Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide

Autor(en): **Wieland, Karl**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **2 (1929)**

Heft I

PDF erstellt am: **29.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-109440

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.
Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.
Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide[1])

von **K. Wieland.**

(24. XII. 28.)

Die Spektren von HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$, CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$, ZnJ_2, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$ werden im Geisslerrohr bei hohen Temperaturen erregt und zwischen $\lambda\lambda$ 7000—2200 Å photographiert. Während zwischen $\lambda\lambda$ 6600—3600 Å nur diffuse, oft völlig kontinuierlich aussehende Bandenspektren auftreten, zeigen sich im Ultraviolett scharfkantige, meist nach Violett abschattierte Bandensysteme. Letztere lassen sich in zwei Klassen unterteilen, von denen die eine (I) den Deslandre'schen Gesetzen gehorcht, die andere (II) aber nicht.

Spektren der Klasse I werden zweiatomigen Molekülen zugeschrieben. HgCl und HgBr zeigen besonders schöne, nach Violett abschattierte Bandensysteme dieser Art (zwischen $\lambda\lambda$ 2700—2400). Die zahlreichen Bandkanten lassen sich formelmässig wiedergeben, und zwar je für beide Halogenisotopen ($HgCl^{35}$ und $HgCl^{37}$, $HgBr^{79}$ und $HgBr^{81}$). Bei HgBr wird ausserdem der Quecksilberisotopeneffekt nachgewiesen. Das entsprechende Spektrum von HgJ ist von einem nach Rot abschattierten Bandensystem überlagert, wodurch eine Einordnung verunmöglicht wird. CdJ, CdBr und ZnJ haben weniger ausgedehnte, aber formelmässig darstellbare Bandensysteme (zwischen $\lambda\lambda$ 3500—3100). Bei ZnJ wird die Zinkisotopie festgestellt. CdCl, ZnCl und ZnBr zeigen keine oder nur schlecht ausgebildete Spektren der Klasse I.

Zu Klasse II gehörende, nach Violett abschattierte Bandensysteme treten bei HgJ_2, $HgBr_2$ und $HgCl_2$ auf (zwischen $\lambda\lambda$ 3100—2700), nach Rot abschattierte bei CdJ_2 und ZnJ_2 (zwischen $\lambda\lambda$ 2550—2250). Gewisse Gesetzmässigkeiten können vor allem bei HgJ_2 und CdJ_2 festgestellt werden. Sie deuten darauf hin, dass es sich um mehr als zwei-, wahrscheinlich dreiatomige Molekülspektren handelt.

Über die diffusen, im Sichtbaren gelegenen Banden (Spektren der Klasse III) wie solche alle 9 Halogensalze aufweisen, kann nicht viel ausgesagt werden.

§ 1. Einleitung.

Die 3 mal 3-Verbindungsspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide (in chemischen Formeln HgJ_2, $HgBr_2$, $HgCl_2$; CdJ_2, $CdBr_2$, $CdCl_2$; ZnJ_2, $ZnBr_2$, $ZnCl_2$) sind bisher wenig oder gar nicht untersucht worden. Einige ungenaue Messungen an den im Geisslerrohr erzeugten Quecksilberhalogenidspektren stammen von Jones[2]), sehr viel sorgfältigere, aber mit Beschränkung auf Glasoptik, von Lohnmeyer[3]). Neuerdings hat Terenin[4]) einige

[1]) Eine vorläufige Mitteilung ist in den Helv. Phys. Acta (I, 442, 428) erschienen.

[2]) A. C. Jones, Wied. Ann. **62**, 30, 1897.

[3]) J. Lohnmeyer, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 367, 1904.

[4]) A. Terenin, Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927.

Bandensysteme der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide in Fluoreszenz beobachten können. Diese Spektren einer genaueren Untersuchung zu unterwerfen, schien mir daher lohnend.

Es gibt heutzutage eine ganze Reihe umfassender Abhandlungen über Bandenspektren[1]), so dass sich hier eine gedrängte Form der Darstellung wohl rechtfertigt. Auf ergänzende Spezialliteratur wird im Laufe der Arbeit verwiesen werden.

§ 2. Apparatur.

Das Entladungsrohr. Nachdem sich die wegen spektroskopischer Reinheit bevorzugte *elektrodenlose Ringentladung* trotz aller Bemühungen als zu lichtschwach erwiesen hatte, wurde ein

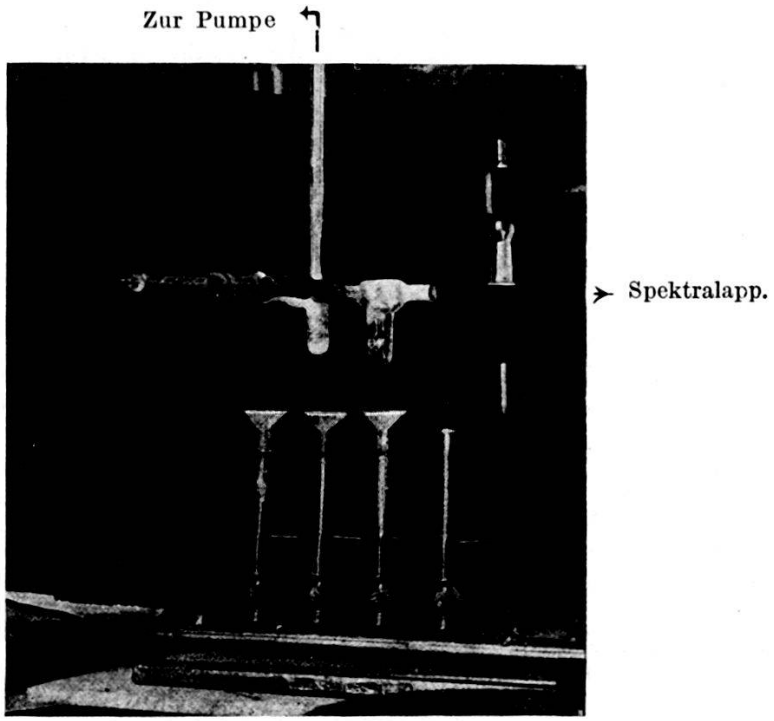

Fig. 1. Das Geisslerrohr aus Quarz.

aus Quarz gefertigtes *Geisslerrohr* konstruiert[2]), das allen Anforderungen genügte. Figur 1 lässt links die Elektrodenzuführungen, (Normalschliffe Glas/Quarz), rechts, für sich, eine in Glas einge-

[1]) Von neueren Darstellungen seien genannt: Report of the Nation. Research Council, Molecular Spectra in Gases (Dez. 1926). — R. Mecke, Bandenspektren I, Phys. Zeitschr. XXVI, 217, 1925; derselbe und M. Guillery, Bandenspektren II, ebenda XXVIII, 479 und 514, 1927. — W. Mörikofer, Handbuch der physikal. Optik, herausgegeben von E. Gehrke, Bd. II, 2. Hälfte, 1. Teil, p. 419 (1927) u. a. m.

[2]) Unter freundl. Mithilfe von Dr. M. Wehrli.

schmolzene Elektrode erkennen. Die hochvakuumdichten Glasdurchführungen sind mit Chromnickeldrähten[1]) hergestellt worden, an die sich Eisenbölzchen leicht aufschrauben lassen. Photographiert wird in Richtung der (durch die Elektroden verdeckten) Kapillare. Die beiden Säcke dienen zur Aufnahme des zu untersuchenden Salzes und werden von unten durch Bunsenbrenner erhitzt, teilweise bis auf helle Rotglut. Zur Anregung der Entladung wurde ein grosses Klingelfuss-Induktorium verwendet, welchem Sekundärströme von über 0,1 Amp. entnommen werden können. Bei noch höheren, einer Gleichstrom-Hochspannungsmaschine entstammenden Stromstärken (bis 0,5 Amp.) tritt leicht Dissoziation der Salze ein. Ausserdem machen sich dann die von den Eisenelektroden emittierten Atomlinien störend bemerkbar.

Der Spektralapparat. Sämtliche Spektralaufnahmen sind mit dem nach Angaben von Prof. A. Hagenbach konstruierten Universalspektrograph[2]) photographiert worden. Dieser gestattet mit einem Glasprisma konstanter Ablenkung (Heele), mit einem oder drei Quarzprismen und schliesslich auch mit einem kleinen Rowland'schen Plangitter (bis in die 3. Ordnung) in Reflexion zu photographieren. Lichtstärke und Auflösungsvermögen sind dank erstklassigen Achromaten hervorragend. Die wesentlichen Daten des Spektralapparates finden sich in Tabelle 1 zusammengestellt. In der letzten Kolonne wird eine mittlere Expositionszeit für die in Frage kommenden Bandenspektren angegeben.

Tabelle 1.

Universalspektrograph.

Optik	Günstiges Gebiet	Dispersion (Å/mm)	Exposition (in Min.)
Glasprisma . . .	7000–4000 Å	bei λ 6000 Å: 125 Å/mm „ 4000 Å: 23 „	40 Minuten
Plangitter . . . . (2. Ordnung)	7000–3500 Å	bei λ 6000 Å: 22 „ „ 4000 Å: 22 „	120 „
1 Quarzprisma .	4000–2200 Å	bei λ 3500 Å: 75 „ „ 2500 Å: 30 „	3 „
3 Quarzprismen .	4000–2200 Å	bei λ 3500 Å: 25 „ „ 2500 Å: 10 „	10 „

[1]) Die Chromnickelstahldrähte sind uns von der Firma W. C. Heräus, Hanau (Deutschland), zur Verfügung gestellt worden, wofür ihr an dieser Stelle bestens gedankt sei.

[2]) A. Hagenbach, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **28**, 369, 1908.

Da im sichtbaren Spektralgebiet nur diffuse Bandensysteme auftreten, sind fast ausschliesslich die mit drei Quarzprismen aufgenommenen Filme vermessen worden. Die durchschnittliche Genauigkeit dieser beträgt für scharfe Kanten und Linien ± 0,05 Å.

Experimentelles. Im sichtbaren Spektralgebiet wurden teils panchromatische Lumièreplatten (Chroma VR), teils mit Pinachromblau[1]) (für Rot-Gelb) oder mit Pinaverdol[1]) (für Gelb-Grün) selbst sensibilisierte Hauffplatten benützt. Letztere waren merklich empfindlicher. Im Ultraviolett gelangten gewöhnliche Hauffplatten und Commercial Eastmann-Filme zur Verwendung. Als Vergleichsspektrum dienten die Eisenbogenlinien.

Zur spektroskopischen Untersuchung wurden die mit purissime bezeichneten, chemisch zweiwertigen Salze[2]) verwendet. (Die einwertigen Merkurosalze geben aber spektroskopisch dasselbe.)

Ausser den Bogenlinien des Metalls eines Salzes treten bei richtig getroffenen Verhältnissen in der Regel keine *Verunreinigungen* auf. Bei zu niederer Temperatur (unterhalb 200° C) erscheinen gern die Kohlenwasserstoffbanden, bei zu starker Erwärmung dissoziieren die Salze (Halogenlinien). Beides lässt sich vermeiden.

Dass tatsächlich sämtliche Bandensysteme Verbindungsspektren der untersuchten Metallhalogenide zuzuschreiben sind, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass kein Bandensystem bei zwei verschiedenen Salzen (von den 9 hier untersuchten) auftritt. Dagegen emittiert jedes der 9 Halogensalze zwei oder drei verschiedene Bandenspektren. Die Zuordnung dieser Spektren, denen dasselbe chemische Salz (nämlich das zweiwertige $MeHal_2$) als Ausgangsmaterial zu Grunde liegt, zu verschiedenen Molekülträgern (Klasse I, II und III) basiert lediglich auf dem spektroskopischen Befund (vgl. § 3).

§ 3. Messungen und Resultate.

Eine Übersicht über die Spektren der 3 mal 3-Quecksilber-Cadmium und Zinkhalogenide zwischen $\lambda\lambda$ 7000—2300 Å ist in Tabelle 2 zusammengestellt.

Die Einteilung der Banden in drei Klassen I, II und III ist nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen worden. Bandensysteme der Klasse I genügen den Bandkantengesetzen[3]) zweiatomiger Moleküle (im folgenden dem MeHal zuerkannt), Ban-

[1]) Von den Höchster Farbwerken (Frankfurt a/M.) bezogen.

[2]) Von der Firma E. Merck (Darmstadt) bezogen.

[3]) Auflösung in Bandenlinien wird nirgends beobachtet.

Tabelle 2.
Übersicht über das Beobachtungsmaterial.

Salz	Bandensystem	Auss.[1])	Absch.	Klasse	Bemerkung	Photogr. mit
HgJ_2	λ 4500~3400 3100—2800 2800—2650(?) 2700(?)—2530	diff. *s* *s* *s*	*R* ? *V* *V* *R*	III II (I) ?	Lohnmeyer[2]) zeigt Gesetzm. überlagern sich gegenseitig	Gitter (3. Ord.) 1 und 3 Quarzpr.
$HgBr_2$	5000~3200 2900—2650 2700—2450	diff. *s* *s*	*R* ? *V* *V*	III II I	Lohnmeyer zeigt Gesetzm. analysiert	1 und 3 Quarzpr.
$HgCl_2$	6000~3100 2800—2700 2650—2400	diff. *s* *s*	*R* *V* *V*	III II I	Lohnmeyer zeigt Gesetzm. analysiert	1 und 3 Quarzpr.
CdJ_2	6600~3600 3500—3250 2550—2350	diff. *s* *ms*	*R* *V* *R*	III I II	analysiert zeigt Gesetzm.	Gitter (2 Ordn.) Glasprisma 1 und 3 Quarzpr.
$CdBr_2$	ca. 6400~3300 3250—3100	diff. *s*	*R* ? *V*	III I	analysiert	Hilger[3]) 1 u. 3 Quarzpr.
$CdCl_2$	ca. 6400~3300 (3400—3300)	diff. *(s)*	*R* *V*	III (I)	von III überschattet	Hilger 1 u. 3 Quarzpr.
ZnJ_2	ca. 6400~3500 3350—3250 2450—2250	diff. *s* *ms*	*R* *V* *R*	III I II	analysiert zeigt Gesetzm.	Hilger 1 und 3 Quarzpr.
$ZnBr_2$	ca. 6400~3300 3100—2900	diff. *s*	*R* *V*	III (I)	(z. T. aufgelöst) linienartige Kanten	Hilger 1 u. 3 Quarzpr.
$ZnCl_2$	ca. 6400~3200 (3100—2900)	diff. *us*	*R* *V*	III (I)	z. T. aufgelöst zweifelhaft	Hilger 1 u. 3 Quarzpr.

densysteme der Klasse II tun dies nicht, befolgen aber gewisse Gesetzmässigkeiten (im folgenden kurzweg dem dreiatomigen $MeHal_2$ zugeschrieben). Bandensysteme der Klasse III schliesslich lassen wegen allgemeiner Verwaschenheit keine quantitativen Gesetzmässigkeiten feststellen. Die drei Klassen von Spektren sind bei Quecksilberchlorid (Tafel I, Fig. 1) besonders schön ausgebildet, ohne gegenseitiges Übereinandergreifen.

Vorliegende Arbeit beschäftigt sich wesentlich mit den Spektren der Klasse I. Ergänzungsweise werden in einem weiteren Abschnitt II einige Gesetzmässigkeiten, die bei Banden der Klasse II aufgedeckt werden konnten, mitgeteilt. Über die dritte Klasse von Spektren lassen sich nur Bemerkungen allgemeiner Natur machen.

[1]) Das Aussehen der Bandensysteme wird durch *s* (scharf), *ms* (mittelscharf), *us* (unscharf) und diff. (diffus) charakterisiert.

[2]) Verweist auf die Messungen von Lohnmeyer, loc. cit.

[3]) Im Hilger (D_2) beobachtet.

I. Bandensysteme der Klasse I (zweiatomige Spektren).

1. *Quecksilberchlorid* (HgCl). HgCl zeigt zwischen $\lambda\lambda$ 2650 bis 2380 Å ein nach Violett abschattiertes Bandensystem (Tafel I, Fig. 2), dessen sämtliche Bandkanten in Tabelle 3 zusammengestellt sind.

An über 40 Kanten kann die *Chlorisotopenaufspaltung* nachgewiesen werden. Für die stärkeren Kanten ($HgCl^{35}$) gilt folgende, empirisch aufgestellte Kantenformel:

$$\left.\begin{aligned}\nu_{n',n''} = 39700{,}5 + 341{,}4(n'+\tfrac{1}{2}) - 292{,}5(n''+\tfrac{1}{2}) - 1{,}71(n'+\tfrac{1}{2})^2 \\ + 1{,}69(n''+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}0096(n'+\tfrac{1}{2})^3 + 0{,}0092(n''+\tfrac{1}{2})^3\end{aligned}\right\} HgCl^{35}$$

Dabei bedeuten ν die Frequenzwerte in Schwingungszahlen, n' und n'' die positiven, ganzen Oszillationsquantenzahlen der Anfangs- und Endterme.

Unter Benützung der Atomgewichte $M_1 = 35$, $M_2 = 37$ für Chlor und $M' = 200{,}6$ für Quecksilber wird der Isotopenkoeffizient[1])

$$\varrho = \frac{1}{2}\,\frac{M'\,(M_1 - M_2)}{M_2\,(M' + M_1)} - 1 = 0{,}9770\,.$$

Die damit berechnete Kantenformel für $HgCl^{37}$ lautet:

$$\left.\begin{aligned}\nu_{n',n''} = 39700{,}5 + 333{,}5(n'+\tfrac{1}{2}) - 285{,}8(n''+\tfrac{1}{2}) - 1{,}63(n'\tfrac{1}{2}) + {}^2 \\ + 1{,}61(n''+\tfrac{1}{2})^2 - 0{,}0090(n'+\tfrac{1}{2})^3 + 0{,}0086(n''+\tfrac{1}{2})^3\end{aligned}\right\} HgCl^{37}$$

Zur *halbzahligen Quantennumerierung* ist folgendes zu bemerken. Notwendig wird diese nur, wenn die ($n' = 0, n'' = 0$) Kante (im folgenden einfach (0,0) geschrieben) eine Isotopenaufspaltung zeigt, wie dies Mulliken an BO hat nachweisen können[2]). Seitdem Woldering auch bei SiN[3]), das anfänglich als Gegenbeispiel gegolten hat[4]), bessere Übereinstimmung mit halben Quantenzahlen, nirgends aber das Gegenteil gefunden hat, wird man diesen den Vorzug geben.

Bei HgCl zeigt die (0,0) Kante eine deutliche Aufspaltung von $-3\,\nu$ (39724,0—39727,0). Die berechnete Isotopendifferenz dürfte aber nur $\Delta\,\nu_{0,0} = \nu^{37} - \nu^{35} = -0{,}6$ betragen, eine mit der verwendeten Apparatur nicht mehr auflösbare Grösse. Die beobachtete Aufspaltung der (0,0) Kante kann also nicht durch halb-

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **25**, 119, 1925.
[2]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **25**, 137, 1925.
[3]) E. Woldering, Naturw. **15**, 265, 1927.
[4]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **26**, 319, 1926.

Tabelle 3. HgCl.

n', n'' bedeuten die Oszillationsquantenzahlen, J die Intensität (okular geschätzt), S die Schärfe einer Kante (s = scharf, ms = mittelscharf, us = unscharf), λ die Wellenlänge in I. A., ν die Schwingungszahl (nach Kaysers Tabelle), Max. die Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante (in ν), beob.—ber. die Differenz zwischen den beobachteten und den berechneten ν, $\nu^{37}-\nu^{35}$ die Chlorisotopenaufspaltung. Alle Werte beziehen sich auf die Kanten. Kann bei einigen HgCl(37) Banden nur das Maximum ermittelt werden (durch $\wedge$ markiert), so sind die betr. ν und λ um die Differenz Maximum—Kante der entspr. HgCl(35) Bande korrigiert worden. In $[x, y]$ bedeutet $x = n'$, $y = n''$.

n'	n''	J	S	λ (I. Å.)	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ beob.	$\nu^{37}-\nu^{35}$ ber.	Bemerkung
5	13	0	*us*	26 37,35	37 905,5	(+ 3)	– 1									
6	14	00	*us*	31,65	987,5		+ 2									
2	9	0	*us*	26 36,1	37 923,5	(+ 5)	– 1	00	*uss*	26 33,5	37 961,0		– 1	37,5	37,4	ν^{37} undeutl.
3	10	0	*us*	30,95	998,0		—1	00	*us*	28,5	38 033,0		– 1	35,0	34,8	
4	11	1	*ms*	25,8	38 072,5		– 2	00	*uss*	23,4	38 107,0		0	34,5	32,3	ν^{37} sehr undeutl.
5	12	1	*ms*	20,4	150,5		0									
6	13	1	*s*	15,2	226,5		+ 1									
7	14	0	*ms*	09,9	304,0		+ 2									
0	6	0	*ms*	26 27,9	38 042,0		– 1									
1	7	1	*us*	23,0	113,0		– 1									
2	8	1	*ms*	18,15	183,5		– 1	0	*us*	26 15,9	38 216,5		0	33,0	32,1	ν^{37} undeutl.
3	9	2	*s*	13,3	254,5		– 1	0	*us*	11,2	38 285,5		0	30,5	29,8	ν^{37} ,,
4	10	2	*ms*	08,45	325,5	+ 3	– 1									
5	11	1	*ms*	03,55	398,0		0	0	*us*	01,7	38 425,0		+ 2	25,0	25,1	ν^{37} sehr undeutl.
6	12	2	*ms*	25 98,5	472,0	+ 4	+ 2									
7	13	2	*us*	93,8	542,0	+ 6	0									
8	14	2	*ms*	88,85	615,5	+ 3	+ 1									oder $[0,4]^{37}$

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ ber.	Bemerkung
0	5	1	*ms*	26 09,15	38 315,0		+1	0	*us*	26 07,0	38 347,0		+2	32,0	30,6	ν^{37} undeutl.
1	6	2	*s*	04,65	381,5	+2	0									
2	7	3	*s*	00,15	448,0		0									
3	8	3	*s*	25 95,6	515,0	+2	−1									
4	9	2	*s*	91,1	582,0		−1	1	*ms*	25 89,6	38 604,5		−1	22,5	22,6	
5	10	2	*s*	83,5	650,5		0									
0	4	3	*s*	25 90,5	38 590,5	+2	+1									
1	5	4	*ms*	86,3	653,5		+1	2	*ms*	25 84,8	38 676,0	+3	+1	22,5	22,8	
2	6	4	*s*	82,2	715,0	+1	−1	2	*ms*	80,7	38 737,0		0	22,0	21,0	
3	7	3	*s*	77,9	779,5		+1	1	*ms*	76,7	797,5		−1	18,0	19,3	
4	8	2	*s*	73,75	842,0		0	0	*ms*	72,55	860,5		+1	18,5	17,5	
5	9	2	*us*	69,45	907,0		+1									
0	3	4	*s*	25 72,0	38 868,5	+3	0	3	*ms*	25 70,75	38 887,5	⋀	0	18,5	18,6	
1	4	4	*s*	68,1	927,5	+2	0	3	*ms*	66,9	945,5	⋀	+1	18,0	17,0	
2	5	3	*s*	64,2	987,0	+2	0	1	*ms*	63,2	39 001,5	⋀	−1	14,5	15,2	
3	6	3	*s*	60,3	39 046,0	+2	0	2	*ms*	59,45	058,5	⋀	−2	12,5	13,6	
4	7	2	*ms*	56,4	106,0	+2	0	1	*us*	55,6	118,0	⋀	0	12,0	11,9	
5	8	2	*ms*	52,45	166,5		0									auch $[0,2]^{37}$
0	2	6	*s*	25 53,45	39 151,0	+2	+1				[39 162,5]					verdeckt
1	3	5	*s*	49,85	206,5	+3	0	2	*us*	25 49,15	39 217,0	⋀	0	10,5	10,8	
2	4	4	*ms*	46,2	262,5	+2	+1	2	*us*	45,5	273,0	⋀	+2	10,5	9,4	
3	5	2	*ms*	42,6	318,0		0	1	*ms*	42,1	326,0		0	8,0	7,8	
0	1	7	*s*	35,0	39 436,0		0				[39 441,8]					verdeckt
1	2	6	*s*	31,6	489,0	(+1)	+1									
2	3	2	*ms*	28,25	541,0		0									

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ ber.	Bemerkung
3	4	2	*ms*	25 24,8	39 594,5		+1									
4	5	3	*s*	21,6	645,5		0									
5	6	2	*ms*	18,35	696,5	+2	−1									
0	0	6	*s*	25 16,55	39 724,5	+3	0								− 0,6	
		7	*s*	16,45	727,0											Max. von [0,0] [1,1] fehlt oder: Max. = $[n',n'']^{35}$ Kante = $[n',n'']^{37}$
1	1															
2	2	5	*s*	25 10,4	822,5	+2	0									
3	3	5	*s*	07,4	870,0	+3	−2									
4	4	3	*ms*	04,4	917,5	+4	−2									
5	5	2	*s*	01,15	969,5		+1									
1	0	7	*us*	24 95,4	40 062,0	+4	−1	5	*s*	24 95,8	40 055,0	(+2)	0	− 6,5	− 8,3	
2	1	5	*ms*	92,6	106,5	+4	−2	3		93,15	40 098,0	∧	−1	− 8,5	− 9,4	ν^{37} undeutl.
3	2	2		89,9	150,0	+4	−3									
4	3			fehlt												Störungsgebiet (Ursache wegen 3 starker Hg-Linien ?)
5	4			verdeckt	[243,6]			2	*us*	24 84,7	40.231,0		0		−12,3	
6	5	3	*s*	24 81,3	289,0*		0									
7	6	3	*s*	78,75	330,5*	(+6)	−3									
2	0	5	*ms*	24 74,65	40 397,5	+4	0	3	*ms*	24 75,75	40 379,5	+5	−2	−18,0	−15,9	
3	1	5	*ms*	72,1	439,0	+4	0	3	*us*	72,8	423,0	+4	+1	−16,0	−16,8	
4	2	4	*ms*	69,6	480,0	+4	−1	2	*us*	70,7	462,0	∧	−1	−18,0	−17,5	
5	3	3	*us*	67,1	521,0	+4	−1	2	*us*	68,15	504,0	∧	0	−17,0	−18,5	
6	4	1	*us*	64,5	564,0		+1									

* In Unterbanden aufgelöst!

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ ber.	Bemerkung
3	0	3	*ms*	24 54,6	40 727,5	+5	−1	1	*us*	24 55,9	40 706,0	+4	+1	−21,5	−23,3	
4	1	4	*ms*	52,3	765,5	+5	−1	3	*ms*	53,8	40 741,0	∧	−1	−24,5	−24,0	
5	2	4	*ms*	50,05	803,0	+4	−1	3	*us*	51,55	778,5	∧	−1	−24,5	−24,6	
6	3	4	*ms*	47,8	840,5	+4	−2	2	*us*	49,3	40 815,0	∧	−2	−25,5	−25,4	
7	4	3	*ms*	45,6	877,5	+4	−2			verdeckt	[40 853,6]				−26,0	
8	5	2	*ms*	24 43,2	917,5	+3	+1	1	*ms*	24 44,7	40 892,5	+4	+2	−25,0	−26,8	
9	6	2	*s*	41,1	952,5	+3	−2	1	*us*	42,6	928,0	∧	+1	−24,5	−27,6	
10	7	2	*ms*	38,8	991,0	+2	0	0	*us*	40,55	962,0	∧	−1	−29,0	−28,3	
11	8	0	*us*	36,7	41 026,5		−1									auch $[4,0]^{37}$
12	9	0	*us*	34,45	065,0		+1									
13	10	0	*us*	32,3	101,0		+1									sehr undeutl.
4	0	0	*us*	24 35,1	41 055,0		0			verdeckt	[41 025,0]				−30,5	
5	1	1	*us*	33,0	089,0		−1	0	*us*	2434,7	41 059,5		+1	−29,5	−31,1	
6	2	3	*ms*	30,9	124,5	+4	0	2	*us*	32,7	41 094,0		+1	−30,5	−31,6	
7	3	4	*ms*	28,95	157,5	+5	−1				41 126,0					
8	4	3	*ms*	26,85	193,0	+3	+1				159,5					$[n', n'']^{37}$ durch
9	5	4	*ms*	24,95	225,5	+5	0				192,0					$[n'\text{-}1,\ n''\text{-}1]^{35}$
10	6	4	*ms*	24 23,0	258,5	+5	0				225,0					verdeckt
11	7	4	*ms*	21,1	290,5	+4	−1				257,0					
12	8	3	*ms*	19,25	322,5	+4	−1				289,5					
13	9	2	*us*	17,3	355,5	+4	−1				usw.					
14	10	2	*us*	15,4	388,5	+4	0									
15	11	1	*us*	13,6	419,5	+5	0									
16	12	0	*us*	11,5	455,5		+4									sehr undeutl.

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. – ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ ber.	Bemerkung
8	3	1	*us*	24 10,55	41 471,5		+1									
9	4	1	*us*	08,8	502,0		+2	0	*us*	24 11,05	41 463,0		+2	-39,0	-39,1	ν^{37} undeutl.
10	5	2	*us*	07,1	531,0	+2	+1	1	*us*	09,5	490,0		−2	-41,0	-39,5	dito.
11	6	2	*us*	05,6	557,0	+3	−2									
12	7	2	*us*	03,75	589,0	+2	+1									
13	8	2	*us*	02,1	617,5	+2	+2									
14	9			verdeckt	[644,0]											
15	10	2	*us*	23 98,9	41 673,0	+3	+1									
16	11	2	*us*	97,4	699,0	+4	0									
17	12	2	*us*	95,8	727,0	+4	+1									
18	13	2	*us*	94,1	756,5	+2	+3									
19	14	1	*us*	92,65	782,0	+4	+3									
12	6	00	*us*	23 88,5	41 854,5		−1									
13	7	00	*us*	86,95	881,5		+2									
14	8	0	*us*	85,6	905,5		+2									
15	9	1	*ms*	84,2	930,0		+2									
16	10	1	*us*	83,0	950,0		−1									
17	11	0	*us*	81,8	972,0		−2									
18	12	00	*us*	80,45	996,0		−1									
19	13	00	*us*	78,9	42 023,0		+4									

Unidentifizierte Kanten *(J)*: $\lambda\lambda$ 2629,6 (0), 2614,5 (0) 2540,4 (2), 2483,4 (2). Ferner erscheinen sämtliche Quecksilberbogenlinien.

zahlige Numerierung erklärt werden, möglicherweise aber durch das Vorhandensein eines P- und eines Q-Zweiges[1]), entsprechend den in Fig. 2 skizzierten Verhältnissen. Dann müssen sämtliche Kanten des Systems eine Aufspaltung von dieser Grössenordnung aufweisen. Eine deutliche Trennung in zwei scharfe Kanten kann allerdings nur bei der (0,0) Kante festgestellt werden[2]). Hingegen zeigen die stärkeren Banden fast durchwegs eine Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante[3]) (Tabelle 3, 6. Kolonne), was im Sinne von Figur 2 ausgelegt werden mag. Nach dieser Deutung wäre es korrekter, statt der Kanten (Scheitel der P-Zweige) die

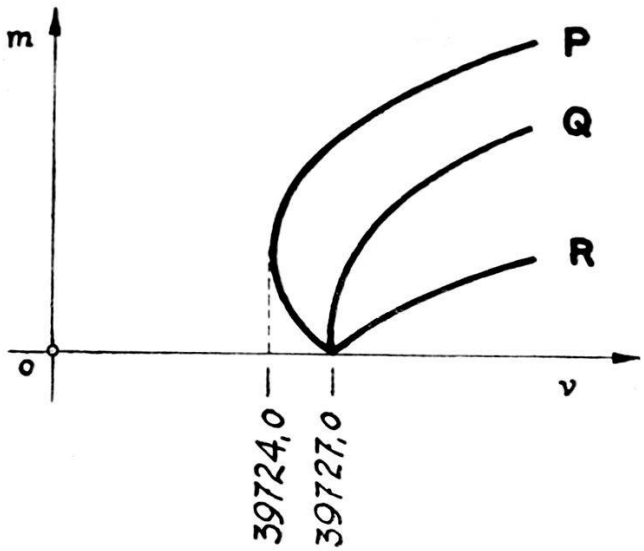

Fig. 2. Zur Aufspaltung der (0,0) Kante.

Maxima (Scheitel der Q-Zweige, die mit den Nullinien der Banden zusammenfallen) zur Berechnung heranzuziehen[4]). Abgesehen aber von der Unsicherheit dieser Nullinienkorrektur haben auch praktische Gründe für die Bevorzugung der scharf definierten Kanten gesprochen.

In Zusammenhang mit der Aufspaltung der (0,0) Kante stehen gewisse Schwierigkeiten bei der Einordnung der Kanten, speziell in der Nullgruppe, wo (mit Ausnahme der (0,0) Kante

[1]) Diese Annahme wird bekräftigt durch eine soeben erschienene Arbeit von W. F. C. Ferguson (Phys. Rev. [2] **32**, 607, 1928), der an den Bandkanten von SnCl eine deutliche Aufspaltung dieser Art festgestellt hat.

[2]) Eine ganz ähnliche Beobachtung macht R. Ritschl (Zeitschr. f. Phys. **42**, 172, 1927) an den Spektren von CuF, CuCl und CuBr, die ebenfalls gerade in der 0,0-Gruppe solcher Aufspaltungen zeigen. Auch Ritschl schliesst daraus auf das wahrscheinliche Vorhandensein zweier Zweige der Rotationslinien.

[3]) Vgl. R. Ritschl, loc. cit., p. 176 (CuJ-Banden).

[4]) Die Anbringung der Nullinienkorrektur, sowie die Berücksichtigung der Quecksilberisotopie (vgl. den Abschnitt über HgBr) würden vielleicht die in n-kubischen Glieder der Kantenformel von HgCl vermeiden lassen.

selbst) die Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante gerade von der Grössenordnung der Chlorisotopenaufspaltung ist. Darauf sind die relativ grossen Abweichungen (beob. — ber., Tabelle 13) in dieser Gruppe zurückzuführen.

Figur 3 gibt eine *graphische Darstellung der Chlorisotopenaufspaltung* $\Delta\,\nu$ in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n' und

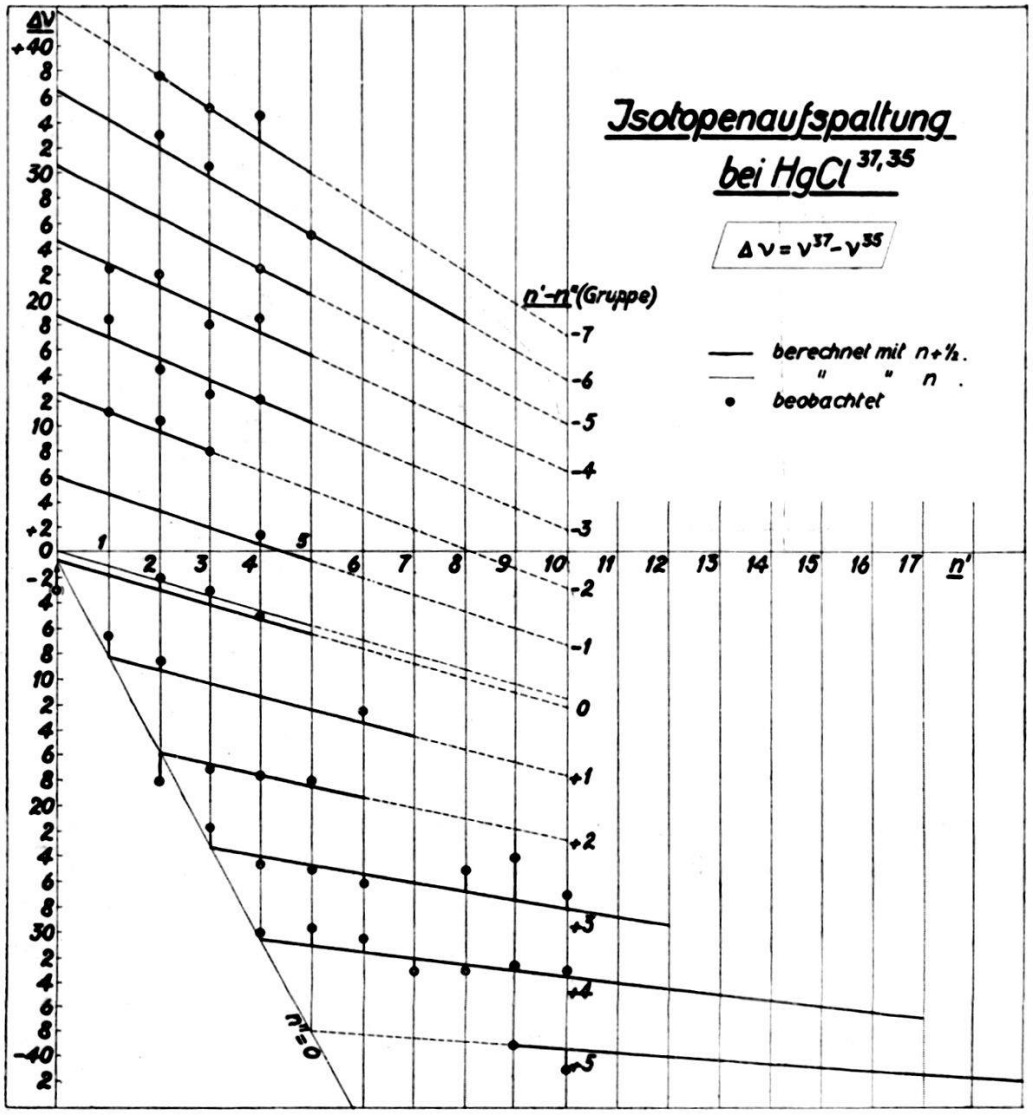

Fig. 3. Isotopenaufspaltung bei $HgCl^{35,37}$.

n''. Die berechneten $\Delta\,\nu$-Werte, die einer gemeinsamen Bandengruppe ($n' - n'' =$ konstant) angehören, sind durch Kurvenzüge verbunden. Die Abweichungen der beobachteten, durch Punkte markierten Werte zeigen zwar keinen systematischen Gang. Sie sind aber doch zu gross, um die Richtigkeit der halbzahligen Numerierung beweisen zu können. Denn die mit ganzen Quantenzahlen errechneten Werte liegen nur wenig (0 bis 1 ν) höher. (In der Nullgruppe als dünne Kurve eingezeichnet.)

Der *Quecksilberisotopeneffekt* konnte bei HgCl nicht mehr nachgewiesen werden. Quecksilber hat die 6 Atomgewichte[1]: 198_d, 199_c, 200_b, 201_e, 202_a und 204_f. Hg^{204} ist aber so schwach, dass jedenfalls nur die Isotopendifferenz (202—198) in Frage kommt. Der damit errechnete Wert $\varrho - 1 = 0{,}0015$ ist rund 15 mal kleiner als derjenige von $HgCl^{35,37}$ ($\varrho - 1 = 0{,}023$). Bei den äussersten Banden macht sich die Isotopenaufspaltung des

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14 →
1	7	7	6	4	3	1	0								
2	7	—	6	5	4	4	2	1							
3	5	5	5	2	4	3	4	3	1	0					
4	3	5	2	5	2	2	3	3	3	2	0				
5	0	4	4	—	3	3	—	2	2	2	2	1			
6		1	4	3	[Hg]	2	2		2	2	2	1	1	0	
7			3	4	1	(3)							2	1	0
8				4	3		(3)							2	0
9				1	3	2									2
10					1	4	2								
11						2	4	2							
12							2	4	0						
13							0	2	3	0					
14								0	2	2	0				
15									0	[ ]	2				
16										1	2	1			
17											1	2	0		
18												0	2		
19													0	2	
20 ↓														0	1

Figur 4. Intensitätskantenschema von HgCl
[ ] bedeutet, dass die betr. Kante verdeckt ist.

Quecksilbers lediglich durch eine Verbreiterung der Kanten bemerkbar[2]).

Der Aufbau des Bandensystems spiegelt sich in dem in Figur 4 dargestellten *Intensitätskantenschema* wieder, in welchem die Zahlenwerte den okular geschätzten Intensitäten der $HgCl^{35}$-Kanten entsprechen. Ein Versuch, auf photometrischem Wege[3]) genauere Werte für die Intensitäten zu erhalten, scheiterte an

[1]) F. W. Aston, Proc. Roy. Soc. Lond. **115** A, 487, 1927.

[2]) Ganz analoge Verhältnisse treten bei SnCl infolge der Isotopie von Sn auf. (W. Jevons, Proc. Roy. Soc. Lond. **110** A, 365, 1926.)

[3]) Herrn Dr. E. Frey, der mir die Aufnahme besorgt hat, sei auch an dieser Stelle bestens gedankt.

der Überbelichtung der Filme. Aber auch die okular geschätzten Werte lassen die parabelförmige Anordnung der Kanten, die theoretisch von CONDON gefordert wird[1]), deutlich erkennen.

In Tabelle 4 werden noch die spektroskopischen Daten von *AuCl*[2]) *und HgCl* miteinander verglichen. Die Molekelkerne

Tabelle 4.

Vergleich zwischen AuCl und HgCl.

Spektr.	ν_e	a'	a''
AuCl	19114	312	383
	19238	316	
HgCl	39700	341	293

dieser zwei Salze stimmen nahezu, für Au^{199} und Hg^{199} völlig, miteinander überein. Wenn die Bandensysteme trotzdem nach Lage (ν_e), Abschattierung ($a' \gtrless a''$) und Struktur (dublett—einfach) sehr verschiedenartig angeordnet sind, so kann das nur vom Unterschied in der Elektronenkonfiguration herrühren. Die Differenz in den Kernschwingungskonstanten a gibt ein Mass für die Wechselwirkung zwischen Elektronen- und Kernschwingungsterm. Bei reinen Rotationsschwingungsbanden müsste offenbar $a'_{AuCl} = a''_{HgCl}$ und $a''_{AuCl} = a'_{HgCl}$ sein.

2. *Quecksilberbromid* (HgBr). Das ebenfalls nach Violett abschattierte Spektrum von HgBr liegt zwischen $\lambda\lambda$ 2700—2450 Å (Tafel I, Fig. 3) und hat durchaus den gleichen Aufbau wie dasjenige von HgCl. Die Identifizierung der langwelligen, oberhalb λ 2650 gelegenen Kanten wird sehr erschwert und schliesslich ganz verunmöglicht durch das Übergreifen eines zweiten Bandensystems (Spektrum der Klasse II). Tabelle 5 enthält die Werte der Bandkanten.

Die *Isotopenaufspaltung* von $HgBr^{79,81}$ ist mehr als 3 mal kleiner als diejenige von $HgCl^{35,37}$. Da aber die Bromisotopen gleiche Stärke besitzen[3]), lassen sie sich auch bei den schwachen, am Ende des Systems gelegenen Kanten nachweisen. Über die

---

[1]) E. CONDON, Phys. Rev. (2) **28**, 1182, 1926.

[2]) Das Bandensystem von AuCl ist von FERGUSON gefunden und analysiert worden. (F. W. C. FERGUSON, Phys. Rev. (2 **31**, 969, 1928.)

[3]) Für Brom (79,9) gilt 79 : 81 = 1 : 1, für Chlor (35,5) gilt 35 : 37 = 3 : 1.

Tabelle 5 HgBr.

n'	n''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. – ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	Bemerkung
0	6	3	*us*	26 65,2	37 509,5*	+2			26 64,55	37 518,5*	+2	+9,0	+9,2	sehr diffus
1	7	3	*us*	61,2	37 566,0*	+4								
2	8	3	*ms*	57,6	617,0*	0			56,9	626,5*	+2	9,5	7,8	
3	9			verdeckt	[671,6]*									
0	5	3	*ms*	26 52,95	37 782,5*	−1			verdeckt	[37 691,2]*			7,7	
1	6	4	*ms*	49,3	734,5*	0			26 48,8	741,5*	0	7,0	7,2	
2	7	4	*ms*	45,4	790,0*	+1			44,95	796,5*	+1	6,5	6,6	
3	8	3	*ms*	41,7	843,0*	+1			41,2	851,0*	+3	8,0	6,0	
0	4	3	*us*	26 40,4	37 862,0*	0			verdeckt					
1	5	4	*s*	36,9	912,0*	−1			26 36,45	37 918,5*	0	6,5	5,8	
2	6	4	*s*	33,25	964,5*	+1			32,85	970,5*	+2	6,5	5,2	
3	7	2	*us*	29,95	38 012,0*	−2								
0	3	4	*s*	26 27,8	38 043,5*	+1			26 27,5	38 047,5*	0	4,0	4,7	
1	4	5	*s*	24,6	089,5*	−2			24,2	095,5*	0	6,0	4,3	
2	5	2	*us*	21,2	139,0*	−1								
5	8	2	*uss*	11,0	288,0*	−1								zweifelhaft
0	2	7	*s*	26 15,35	38 224,5	0			26 15,1	38 228,0*	0	3,5	3,2	ν^{81} undeutlich
1	3	4	*ms*	12,2	270,5*	−1								
2	4	4	*ms*	07,5	338,0*	+20								Störung, oder [6,9] ?
3	5	3	*ms*	05,7	366,0*	+1								
4	6				[412,3]*									durch [0,1] verdeckt
5	7	2	*us*	25 99,3	460,5*	+1								

* Bedeutet Hg(198)Br

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. – ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	Bemerkung
0	1	8	*s*	26 02,7	38 410,0*	+1								
1	2				[38 451,1]*									fehlt
2	3	4	*s*	25 96,75	38 498,0*	−1								
3	4	4	*s*	93,75	542,5*	−1								
4	5	2	*s*	90,7	588,0*	−1								
0	0						6	*s*	25 90,2	38 595,5	0			
1	1						4	*s*	87,4	637,5	0			
2	2						5	*s*	84,45	680,0	0			
3	3						4	*ms*	81,7	722,5	0			
4	4						3	*ms*	78,6	770,5	+5			Störung
5	5								verdeckt	[38 807,5				
6	6						3	*ms*	25 73,25	38 849,5	−1			
7	7				38 896,5	+1	2	*ms*	70,15	896,5	(+4)			oder $[7,7]^{79}$
1	0	7		25 75,0	38 823,5	−1	7	*s*	25 75,15	38 821,0	−1	−2,5	−4,2	
2	1						3	*us*	72,3	864,5	+2			sehr undeutl.
3	2						3	*s*	69,65	904,0	+1			
4	3	5		25 66 85	38 946,5	0	4	*s*	67,1	943,0	−1	−3,5	−3,3	
5	4	4		verdeckt			2	*s*	64,4	984,0	0			
6	5						0	*us*	61,55	39 027,0	+2			
2	0	6		25 60,0	39 051,0	0	6	*s*	25 60,25	39 047,0		−4,0	−4,2	
3	1	5		57,4	39 090,5	+1	5	*s*	57,65	086,5	+1	−4,0	−4,5	
4	2						2	*us*	55,35	122,0	−2			
5	3						1	*us*	52,6	164,0	+2			sehr undeutlich
6	4	2		26 49,9	39 205,5	−1	1	*us*	50,15	201,5	0	−4,0	−5,3	
7	5	3	*us*	25 47,2	39 247,0	+1	2	*us*	47,6	241,0	+1	−6,2	−5,8	undeutl.

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. – ber.	$\nu^{81} - \nu^{79}$ beob.	$\nu^{81} - \nu^{79}$ ber.	Bemerkung
3	0	5	*ms*	25 45,15	39 278,5	+3	4	*ms*	45,55	39 272,5	+3	– 6,0	– 6,1	
4	1	5	*ms*	42,9	313,5	+1	4	*s*	43,3	39 307,0	+1	– 6,5	– 6,4	
5	2	4	*ms*	40,5	350,5	+1	3	*s*	41,0	343,0	0	– 7,5	– 6,6	
7	4	1		35,65	426,0	+2			verdeckt	[416,5]				
4	0	3	*ms*	25 31,0	39 498,5	0	2	*s*	25 31,5	39 490,5	0	– 8,0	– 8,0	
5	1	4	*ms*	28,7	534,0	+1	3	*s*	29,35	524,0	–1	–10,0	– 8,3	
6	2	4	*us*	26,5	568,5	0	3	*ms*	27,0	560,5	+1	– 8,0	– 8,5	
7	3	3	*ms*	24,35	602,0	–2	3	*ms*	24,9	593,5	–1	– 8,5	– 8,7	
8	4	2	*us*	22,15	637,0	–2	1	*us*	22,7	628,0	–2	– 9,0	– 8,9	
9	5	0	*us*	19,7	675,5	+2	0	*us*	20,4	664,5	0	–11,0	– 9,2	
6	1	1	*ms*	25 14,9	39 751,0	–1	1	*ms*	25 15,45	39 742,5	0	– 8,5	–10,0	
7	2	2	*ms*	12,7	786,0	+1	1	*s*	13,4	775,0	0	–11,0	–10,3	
8	3	3	*us*	10,55	820,0	+1	2	*ms*	11,35	807,0	–1	–13,0	–10,5	
9	4	3	*ms*	08,5	852,5	+1	2	*ms*	09,2	841,5	0	–11,0	–10,6	
10	5	2	*us*	06,6	882,5	–2	2	*ms*	07,1	874,5	0	– 8,0	–10,8	
11	6	1		04,3	919,5	+1	1	*us*	05,1	906,5	–1	–13,0	–11,1	
14	9						0	*uss*	24 98,7	40 008,5	+2			zweifelhaft
8	2	1	*uss*	24 99,15	40 001,5	+1	1	*uss*	25 00,0	39 988,0	–1	–13,5	–12,0	
9	3	1	*us*	97,2	033,0	+1	1	*us*	24 98,0	40 020,0	+1	–13,0	–12,2	
10	4	2	*ms*	95,35	062,5	0	2	*ms*	96,0	052,0	+1	–10,5	–12,3	
11	5	2	*us*	93,35	094,5	0	2	*us*	94,15	081,5	0	–13,0	–12,5	
12	6	2	*us*	91,35	126,5	+1	2	*us*	92,3	111,5	–1	–15,0	–12,7	
13	7	1	*us*	89,35	159,0	+2	1	*us*	90,2	145,5	+1	–13,5	–12,9	
14	8	1	*uss*	24 87,6	40 187,5	–1	1	*uss*	24 88,3	40 176,0	+1	–11 5	–13,0	
15	9	1	*uss*	85,6	40 219,5	0	1	*uss*	86,5	40 104,0	–3	–15,5	–13,1	

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgBr(79)	beob. – ber.	J	S	λ	ν HgBr(81)	beob. ber.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ beob.	$\nu^{81}-\nu^{79}$ ber.	$\nu^{202}-\nu^{198}$ beob.	$\nu^{202}-\nu^{198}$ beob.	$\nu^{202}-\nu^{198}$ ber.
12	5	1	*us*	24 80,65	40 300,0	– 1	1	*us*	24 81,55	40 285,0	+ 1	– 15,0	– 14,0	– 6,5	– 6,0	– 4,4
12	5	1	*us*	80,25	306,5*	+ 1	1	*us*	81,2	291,0*	– 1	– 15,5	– 14,1			
13	6	1	*us*	78,7	40 331,5	+ 1	1	*us*	79,85	40 313,0	– 4	– 18,5	– 14,2	– 6 5	– 7,0	– 4,4
13	6	1	*us*	78,3	338,0*	+ 3	1	*us*	79,4	320,0*	– 1	– 18,0	– 14,2			
14	7	1	*us*	77,0	40 359,0	– 1	1	*us*	77,8	40 346,0	0	– 13,0	– 14,2	– 5,0	– 5,0	– 4,5
14	7	1	*us*	76,7	364,0*	– 1	1	*us*	77,5	351,0*	+ 1	– 13,0	– 14,3			
15	8	1	*us*	75,15	40 389,5	0	1	*us*	75,8	40 375,5	0	– 14,0	– 14,3	– 4,5	– 4,5	– 4,5
15	8	1	*us*	74,85	394,0*	0	1	*us*	76,0	379,0*	– 1	– 15,0	– 14,3			
16	9	1	*us*	73,5	40 416,5	– 2	1	*us*	74,45	40 401,0	– 4	– 15,5	– 14,3	– 7,0	– 8,0	– 4,6
16	9	1	*us*	73,05	423,5*	– 1	1	*us*	73,95	409,0*	0	– 14,5	– 14,4			
17	10	1	*us*	71,85	40 443,5	– 5	1	*us*	72,75	40 428,5	– 6	– 15,0	– 14,5	– 5,5	– 6,0	– 4,6
17	10	1	*us*	71,5	449,0*	– 5	1	*us*	72,4	434,5*	– 4	– 14,5	– 14,7			

Folgen noch einige sehr schwache, zu einem Kontinuum verschmolzene Bandengruppen.

Unidentifizierte Kanten: $\lambda\lambda$ 26 22,2 (1) [5,9 ?], 2618,7 (2) [6,10 ?], 2604,1 (2), 2586,0 (1). Ferner erscheinen sämtliche Quecksilberbogenlinien.

* Bedeutet Hg(198)Br, im andern Fall Hg(202)Br.

Isotopenverhältnisse von HgBr, verglichen mit denjenigen von HgCl, gibt Tabelle 6 Aufschluss.

Tabelle 6.
Isotopenfaktor bei HgCl und HgBr.

Spektr.	M'	M_1	M_2	$\varrho - 1$
HgCl	200,6	35	37	−0,0230
	35,5	202	198	+0,0015
HgBr	200,6	79	81	−0,0089
	79,9	202	198	+0,0029

Mann erkennt, dass sich für HgBr die Halogenisotopie ungünstiger, die *Quecksilberisotopie* aber günstiger als für HgCl gestaltet. Der Isotopeneffekt des Quecksilbers äussert sich bei den HgBr-Banden zunächst in einer merklichen Verbreiterung

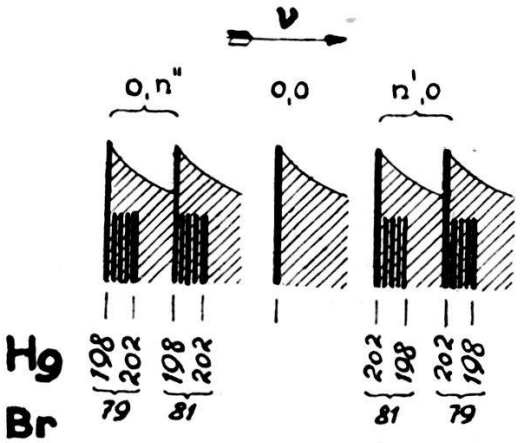

Fig. 5. Zur Quecksilberisotopie von HgBr.

der Kanten. An den Banden der äussersten Gruppe ($n' - n'' = +7$) schliesslich lassen sich zwei Maxima[1]) feststellen, die den Quecksilberisotopen 202 und 198 zuerkannt werden (vgl. Tabelle 4). Für eine Berücksichtigung der Quecksilberisotopie spricht auch der Umstand, dass sich dann die in n kubische Kantenformel auf eine quadratische vereinfachen lässt. Figur 5 soll dies erläutern. In stark übertriebenen Verhältnissen ist für je eine Kante links und rechts der (0,0) Kante die Isotopenaufspaltung dargestellt worden. Diesem Schema entsprechend müssen alle rechts von $\nu_{0,0}$ liegenden Kanten ($\nu > \nu_{0,0}$) mit $Hg^{202}Br$, die links von $\nu_{0,0}$ liegenden ($\nu < \nu_{0,0}$) aber mit $Hg^{198}Br$ (in Tab. 4 durch * mar-

[1]) Scharfe Enden einer breiten Kante.

kiert) identifiziert werden[1]). Die Berechtigung dieser Annahme bestätigt sich in den Kantenformeln. Sämtliche Kanten, deren $\nu > \nu_{0,0}$ sind, lassen sich befriedigend durch quadratische Gleichungen (eine für $Hg^{202}Br^{79}$ und eine für $Hg^{202}Br^{81}$) wiedergeben. Wollte man diese Formeln auch auf die übrigen Kanten ($\nu < \nu_{0,0}$) ausdehnen, so würde man durchwegs zu grosse Werte errechnen. Die Abweichungen lassen sich zwar durch Einführung von kubischen Gliedern (n^3) beheben, viel einfacher aber durch Umrechnung von $Hg^{202}Br$ auf $Hg^{198}Br$.

Aus der empirisch ermittelten Kantenformel:

$$\nu_{n',n''} = 38574{,}4 + 228{,}5\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 186{,}25\,(n'' + \tfrac{1}{2}) - 0{,}950\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}975\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2 \quad Hg^{202}Br^{81}$$

berechnen sich für die übrigen Isotopenwerte die in Tabelle 7 zusammengestellten Daten.

Tabelle 7.
Kantenformeln für HgBr.

Hg	Br	Berechnet mit	a'	a''	b'	b''	ν_e
202	81	empirisch	228,5	186,25	0,950	0,975	38574,4
*198	81	$\varrho_I = 1{,}0029$	229,15	186,78	0,955	0,981	
202	79	$\varrho_{II} = 1{,}0089$	230,53	187,91	0,967	0,993	
*198	79	$\varrho_I \cdot \varrho_{II} = 1{,}0117$	231,18	188,43	0,973	0,998	

Nur in der Gruppe ($n' - n'' = 7$) können alle 4 Isotopenkanten nebeneinander festgestellt werden (vgl. Tabelle 5).

Das in Figur 6 dargestellte *Intensitätsschema* zeigt den gleichen Aufbau wie dasjenige von HgCl. Ein kleiner Unterschied wird durch die Stellung der (0,0) Kante bedingt, die von (1,0) und (0,1) an Intensität übertroffen wird. Ferner sei auf das Fehlen der (1,2) Kante aufmerksam gemacht. Das Analogon dazu bildet das Ausfallen von (1,1) bei HgCl.

3. *Quecksilberjodid* (HgJ) hat zwischen $\lambda\lambda$ 2800 und 2500 Å ein unentwirrbares System von Banden, die am langwelligen Ende nach Violett, am kurzwelligen aber nach Rot abschattiert sind. In der Mitte bilden sich Gruppen von starken, linienartigen Kanten, die keine ersichtliche Abschattierung zeigen. Das Ganze macht einen durchaus regellosen Eindruck, der wahrscheinlich durch Überlagerung zweier entgegengesetzt abschattierter Bandensysteme zustande kommt. Die langwelligen Kanten, die gewisse

[1]) Die sehr schwache Isotope Hg^{204} dürfte ausser Betracht fallen.

Regelmässigkeiten aufweisen, verlieren sich in den Ausläufern eines bei λ 3100 Å beginnenden, nach Violett abschattierten Spektrums der Klasse II (vgl. unter Abschnitt II). Von einer Wiedergabe der gemessenen Werte wird abgesehen.

4. *Cadmiumjodid* (CdJ). Von den Cadmium- und Zinkhalogeniden zeigt CdJ dasjenige Bandensystem, das am meisten den Spektren von HgCl und HgBr gleicht. Wie diese, besteht es

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	6	8	7	4	3	3	3	.	.		
1	7	4	—	4	5	4	4	3	.	.	
2	6	3	5	4	4	2	4	4	3	.	.
3	5	5	3	4	4	3	—	2	3	.	.
4	3	5	2	4	3	2	[ ]	—			.
5		4	4	1	2	[ ]		2	2		
6		1	4	—	1	0	3				
7			2	3	1	3		2			
8			1	3	2						
9				1	3	0					
10					2	2					
11						2	1				
12						1	2	—			
13							1	1	—		
14								1	1	0	
15									1	1	
16										1	
17											1

Fig. 6. Intensitätskantenschema von HgBr.
Die mit [ ] bezeichneten Kanten sind verdeckt.

aus zahlreichen, nach Violett abschattierten Banden, die aber bei längeren Wellen, zwischen $\lambda\lambda$ 3500—3300 Å, liegen (Taf. I, Fig. 4). Die Werte der Bandkanten sind in Tabelle 8 zusammengestellt.

Die Bandkanten genügen der Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = {} & 29530{,}0 + 196{,}6\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 178{,}5\,(n'' + \tfrac{1}{2}) \\ & - 0{,}70\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}625\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \text{CdJ.}$$

Die starken Abweichungen der langwelligen Kanten (in Tabelle 8 als unsicher bezeichnet) weisen auf die Notwendigkeit einer in n kubischen Formel hin. Eine solche wäre aber zwecklos, solange die *Isotopie von Cadmium* nicht berücksichtigt werden

Tabelle 8. CdJ.

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
10	18	1	*ms*	35 16,85	28 426,5	– 2	
11	19	1	*ms*	12,95	458,0	+ 3	
12	20	2	*ms*	09,3	487,5	+ 6	
13	21	1	*us*	06,4	28 511,0	+ 4	
14	22	1	*ms*	02,7	541,5	+ 8	
10	17	1	*us*	34 97,8	28 581,5	– 3	
11	18	2	*ms*	93,95	612,5	+ 3	
12	19	2	*ms*	90,95	637,5	+ 3	unsicher
13	20	3	*ms*	87,7	664,0	+ 4	oder [7,13
14	21	3	*ms*	84,55	690,0	+ 5	oder [8,14
9	15	3	*ms*	34 81,2	28 717,5	0	
10	16	3	*ms*	78,2	742,5	+ 1	
11	17	2	*us*	74,95	769,0	+ 3	
12	18	2	*uss*	72,0	793,5	+ 4	
9	14	1	*us*	34 61,9	28 877,5	0	
10	15	1	*us*	59,1	901,0	+ 1	
4	8	3	*ms*	34 56,35	28 924,0	– 4	
5	9	4	*ms*	53,6	947,0	– 4	
6	10	3	*ms*	50,6	972,0	– 1	
7	11	3	*ms*	48,0	994,0	– 1	
8	12	2	*ms*	45,3	29 017,0	0	
9	13	1	*ms*	42,95	036,5	– 2	
2	5	2	*us*	34 40,85	29 054,0	0	
3	6	2	*ms*	38,5	074,0	– 1	
4	7	3	*us*	34 35,85	29 096,5	0	
5	8	2	*ms*	33,55	116,0	– 2	
6	9	2	*ms*	30,95	138,0	– 1	
7	10	1	*ms*	28,5	159,0	– 1	
8	11	1	*us*	26,0	180,0	0	
1	3	2	*ms*	34 23,1	29 205,0	– 1	
2	4	3	*ms*	20,75	225,0	– 2	
3	5	3	*ms*	18,5	244,0	– 3	
4	6	2	*ms*	16,0	265,5	– 1	
5	7	2	*ms*	13,5	287,0	+ 1	
6	8	1	*ms*	11,5	304,0	– 2	
7	9	0	*us*	08,9	326,5	+ 1	

Tabelle 8 CdJ (Fortsetzung).

n'	n''	J	$^{*}S$	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	1	5	*s*	34 04,8	29 362,0	0	
1	2	3	*s*	02,4	382,5	+ 2	
2	3	4	*ms*	00,35	29 400,5	+ 1	
3	4	2	*us*	33 98,2	419,0	0	
4	5	1	*us*	96,05	437,5	0	
5	6	0	*uss*	93,5	459,5	+ 3	
6	7	0	*us*	91,15	480,0	+ 5	
7	8	0	*us*	89,2	497,0	+ 3	
8	9	1	*ms*	87,35	513,0	+ 2	
9	10	1	*ms*	85,6	528,5	– 1	
0	0	7	*s*	33 84,4	29 539,0	0	
1	1			82,6	554,5	– 2	stark überschattet
2	2				[575,0]		fehlt
3	3	1	*us*	33 79,25	29 584,0	– 8	
4	4	2	*s*	76,25	610,0	0	
5	5	2	*s*	74,35	627,0	0	
6	6	3	*ms*	72,25	645,0	+ 1	
7	7	3	*ms*	70,35	662,0	+ 1	
8	8	2	*ms*	68,4	679,0	+ 1	
9	9	2	*ms*	66,55	695,5	0	
10	10	1	*ms*	64,6	712,5	+ 1	
1	0	5	*ms*	33 62,2	29 734,0	0	
2	1	6	*ms*	60,35	750,5	0	
3	2	5	*ms*	58,3	768,5	+ 1	
4	3	4	*ms*	56,5	784,5	+ 1	
5	4	2	*us*	54,8	799,5	0	
6	5	1	*uss*	53,0	815,5	0	
10	9	1	*us*	46, 05	877,5	0	
11	10	2	*ms*	44,25	893,5	+ 1	
12	11	3	*ms*	42,45	909,5	+ 2	
2	0	2	*ms*	33 40,85	29 924,0	– 4	
3	1	3	*us*	39,0	940,0	– 3	
4	2	3	*ms*	37,0	958,5	0	
5	3	4	*ms*	35,45	972,5	– 1	
6	4	4	*us*	33,8	987,0	0	
7	5	3	*uss*	32,25	30 001,0	– 1	
8	6	2	*uss*	30,65	015,0	– 1	

Tabelle 8 CdJ (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
9	7	2	*uss*	33 29,05	30 030,0	– 1	
10	8	1	*uss*	27,5	044,0	– 1	
11	9	0	*uss*	25,75	060,0	+ 1	
4	1	1	*ms*	33 17,4	30 135,5	+ 1	
5	2	2	*ms*	16,0	148,0	0	
6	3	2	*ms*	14,35	163,0	+ 2	
7	4	3	*ms*	12,9	176,5	+ 2	
8	5	3	*us*	11,65	187,5	0	
9	6	3	*us*	10,4	199,0	– 2	
10	7	2	*us*	08,7	30 214,5	+ 1	
11	8	2	*us*	07,35	227,0	+ 1	
12	9	2	*us*	06,2	237,5	– 1	
13	10	1	*uss*	04,8	250,5	– 1	
14	11	1	*uss*	03,6	261,5	– 2	
15	12	0	*uss*	02,25	273,5	– 2	
16	13	0	*uss*	00,85	286,5	– 1	
11	7	1	*us*	32 89,3	30 393,0	– 2	
12	8	1	*us*	88,2	30 403,0	– 3	

Unidentifizierte Kanten: am langwelligen Ende liegen 3 scharfkantige, nach Violett abschattierte Kanten 3586,3 (0) 3563,2 (3) und 3541,1 (4), die ersichtlich nicht mehr in obiges Kantensystem passen.

Ferner erscheinen alle Cadmiumbogenlinien.

kann. Die Cadmiumisotopen[1]) haben, was Zahl und Stärkeverteilung anbelangt, fast den gleichen Aufbau wie die Quecksilberisotopen. Obwohl die Aufspaltung für $Cd^{110,114}J$ diejenige für $Hg^{198,202}Br$ etwa dreimal übertrifft (vgl. Fig. 10), äussert sie sich nur qualitativ in einer Unschärfe der Bandkanten. Zum Teil ist dies auf die merklich kleinere Dispersion der Quarzprismen zurückzuführen, zum Teil aber auch auf das Bandensystem selbst, dessen äussere Kanten im Vergleich zu den entsprechenden Partien von HgBr und HgCl nur undeutlich erscheinen.

Das in Figur 7 dargestellte *Kantenschema* zeigt die übliche Intensitätsverteilung. Kleine Abnormitäten treten in den Gruppen $(n' - n'' = 0)$ und $(n' - n'' = 1)$ auf, die beide ein deutliches Wiederansteigen der Intensitätswerte aufweisen.

[1]) 110_c, 111_d, 112_a, 113_e, 114_b, 116_f.

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
0	7	5																					
1	5	2	3	2																			
2	2	6	–	4	4	2																	
3		3	5	1	2	3	2																
4		1	3	4	2	1	2	3	3														
5			2	4	2	3	0	2	2	4													
6				2	4	1	3	0	1	2	3												
7					3	3	–	3	0	0	1	3	[Cd]	( )									
8						3	3	–	2	1		1	2	[Cd]	( )								
9							3	2	–	2	1			1	1	3	[Cd]						
10								2	1	1	1					2	3	1	1				
11								1	2	0	2							2	2	1			
12									1	2		3							1	2	2		
13											1										(3)	1	
14												1									(3)	1	
15													0										
16														0									

Figur 7. Intensitätskantenschema von CdJ.
[Cd] bedeutet, dass die betr. Kante durch eine Cd-Linie verdeckt ist.
Die (Zahlen) gehören möglicherweise an die mit ( ) bezeichneten Stellen.

5. *Cadmiumbromid* (CdBr). Das nach Violett abschattierte Bandensystem besteht aus wenigen starken Gruppen, deren Einzelbanden sich nur undeutlich erkennen lassen. Tabelle 9 enthält die Werte der Bandkanten.

Tabelle 9. CdBr.

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	3	1	*us*	32 47,2	30 787,0	+1	
1	4	3	*ms*	44,2	815,5	+2	
2	5	2	*us*	41,7	839,0	–1	
3	6	1	*uss*	39,15	863,5	–3	
4	7	1	*uss*	36,55	888,0	–3	
0	2	4	*ms*	32 23,45	31 013,5	0	
1	3	5	*s*	20,8	039,5	0	
2	4	3	*us*	18,2	064,5	–1	
3	5	3	*ms*	15,4	091,5	+2	
0	1	8	*s*	31 99,95	31 241,5	0	
1	2	6	*s*	97,4	266,5	0	stark überschattet
2	3	4	*ms*	94,9	291,0	0	dito.
3	4	2	*us*	92,25	317,0	+2	undeutlich

Tabelle 9 CdBr (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	0	9	*s*	31 76,65	31 470,5	0	
1	1	(5)		74,3	494,0	– 1	sehr undeutl.
2	2	(3)		71,9	518,0	0	dito.
1	0	7	*s*	31 51,35	31 723,5	0	
2	1	5	*s*	48,95	747,5	+ 2	
3	2	3		46,65	770,5	+ 2	sehr undeutl.
4	3	0		44,6	791,5	+ 2	dito.
2	0	2	*us*	31 26,5	31 975,5	+ 1	
3	1	3	*us*	24,45	996,5	+ 1	
4	2	1	*uss*	22,7	32 014,5	– 2	

Einige weitere schwache, aber scharfe Kanten bei $\lambda\lambda$ 3095,1 (3) 3092,5 (1) 3075,4 (0) scheinen anderen Ursprungs zu sein.

Ferner erscheinen alle Cadmiumbogenlinien.

Die Kantenformel lautet:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 31458{,}3 + 254{,}5\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 230{,}0\,(n'' + \tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}75\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}50\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \mathrm{CdBr}$$

Dass weder die Cadmium- noch die Bromisotopie beobachtet werden konnte, ist nach dem über CdJ Gesagten nicht verwunderlich. Beide Isotopeneffekte sind von der Grössenordnung desjenigen von CdJ (vgl. Fig. 10). Ausserdem fehlen die Banden hoher Laufzahl, bei denen sich die Isotopie am grössten auswirkt.

6. *Zinkjodid* (ZnJ). Nach Lage und Aussehen ähnelt das Bandensystem von ZnJ ausserordentlich demjenigen von CdBr. Die in Tabelle 10 zusammengestellten Kanten genügen folgender Gleichung:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 30117{,}6 + 248{,}2\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 223{,}4\,(n'' + \tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}70\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}75\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \mathrm{Zn^{64}J}$$

In der $(n' - n'' = -3)$ Gruppe lässt sich der *Zinkisotopeneffekt* nachweisen. Zink hat die Atomgewichte 64, 66, 68 und 70, von denen 64 und 66 stark überwiegen (chemisches Atomgewicht = 65,35). Dementsprechend dürfen wir in der Isotopenformel $M_1 = 64$, $M_2 = 66$ und $M' = 127$ (Jod) setzen und erhalten für $\varrho - 1 = 0{,}01$. Schreiben wir obige Kantenformel der stärkeren Isotope ($Zn^{64}J$) zu, so berechnet sich daraus für die in Tabelle 10 mit * bezeichneten Kanten ($Zn^{66}J$) folgende Formel:

$$\left.\begin{aligned} \nu_{n',n''} = 30117{,}6 + 245{,}7\,(n' + \tfrac{1}{2}) - 221{,}2\,(n'' + \tfrac{1}{2}) \\ - 0{,}69\,(n' + \tfrac{1}{2})^2 + 0{,}73\,(n'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned}\right\} \mathrm{Zn^{66}J}$$

Tabelle 10. ZnJ.

m'	n''	J	S	λ	ν	beob. – ber.	Bemerkung
0	3	0	*us*	33 92,6	29 467,5	– 1	
0	3	1	*uss*	91,7	475,5*	0	undeutlich
1	4	1	*us*	89,2	29 497,0	– 1	
1	4	2	*us*	88,2	506,0*	+ 2	undeutlich
2	5	2	*us*	85,75	29 527,0	– 1	
2	5	2	*us*	85,0	533,5*	0	
3	6	2	*us*	82,35	29 557,0	0	
3	6	3	*us*	81,6	563,5*	+ 1	
4	7	1	*ms*	79,2	29 584, 5	– 3	
4	7	1	*us*	78,5	90,5*	– 1	
5	8	1	*ms*	75,15	29 620,0	+ 3	
5	8	0	*uss*	74,4	26,5*	+ 5	undeutlich
6	9	00	*ms*	72,1	29 646,5	0	
0	2	4	*ms*	33 67,35	29 688,5	+ 1	
1	3	6	*ms*	54,3	29 716,0	0	
2	4	5	*ms*	61,2	743,5	0	
3	5	5	*ms*	57,95	771, 5	0	
4	6	3	*mr*	54,85	799,0	– 1	
5	7	1	*ms*	51,35	830,0	+ 2	
6	8	0	*us*	48,3	857,5	+ 1	undeutlich
6	8	0	*us*	47,8	862,0*	+ 3	dito.
0	1	8	*s*	33 42,65	29 908,0	0	
1	2	6	*s*	39,5	936,0	+ 2	
2	3	5	*ms*	36,5	963,0	+ 2	
3	4	4	*ms*	33 33,6	29 989,0	+ 2	
4	5	1	*us*	30,8	30 014,0	0	
5	6	2	*ms*	27,8	041,5	0	
0	0	10	*s*	33 18,05	129,5	0	
1	1	7		15,0	157,0	+ 2	stark überschattet
1	0	7	*s*	32 91,1	376,5	0	
2	1	6	*us*	88,6	399,5	– 1	
3	2	5	*us*	86,0	423,5	0	
2	0	0	*us*	32 64,7	622,0	0	
3	1	1	*us*	62,7	640,5	– 4	
4	2	1	*ms*	59,9	667,0	+ 1	
5	3	1	*us*	57,8	686,5	– 2	

* bedeutet Zn(66)J, im andern Fall Zn(64)J.

Eine schwache Gruppe mit scharfer Kante bei λ 3236,0 (2) und scharfem Maximum bei λ 3234,4 scheint andern Ursprungs zu sein.

Ferner erscheinen alle Zinkbogenlinien.

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7
0	9	8	4	1				
1	7	8	6	5	2			
2	2	5	3	4	3	2		
3		3	3		2	3	1	
4			1	0				1

Fig. 8.
Intensitätskantenschema von CdBr.

n′ \ n″	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	10	8	4	0						
1	7	7	6	6	1					
2	0	6		5	5	2				
3		1	5		4	5	3			
4			1			1	3	1		
5				1			2	1	1	
6									0	0

Fig. 9.
Intensitätskantenschema von ZnJ.

In Figur 8 und 9 sind die *Intensitätskantenschemen* von ZnJ und CdBr dargestellt, die keiner weiteren Bemerkung bedürfen.

7. *Zinkbromid* (ZnBr), *Zinkchlorid* (ZnCl) und *Cadmiumchlorid* (CdCl) zeigen keine oder nur zweifelhafte Banden der Klasse I (zwischen $\lambda\lambda$ 3400—2900) (vgl. Tab. 2). Eine Gesetzmässigkeit kann nicht erkannt werden.

Bandenträger. Da sowohl Kanten- wie Isotopenformel auf der Annahme zweiatomiger Moleküle beruhen, kommt als Träger dieser Banden der Klasse I das zweiatomige Metallhalogenid in Frage. In Anlehnung an Untersuchungen von Mulliken[1]) und von Terenin[2]) wird man sich den Zerfall der chemisch dreiatomigen Salze folgendermassen vorstellen:

$2\,MeHal_2 = MeHal$ + angeregtes Metall + unangeregtes Halogen (3).

Dass die Bandensysteme der Quecksilber-Cadmium- und Zinkhalogenide, so weit sie hier analysiert werden konnten, nach Violett abschattiert sind, bestätigt sehr schön eine von Ludloff aufgefundene Regel[3]). Nach dieser müssen nämlich die Spektren von Molekülen mit ungerader Elektronenzahl Violettabschattierung zeigen und vice-versa.

Isotopeneffekt. Als Abschluss dieses Kapitels möge eine Übersicht über die Isotopenaufspaltungen Platz finden, wie diese sich in den Oszillationsbanden der Quecksilber-Cadmium- und Zinkhalogenide widerspiegeln. Da es dabei wesentlich auf eine Abschätzung der Grössenordnung ankommt, so kann man unter Vernachlässigung der in n quadratischen Glieder (b' und $b'' = 0$)

---

[1]) R. S. Mulliken, Phys. Rev. (2) **26**, 1, 1925.

[2]) A. Terenin, Zeitschr. f. Phys. **49**, 865, 1928, und ebenda **44**, 713, 1928.

[3]) H. Ludloff, Naturw. **14**, 981, 1926, und **15**, 409, 1927.

und bei Benützung ganzer Quantenzahlen von folgender Näherungsformel für die Isotopenaufspaltung $\Delta\, \nu$ ausgehen.

$$\Delta\, \nu = \nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1)\,(a'_0\, n' - a_0''\, n'')^{1)}.$$

Die Indizes 1 und 2 beziehen sich auf die Isotopengewichte M_1 und M_2. Beschränken wir uns auf Nullkanten, indem wir z. B. $n'' = 0$ setzen, so erhalten wir einfach:

$$\Delta\, \nu = \nu_2 - \nu_1 = (\varrho - 1) \cdot a' n'$$

Der Isotopenfaktor ϱ berechnet sich aus den Aston'schen Massenspektrogrammen, die Konstanten a' aus den Kantenformeln. Für 5 von 9 Salzen, nämlich für HgCl, HgBr, CdJ, CdBr und ZnJ kennen wir diese Formeln und damit auch die zugehörigen a'. Um aber auch die Werte der übrigen 4 Salze wenigstens ungefähr zu erhalten, kann man folgendermassen vorgehen. Nach Kratzer[2]) ist die Kernschwingungskonstante $a = \frac{\alpha}{\sqrt{\mu}}$, wo α ein Proportionalitätsfaktor und $\mu = \frac{1}{M} + \frac{1}{M'}$ (M und M' sind die Gewichte der Molekülkomponenten) bedeutet. Unter der Annahme, dass der Faktor α für ähnliche Salze angenähert konstant bleibt, gilt dann:

$$a_1 : a_2 = \frac{1}{\sqrt{\mu_1'}} : \frac{1}{\sqrt{\mu_2'}}\,.$$

Nach dieser Proportion können wir z. B. a für HgJ (im folgenden kurz mit a_{HgJ} bezeichnet) aus a_{CdJ} oder a_{HgBr} berechnen. CdJ und HgBr stehen HgJ offenbar am nächsten. Die so errechneten Werte sind in Tabelle 11 angeführt.

Tabelle 11.

Salz	a'	$\frac{1}{\sqrt{\mu}}$	a_x
HgBr	340	0,182	200
HgJ	230	0,132	
CdJ	x	0,114	180

Als Mittelwert erhält man aus Tabelle 11 für $a_{\mathrm{HgJ}} = 190$. Auf analoge Weise findet man $a_{\mathrm{CdCl}} = 330$, $a_{\mathrm{ZnCl}} = 360$, $a_{\mathrm{ZnBr}} = 290$.

[1]) Zwischen den mit $(n + \frac{1}{2})$ berechneten a und den mit $(n + 0)$ berechneten a_0-Werten besteht die einfache Beziehung $a_0 = a - b$. Da wir die b vernachlässigen, dürfen wir $a_0 = a$ setzen. Der dadurch begangene Fehler ist durchwegs kleiner als 1%.

[2]) A. Kratzer, Zeitschr. f. Phys. **3**, 289, 1920, und Ann. d. Phys. **67**, 127, 1923.

Der Fehler wird maximal 10% betragen, bei a_{ZnCl} sicher erheblich weniger[1]).

Unter Benützung dieser Zahlenwerte sind in Figur 10 die Isotopenaufspaltungen für gleiche Kanten ($n' = 5$, $n'' = 0$) dargestellt worden. Die Stärke einer Linie entspricht der ungefähren Häufigkeit der betreffenden Isotope. Die durch Pfeile hervorgehobenen Isotopenaufspaltungen konnten quantitativ festgestellt werden.

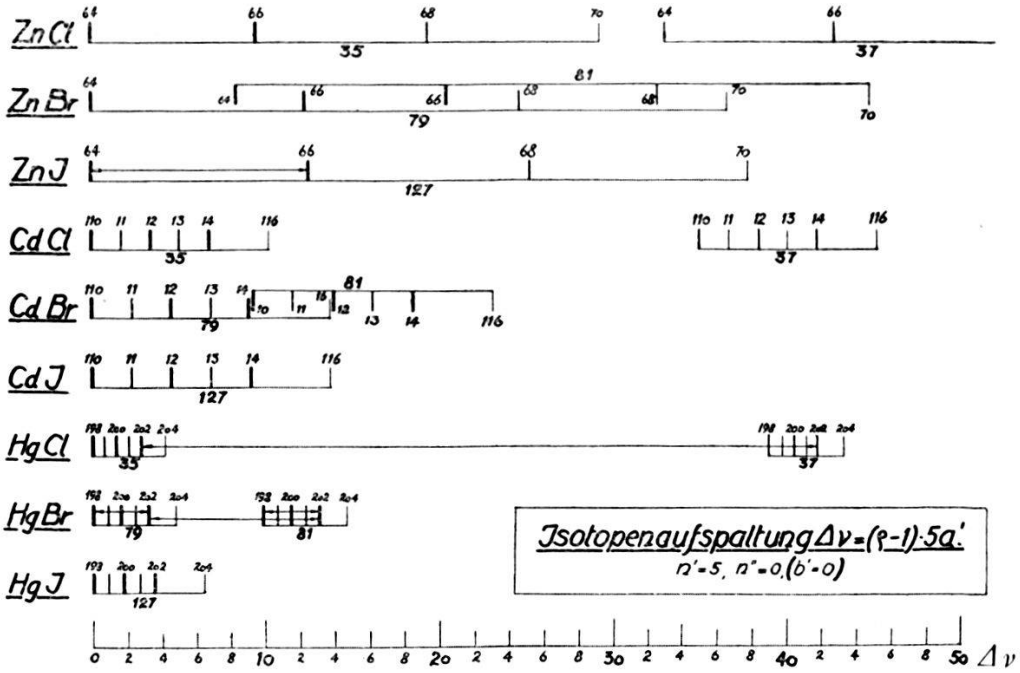

Fig. 10. Isotopenaufspaltungen bei den Hg-, Cd- und Zn-Halogeniden.

Da für die Auflösung nicht $\Delta \nu$, sondern $\Delta \lambda = \frac{\Delta \nu}{\nu^2} \cdot 10^8$ Å massgebend ist, so liegen die Verhältnisse für die langwelligen Spektren der Cadmium- und Zinkhalogenide wesentlich günstiger. Bei λ 3300 Å entsprechen 10 ν rund 1,1 Å, bei λ 2500 Å, also im Gebiete der Quecksilberhalogenidbanden, nur 0,6 Å. Wenn trotzdem gerade an den Kanten von HgCl und HgBr der Isotopeneffekt am deutlichsten nachgewiesen werden konnte, so liegt das vor allem an der Quarzdispersion (vgl. Tabelle 1), zum Teil aber auch an den Bandensystemen selbst, die bei den Quecksilberhalogeniden besonders weit ausgedehnt sind. Bei den Cadmium- und Zinkhalogeniden müssen Gitteraufnahmen das noch Fehlende nachholen.

(Schluss folgt.)

[1]) Nach einer von B. Rosen empirisch gefundenen Regel (Naturw. **14**, 978, 1926), die von R. Mecke erfolgreich auf Halogensalze angewandt worden ist (Zeitschr. f. Phys. **42**, 390, 1927), gilt $a \cdot \sqrt{Z_1 \cdot Z_2}$ = konstant, wo Z_1 und Z_2 die Ordnungszahlen der Molekülkomponenten bedeuten. Die so errechneten a-Werte stimmen aber eher schlechter als die obigen.

Erläuterung zu Tafel I.

(Spektren der Klasse I.)

Als Ergänzung zum Text sind einige drei- bis viermal vergrösserte Spektren reproduziert worden, die aber erheblich hinter den Originalaufnahmen zurückstehen. Die angeschriebenen Wellenlängen (in Å) beziehen sich jeweils auf die Metallinien des betreffenden Salzes. Die meisten Aufnahmen lassen ausserdem das Vergleichsspektrum (Eisenbogenlinien) erkennen.

Fig. 1.

Quecksilberchlorid im Violett und Ultraviolett (Gesamtspektrum), Aufnahme mit 1 Quarzprisma. Die Zahlen I, II und III der zusammengeklammerten Bandensysteme verweisen auf die betreffende Klasse. Für System I (HgCl) sind die Quantenzahlen (n', n'') der stärksten Kanten, für System II ($HgCl_2$) die Obergruppen angeschrieben.

Fig. 2.

Quecksilberchlorid im kurzwelligen Ultraviolett (Teil von Fig. 1), Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Die Chlorisotopenaufspaltung beim Bandensystem von HgCl ist durch Striche hervorgehoben. (Lange Striche = Kanten von $HgCl^{35}$, kurze Striche = Kanten von $HgCl^{37}$.)

Fig. 3.

Quecksilberbromid im kurzwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Hier entsprechen die längeren Striche den Kanten von $HgBr^{79}$, die kürzeren denjenigen von $HgBr^{81}$.

Fig. 4.

Cadmiumjodid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Spektrum von CdJ.

TAFEL I

Fig. 1

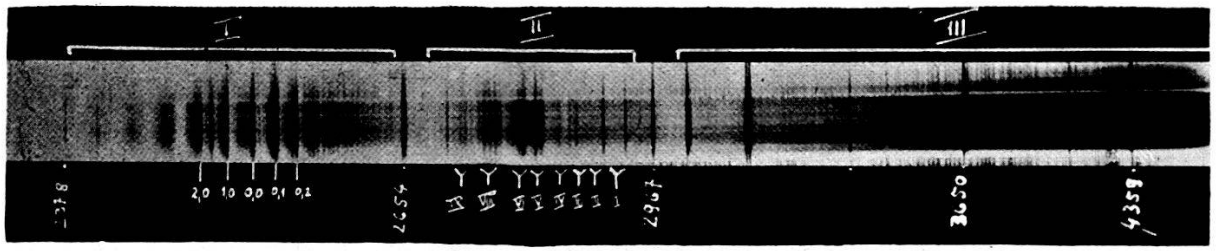

Fig. 2

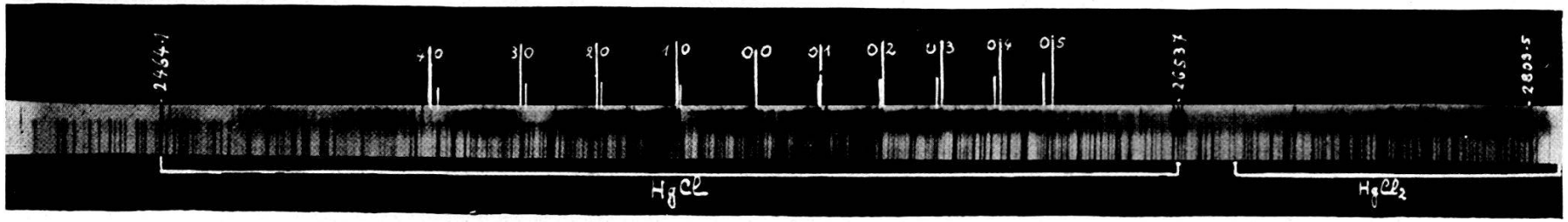

Fig. 3

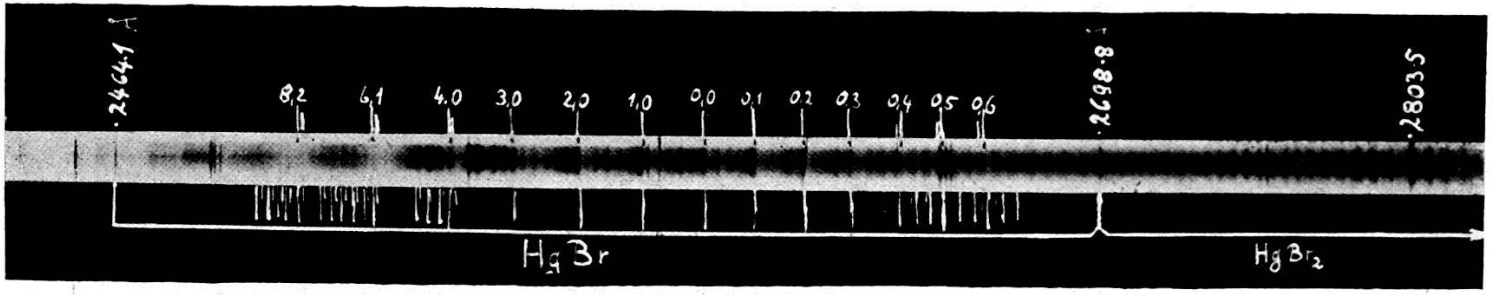
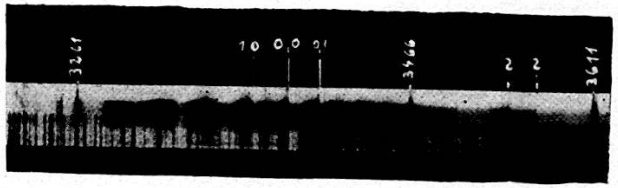
Fig. 4