Absorptionsbande von  $\text{H}_2\text{O}$  wegen der offensichtlichen Unsymmetrie dieser Bande.

In den Fig. 7 und 8 ist der Absorptionsverlauf einiger verschieden dicker  $\text{H}_2\text{O}$ - und  $\text{D}_2\text{O}$ -Schichten zwischen 15  $\mu$  und 27  $\mu$  dargestellt. Die Spaltbreiten in diesem Spektralgebiet betragen 0,5, 1,0 und 1,5 mm, das entspricht den Wellenlängenintervallen 0,26, 0,38 und 0,45  $\mu$ . Das Teilintervall zwischen 17,7  $\mu$  und 19,3  $\mu$  konnte leider infolge der starken Absorption des Trolituls an dieser Stelle nicht gemessen werden. Sowohl für  $\text{H}_2\text{O}$  als auch für  $\text{D}_2\text{O}$  wurde eine Folge von Maxima und Minima

<sup>1)</sup> E. Ganz, Ann. d. Phys. **28**, 445, 1937.

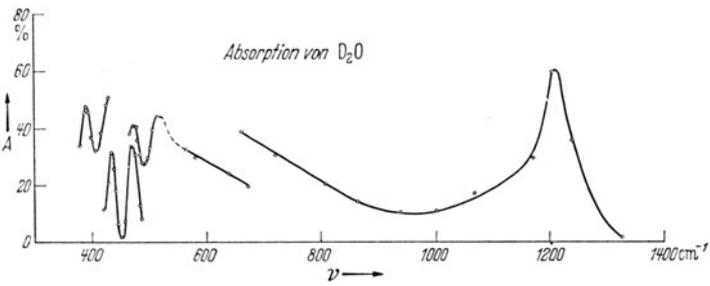
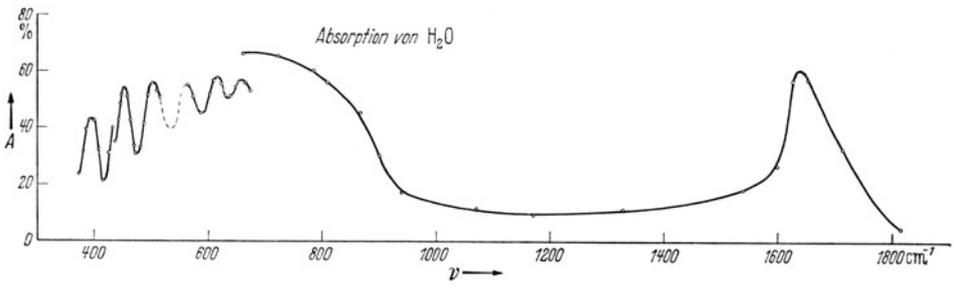
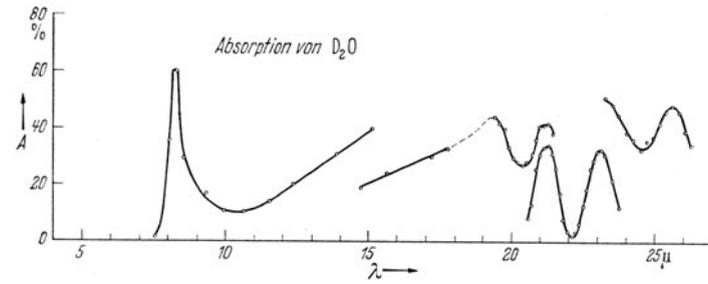
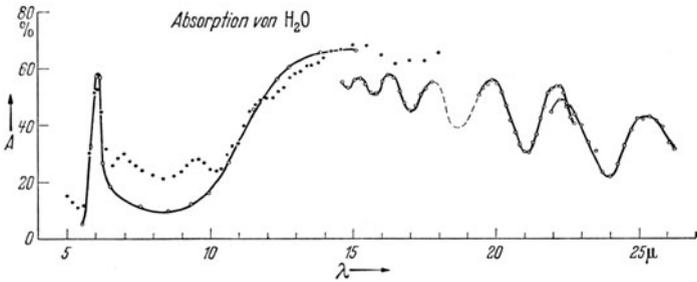
beobachtet, die auffallende Ähnlichkeit mit einem Rotationspektrum zeigt. Die Abstände der gemessenen Absorptionsmaxima in Schwingungszahlen betragen im Mittel 52 cm<sup>-1</sup> für H<sub>2</sub>O und 41 cm<sup>-1</sup> für D<sub>2</sub>O. In folgender Tabelle sind die aus mehreren Meßreihen gewonnenen Mittelwerte für die Lagen der Maxima ( $\lambda = \lambda_{max}$  bzw.  $\nu = \nu_{max}$ ) zusammengestellt.

	$\lambda_{max}$ in $\mu$	$\nu_{max}$ in cm <sup>-1</sup>	$\Delta \nu$ in cm <sup>-1</sup>
H <sub>2</sub> O	15,22	657	} 115 $\sim$ 2 $\times$ 57
	16,25	615	
	.....		
	20,00	500	
	22,20	450	
	25,30	397	53
D <sub>2</sub> O	21,17	472	40
	23,15	432	42
	25,63	390	

Ob die Absorptionsmaxima in Wirklichkeit äquidistant sind, oder ob die gefundenen Abweichungen, besonders für den Abstand des 1. und 2. Maximums bei H<sub>2</sub>O, zuverlässig sind, läßt sich nicht mit Bestimmtheit sagen. Es muß berücksichtigt werden, daß eine geringe Schichtdickenänderung während einer Meßreihe schon die Verschiebung eines Maximums vortäuschen kann. Wiederholt ausgeführte Messungen bestätigten jedoch den Verlauf der Absorption sehr gut.

In der Fig. 7 ist zum Vergleich der von Rubens und Ladenburg gemessene Absorptionsverlauf einer 3  $\mu$  dicken Seifenlamelle eingezeichnet. Man erkennt, daß in jener Arbeit offenbar die Anzahl der Meßpunkte in dem betrachteten Intervall nicht ausgereicht hat, um den ausgeprägten Kurvenverlauf wiederzugeben.

Um einen Überblick über den gesamten Absorptionsverlauf von Wasser zwischen 5  $\mu$  und 27  $\mu$  zu gewinnen, wurde im Steinsalzgebiet die Absorption einer H<sub>2</sub>O- und einer D<sub>2</sub>O-Schicht bei einigen günstig gelegenen Punkten gemessen (Fig. 9 und 10). Entsprechend der größeren Durchlässigkeit in diesem Bereich wurden etwas dickere Flüssigkeitsschichten gewählt als im langwelligen Gebiet. Zum Vergleich sind in der Fig. 9 wieder die Meßpunkte von Rubens und Ladenburg angegeben. Die Ergebnisse für die Absorption stimmen im wesentlichen überein; die Maxima, die Rubens und Ladenburg bei 7,0  $\mu$  und 9,5  $\mu$  beobachteten, sollen vom Glyceringehalt der Seifenlamelle herrühren.



Die Fig. 11 und 12 zeigen den Absorptionsverlauf von leichtem und schwerem Wasser noch einmal in Abhängigkeit von Schwingungszahlen.

Leider konnte der Übergang des kontinuierlichen Anstiegs in das erste Absorptionsmaximum weder für H<sub>2</sub>O noch für D<sub>2</sub>O mit hinreichend eng liegenden Meßpunkten untersucht werden. Es scheint, daß die Folge der Maxima bei leichtem Wasser bei einer Wellenlänge von 14  $\mu$  einsetzt, bei schwerem Wasser dagegen bei 19  $\mu$ . — Zwischen 10  $\mu$  und 13  $\mu$  gestattete die Durchlässigkeit von Trolitul, eine große Anzahl von Zwischenpunkten zu messen. Es ergab sich, daß die Zunahme der Absorption von H<sub>2</sub>O und D<sub>2</sub>O in diesem Gebiet gleichmäßig erfolgt. Abweichungen außerhalb der Meßgenauigkeit kamen nicht vor.

Der allgemeine Absorptionsverlauf des flüssigen Wassers läßt sich auf folgende Weise beschreiben. Auf das kurzwellige Gebiet der innermolekularen Eigenschwingungen folgt jenseits von etwa 10  $\mu$  ein allmählicher Anstieg der Absorption bis zu ungefähr 15  $\mu$ , der dann in eine regelmäßige Folge von Absorptionsmaxima übergeht. Die mittlere Absorption nimmt nach den vorliegenden Ergebnissen zwischen 15  $\mu$  und 27  $\mu$  nicht mehr zu. Es liegt ein Absorptionsmaximum genau bei 20  $\mu$  [vgl. <sup>1)</sup>], das sich aber in keiner Weise von den benachbarten Maxima bei 22,2  $\mu$ , 16,3  $\mu$  usw. unterscheidet. Über das Gebiet zwischen 27  $\mu$  und 52  $\mu$  liegen bisher noch keine Ergebnisse vor. Jenseits von 52  $\mu$  ist das Absorptionsvermögen des Wassers nach Cartwright wieder wesentlich geringer als im Spektralgebiet um 20  $\mu$ , und nach langen Wellen zu nimmt es im Mittel weiter ab.

Das Maximum des Absorptionsvermögens, also auch der Größe  $\frac{n\kappa}{\lambda}$ , liegt dem allgemeinen Verlaufe nach wahrscheinlich in der Gegend von 15 bis 20  $\mu$ , also bei etwas kürzeren Wellen, als von Hettner <sup>2)</sup> auf Grund der früheren Messungen vermutet wurde.

Der für schweres Wasser gemessene Absorptionsverlauf ähnelt ganz dem des leichten Wassers. Bekanntlich tritt bei D<sub>2</sub>O eine Verschiebung der innermolekularen Schwingungsbanden nach längeren Wellen ein. Eine Verschiebung wurde ebenfalls für den Beginn der hier gemessenen Reihe von Absorptionsmaxima festgestellt. Die Abstände der Maxima, die für schweres Wasser zwischen 19  $\mu$  und 27  $\mu$  beobachtet wurden, sind etwas kleiner als die entsprechenden des leichten Wassers.

Das Spektrum des flüssigen H<sub>2</sub>O weist große Ähnlichkeit mit dem Absorptionsspektrum des Wasserdampfes auf. Die langsame Zunahme

<sup>1)</sup> C. H. Cartwright, Phys. Rev. **49**, 470, 1936. — <sup>2)</sup> G. Hettner, Phys. ZS. **38**, 771, 1937.

der Absorption von  $10 \mu$  nach längeren Wellen, sowie die Folge der Absorptionsmaxima jenseits von  $15 \mu$  erinnert an das Rotationsspektrum des Dampfes. Wenn man die Maxima zwischen  $15 \mu$  und  $27 \mu$  beim flüssigen Wasser mit den intensivsten Rotationsbanden des Wasserdampfes (Bjerrumsche Reihe) vergleicht, so findet man, daß die Abstände sich wenig unterscheiden. In der Bjerrumschen Reihe beträgt der Abstand der Maxima  $58 \text{ cm}^{-1}$ , während für flüssiges Wasser  $52 \text{ cm}^{-1}$  als durchschnittliches Intervall gefunden wurde. Die Lagen der Maxima sind stark gegeneinander verschoben.

Gegen eine Rotation der Moleküle im flüssigen Wasser spricht aber die Tatsache, daß der Abstand der Maxima zwischen  $19 \mu$  und  $27 \mu$  bei  $\text{D}_2\text{O}$   $41 \text{ cm}^{-1}$  beträgt. Entsprechend dem Verhältnis der Trägheitsmomente würde man nämlich bei einer Molekülrotation für schwereres Wasser etwa halb so große Abstände erwarten wie für leichtes Wasser. Der beobachtete Unterschied ist jedoch erheblich geringer. Da aber die gefundenen Abstände beim  $\text{H}_2\text{O}$  stark schwanken, läßt sich nicht mit Sicherheit sagen, ob das Abstandsverhältnis dem Wert  $\sqrt{2} : 1$ , der für Rotationsschwingungen, oder dem Wert  $\sqrt{20} : \sqrt{18}$ , der für Translationsschwingungen zu erwarten wäre, entspricht. Die starke Verschiebung des Absorptionsliniengebietes beim  $\text{D}_2\text{O}$  gegenüber dem  $\text{H}_2\text{O}$  spricht für das Mitwirken einer Rotationschwingung. Vielleicht handelt es sich bei den beobachteten Linien um Kombinationsfrequenzen zwischen einer solchen und Translationschwingungen und -erschwingungen. Um hierüber Klarheit zu gewinnen, wird die Ausdehnung der Messungen nach längeren Wellen und der Vergleich mit dem Spektrum des Eises nötig sein.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Hettner, der die Anregung zu dieser Arbeit gab, danke ich bestens für sein stets förderndes Interesse und für wertvolle Ratschläge, ebenso dem Vorstand des Physikalischen Instituts, Herrn Prof. Dr. H. Kulenkampff, für die Bereitstellung von Institutsmitteln. Zu danken habe ich ferner der Carl Zeiss-Stiftung, aus deren Mitteln das Zeiss-Spektrometer angeschafft war.

*Jena*, Physikalisches Institut der Universität, im April 1940.

---

## Lebenslauf

Am 5. Juli 1914 wurde ich, Monica Sohm, als Tochter des Prokuristen Paul E. Sohm († 1939) und seiner Ehefrau May, geb. Ireland, zu London geboren.

Vier Jahre besuchte ich in Jena die Volksschule, anschließend neun Jahre das Lyzeum mit Reform-Realgymnasium in Jena, das ich im Februar 1934 nach bestandener Reifeprüfung verließ.

Nach einem halben Jahre Arbeitsdienst begann ich im Wintersemester 1934/1935 in Jena das Studium der Physik und Mathematik. Bis zum Wintersemester 1935/1936 studierte ich an der Universität Jena, im Sommersemester 1936 an der Universität Tübingen, vom Wintersemester 1936/1937 bis zum Sommersemester 1939 wieder an der Universität Jena. Die Doktorarbeit begann ich im April 1938 am Physikalischen Institut in Jena.