Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmiumund Zinkhalogenide

Autor(en): Wieland, Karl

Objekttyp: Article

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band (Jahr): 2 (1929)

Heft II

PDF erstellt am: 29.04.2024

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-109441

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

von K. Wieland.

(24. XII. 28.)

II. Bandensysteme der Klasse II.

(Schluss.)

Der augenfälligste Unterschied der Bandensysteme der Klasse II gegenüber denjenigen der Klasse I besteht in der Gliederung. Am besten kommt einem diese beim Vergleich der Spektren I und II von Quecksilberchlorid (Tafel I, Fig. 1) zum Bewusstsein. Die mit römisch I bis IX bezeichneten Bandengruppen von System II scheinen durchaus denjenigen von System I (für die n' - n'' = konstant gilt zu entsprechen. Bei grösserer Dispersion aber lösen sich die schärfsten der scheinbaren Banden von System II in zahlreiche Unterbanden auf¹). Die scheinbare Bande entpuppt sich somit als Gruppe von Einzelbanden (im Folgenden Untergruppe genannt), die scheinbare Gruppe als Bandensystem (besser Obergruppe genannt)²). Die Annahme, dass wir Bandensysteme dreiatomiger Moleküle vor uns haben, liegt nahe. In diesem Sinne sollen die Symbole HgHal₂ verstanden werden. Wie weit für Spektren dieser Art die Deslandres'schen Gesetze gelten, soll von Fall zu Fall geprüft werden.³)

1. Quecksilberchlorid (HgCl₂). Das Bandensystem von HgCl₂ ist nicht sehr gut, vor allem sehr ungleich ausgebildet. Aus den in Tabelle 12 gegebenen Daten⁴) erkennt man, dass von 9 Obergruppen (I bis IX) vor allem 4, nämlich V, VI, VIII und IX, gut ausgebildet sind. In diesen wiederum zeigt nur je eine

³) Über empirische Gesetzmässigkeiten an Oszillationsbanden mehr als zweiatomige Moleküle findet sich m. W. in der ganzen Literatur sehr wenig. Eine Ankündigung von R. MECKE (Phys. Zeitschr. XXVIII, p. 479, 1927), diesen Gegenstand zusammenfassend behandeln zu wollen, ist bis jetzt leider unerfüllt geblieben.

⁴) Diese beziehen sich hier wie im Folgenden immer auf die Kanten.

¹) Dass es sich nicht etwa um Bandenlinien handelt, geht aus der Breite, vor allem auch aus den relativ grossen, regelmässig verteilten Abständen dieser Unterbanden hervor.

²) Normale (d. h. zweiatomige) Bandensysteme werden, was ihre gegenseitige Lage anbetrifft, durch die Elektronenkonfiguration geregelt. Dass dies für die Obergruppen nicht zutrifft, sondern dass hier vielmehr Kernschwingungen massgebend sind, wird sich aus dem nachfolgend Gesagten ergeben.

Tabelle 12. HgCl_2 .

Nummer 1)	S	J	λ	v	Bemerkung
	ms	1	29 13,1	34317,5	
	ms	0	10,7	46,0	
	us	0	08,2	75,5	
	us	0	06,7	93,0	
I,	us	0	05,1	34412,0	asha undurtlish
• .	8	1	03,5	31,5	senr undeutlich
	ms	0	02,5	43,0	
	ms	0	01,7	52,5	
	uss	0	2899,9	74,0	
	ms	1	99,0	84,5)
		1	$2891,\!55$	345 73,5	
		0	89,55	97,5	
		0	88,5	34610,0	
-		0	87,35	23,5	
H_1		1	85,7	43,5	
		1	84,15	62,0	
		1	82,4	83,0	
4.9		1	81,55	93,5	
		1	80,8	347 02,5	
(II ₂) {		2	28 79,0	347 24,0	unaufgelöste Gruppe
	ms	2	28 70.0	348 33.0	
	ms	2	68.6	50,0	
	ms	2	67.4	64,5	
тт	ms	3	66,1	80,5	
1111	ms	2	64,6	98,5	
	us	1	63,3	349 15,0	
-	s	1	61,9	31,0	
	uss	0	60,0	55,5	
(\mathbf{III})	ms	2	28 58,2	349 76,0	unaufgelöste
(11_2)) Gruppe
(IV)	Z	wischer	λ λ 2850-285	20 sehr diffus	e Gruppe
V'ı	(ms	3	28 13.2	355 36,5)	unsicher
V,	s	4	12,4	49.0	unaufgelöste
					Gruppe
-	s	3	28 05,4	356 35, 0	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·
10					Hg-Linien
V_2	us	1	01,2	88,5	
8	us	1	00,25	357 01,0	
	us	1	2799,35	12,0	

¹) Römische Zahlen bezeichnen die Obergruppen, arabische die Untergruppen.

Tabelle 12. $HgCl_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
VI',	ms	3	2792.15	35804.0	
VI ₁	ms	5	90,3	28,0	unaufgelöste
) Gruppe
	s	4	27 83,8	35911,5	
	us	3	83,0	22,0	
VI	us	2	82,1	33,3 47 F	
VI_2	us	2	81,0	41,5	
	us	2	80,0	60,5 73.5	
	ms	1	79,1	72,5	
	us	1 0	18,5	82,5	
		2	77,3	95,5	
	uss	2	2775,9	360 13,5	
VI_3	uss	1	75,0	26,0	sehr diffus
	uss	1	73,8	41,0	
			••••	•••••	
(VII)				• • • • • • • •	?
	uss	1	$27\ 48,5$	363 72,0	1
VIII.	uss	0	86,5	86,0	sehr diffus
, 111	uss	0	99,0	99,0	
)
24 A	s	3	2742,2	364 56,5	
$VIII'_2$	s	2	41,65	63,5	
	s	2	41,25	69,0	
	s	5	27 40.9	36473.5	
	s	4	40,4	80,0	
	8	4	39,9	87,0	
	ms	3	39,3	95,0	
VIIIa	ms	3	27 38 7	365.03.0	
	ms	2	37.9	13.5	
	ms	2	37.2	23.0	
	us	1	36.5	32.0	
		-			
			97 35 4	365.47.0	
VIII ₂	1100	2	21 55,4	505 41,0	sohr diffus
3	uss	4			
IX ₁					?
	ms	2	27 21,25	367 37,0	
IV/	ms	2	20,9	41.5	
\mathbf{IA}_2	us	1	20,5	47.0	
		1	20.0	54.0	

. .

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
IX ₂	s ms ms us s us us us us us	$ \begin{array}{c} 4 \\ 3 \\ 2 \\ 2 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \end{array} $	$2719,5\\19,2\\18,75\\18,4\\17,65\\17,1\\16,4\\15,7$	$\begin{array}{r} 36760,5\\ 64,5\\ 71,0\\ 75,5\\ 85,5\\ 93,0\\ 36802,5\\ 12,0\\ \end{array}$	

Tabelle 12 $HgCl_2$ (Fortsetzung).

Untergruppe, immer diejenige mit der Laufzahl 2, Auflösung in Einzelbanden. Diese 4 Untergruppen lassen sich zwar so anordnen, dass die Differenzen der Schwingungszahlen annähernd Deslandres'sche Progressionen bilden. Von einer sicheren Einordnung kann jedoch bei der Unvollständigkeit des Bandensystems nicht die Rede sein. Wenn es aber gelingen sollte, auch die übrigen Unter- und Obergruppen scharf zu erhalten, so wird sich gerade dieses Spektrum dank seines einfachen Aufbaues zur Auffindung von Gesetzmässigkeiten eignen. Es hat fast den Anschein, als ob die Unschärfe nur auf Isotopenaufspaltung beruhe. In diesem Zusammenhang sei auf die in Tabelle 12 mit ' bezeichneten Gruppen hingewiesen. Besonders VIII₂' und IX₂' sehen ganz wie schwache Isotopenkanten (Cl³⁷) von VIII₂ und IX₂ aus.

2. Quecksilberbromid (HgBr₂). Viel besser, aber weniger übersichtlich, ist das Spektrum von HgBr₂ ausgebildet (Tafel II, Fig. 1). Die Obergruppen scheinen zu fehlen. Statt dessen beobachtet man eine grosse Zahl von Untergruppen (in Tabelle 13 durchgehend numeriert), die in eben noch trennbare Einzelbanden aufgelöst sind. Die Werte finden sich in Tabelle 13.

Nummer	S	J	2	ν	Bemerkung
1	us	0	2938,1	340 25,5	unsicher
2	us ms	$rac{1}{2}$	29,4 28,9	$341\ 26,5\ 32,5$	Maximum
	us us	$\frac{2}{3}$	21,9 21,25	34214,5 22,0	Maximum
3	us us us	1 1 1	20,75 20,2 19.8	27,5 34,0 39.0	
	us us us	1 1	19,0 19,1 17.9	$ 47,0 \\ 61.0 $	
	ms	1	16,8	74,0	

Tabelle 13. HgBr₂.

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	v	Bemerkung
	8	3	2914,25	343 04,0	
	us	2	13,8	09,5	
	us	1	13,5	13,0	
4	us	1	13,0	19,0	sohr undeutlich
	us	1	12,4	26,0	sem undeutien
	us	1	11,9	32,0	
	us	1	11,4	37,5	
	uss	0	10,9	43,5)
	ms	4	. 29 06,5	343 95,5	
5	us	5	06,1	34400,5	Maximum
5	ms	- 3	05,1	12,0	21 - 22 - 24
	ms	3	04,3	21,5	
	us	2	29 03,3	344 33,5	1
51	us	1	02,2	46,5	undentlich
Э	us	1	01,3	57,0	undeutlich
	us	1	2899,9	74,0	1
	\$	5	28 98,85	344 86,5	
	ms	5	98,3	93,0	Maximum
	us	4	97,85	98,5	
	us	3	97,3	34505,0	undeutlich
	us	3	96,4	15,5	
6	us	2	95,6	25,0	undeutlich
	us	2	95,15	30,5	dito.
	ms	2	94,5	38,0	
		К.			Hg-Linie
	us	1	92,7	59,5	undeutlich
	us	1	91,7	71,5	6
	8	6	28 91,0	345 80,0	-
	ms	5	90,4	87,0	
7	ms	5	89,7	95,5	
	ms	4	88,7	346 07,5	2 B. B.
	ms	2	87,75	19,0	undeutlich
	8	6	2883,7	346 67,5	
8	us	4	83,1	74,5	undeutlich
0	ms	5	82,0	88,0	
	ms	4	81,25	97,0	
	us	3	2880,4	347 07,0	
	us	2	79,4	19,5	3
0.4	ms	2	78,5	30,0	4
8'	us	2	77,85	38,0	
	us	1	76,9	49,5	
	us	2	76,05	59,5	

6

-

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	ν	Bemerkung
		7	29.75.5	947 66 5	
	8 110	8	2015,5	69.0	Maximum
	us	4	74.9	73.5	Maximum
	43 118	4	74.95	81.5	
0	<i>us</i>	3	73.6	89.5	
9	1188	3	72.7	348 00 5	
	<i>us</i>	3	72.05	08.0	
	us	3	71.2	18.5	
	us	2	70.5	27.0	undeutlich
	us	$\overline{2}$	69,7	36,5	
	ms	4	28 68,15	348 55,5	
		5	67,8	59,5	Maximum
	ms	4	67,4	64,5	
	ms	4	66,6	74,5	
10	us	3	65,9	83,0	
10	us	2	64,9	95,0	
	uss	2	64,05	34905,5	
	uss	1	63,2	15,5	
	uss	1	62,2	28,0	undeutlich
	uss	2	61,6	35,5	
	ms	3	2861,3	349 39,0	
	ms	3	60,8	45,0	
	us	2	59,9	56,0	
	us	1	59,1	66,0	undeutlich
11	us	2	58,35	75,0	45
					Hg-Linie
	uss	1	56,0	350 03,5	
	uss	1	55,1	15,0	} undeutlich
	<i>uss</i>	$ _{}^{2}$	54,1	27,0	
	ms	4	$2853,\!3$	350 37,0	
12	ms	5	53,05	40,0	Maximum
	ms	3	52,3	49,0	
	uss	2	51,6	58,0	
			[2847,7]		Hg-Linie
	us	2	46,8	351 17,0	()
13	us	3	46,3	23,0	
10	us	3	45,65	31,0	sehr diffus
i	us	3	44,9	40,5	
	us	2	44,2	49,0)

Tabelle 13. $HgBr_2$ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	2	v	Bemerkung
	us	2	40,05	352 00,5	
	ms	3	39,6	06,0	
14	us	3	38,9	14,5	
	us	2	38,2	23,5	
	us	2	36,3	47,0	diffus
	ms	3	28 33,7	35279,0	
	ms	3	33,3	84,0	
	us	2	32,7	91,5	
15	us		31,8	353 03,0	undeutlich
	us		31,3	09,0	
	us		30,8	15,5)
	us		29,9	26,5	
	us	1	29,4	33,0	_
	ms	2	2827,45	353 57,0	
10	us	2	26,9	64,0	
16					
	uss	2	24,85	89,5	
	us	3	24,2	98,0	_
†					
17	ms	3	28 18,0	35475,5	
17	us	(3)	17,5	82,0	\mathbf{undeut} lich
10	S	3	11.6	355 56.5	
18	8	4	11.0	64,0	
			[28.06.8]		Ha-Linie
19	me	Q		356 30 0	iig-Linic
10	1113		[04.5]	00000,0	Hg-Linie
20	uss	0	28 00,1	357 02,5	
	<u>uss</u>	1	27 99,6	0	_
01	S	2	97,35	37,5	
21	s	3	96,65	46,5	
		1	04 5	74.0	
22	ms	1	94,0 92 5	87.0	
	<u>uss</u>	I			_
		2	91.8	35808,5	
23	\$	0	,-		
23	s ms	4	91,0	19,0	
23	s ms uss	$\frac{3}{4}$	<u>91,0</u> 89,8	19,0 358 34,5	

Tabelle 13. HgBr₂ (Fortsetzung).

Nummer	S	J	λ	v	Bemerkung
25	us us	2 3	86,3 85,6	358 79,5 88,5	
26	uss	2	80,4	359 55,5	diffus
27	uss	2	76,9	360 01,0	dito.
28	uss uss	$\frac{1}{2}$	74,6 73,4	360 30,5 46,0	} dito.
29	uss	2	68,7	361 07,5	dito.
30	ms ms	$\frac{2}{3}$	27 64,2 63,35	361 66,0 77,5	
31	ms	2	[59,8] 58,8	362 37,0	Hg-Linie
32	us	2	55,75	36277,0	
33	ms ms	3 4	$2751,\!45\\50,\!4$	$363 33,5 \\ 47,5$	
34	ms ms	3 4	47,1 46,1	91,5 364 04,5	
35	us uss	$\frac{2}{3}$	42,7 41,7	49,5 63,0	
36	ms ms	$\frac{2}{3}$	38,5 37,5	365 05,5 19,0	
37	ms us	$2 \\ 3$	34,45 33,35	59,5 74,5	
38	us us	$\frac{1}{2}$	30,4 29,3	366 14,0 28,5	
		2		900 C	

⁺ Nach Gruppe 16 hört die Auflösung in Einzelbanden völlig auf. Dagegen können die Gruppen, meist als Doppelkanten (Dublette?), bis über λ 2700 Å verfolgt werden, wo sie schliesslich mit dem Spektrum von HgBr verschmelzen.

Während sich 3 bis 4 aufeinanderfolgender Untergruppen zwanglos in ein gemeinsames Kantenschema einordnen lassen, gelingt dies für einen grösseren Gruppenkomplex nicht. Die Ursache hiervon liegt zweifellos in einer gegenseitigen Überlagerung der Obergruppen. Figur 11 soll dies schematisch erläutern. Während bei HgCl₂ die Obergruppen (I, II und III) weit auseinanderliegen, rücken sie bei HgBr₂ so nahe an- oder übereinander, dass der Eindruck einer einzigen, langen Gruppe vorgetäuscht wird (Fig. 11). Eine Trennung der verschiedenen Obergruppen wird durch die Auflösung in Einzelbanden verwischt.

Gegen das kurzwellige Ende wird das Bandensystem von $HgBr_2$ merklich unschärfer. Die Unschärfe nimmt aber durchaus nicht einfach mit wachsender Laufzahl zu. Fast periodisch



Fig. 11. Anordnung der Obergruppen bei HgCl₂, HgBr₂ und HgJ₂.

tauchen nach unscharfen Gruppen wieder scharfe Kanten auf. Auch hier dürfte der Isotopeneffekt der Urheber sein.

3. Quecksilberjodid (HgJ₂). Bei den Banden von HgJ₂ (Tafel II, Fig. 2) findet eine weitgehende Überlagerung der Obergruppen statt, die in Figur 11 schematisch skizziert ist. Da aber hier die Untergruppen nicht mehr in Einzelbanden aufgelöst sind¹), lassen sich die Obergruppen ermitteln, am langwelligen Systemkopf etwas unsicher, von Gruppe IV an aber einwandfrei. In Tabelle 14 können so fast sämtliche Gruppenkanten einer bestimmten Ober- und Untergruppe (durch römische und arabische Zahlen numeriert) zugeordnet werden.

Dass dieser Numerierung — im Gegensatz zu derjenigen von HgCl₂ und HgBr₂ — eine physikalische Gesetzmässigkeit zu Grunde liegt, erkennt man aus dem in Figur 12 dargestellten Gruppenkantenschema. Die konstanten Differenzen $\Delta \nu$ der Schwingungszahlen in je einer Horizontal- oder Vertikalreihe

¹) Dass die Einzelbanden vorhanden sein müssen, darf im Hinblick auf die analog gebauten Spektren von $HgCl_2$ und besonders von $HgBr_2$ bestimmt angenommen werden.

Tabelle 14. HgJ_{2} .

Nummer ¹)	S	J	λ	ν	Bemerkung
I, 1	s	3	30 83,7	32 419,5	
I, 2	8	4	72,6	536,5	
I, 3	s	4	61,9	650,0	
II, 3	s	5	61,0	659,5	
I, 4	s	4	51,5	761,5	
II, 4	ms	3	50,6	771,0	
III, 4	s	5	49,5	783,0	
I, 5	8	4	41,4	870,0	
I , 6	ms	1	31,75	974,5	
III, 6	8	2	29,7	997,0	
IV, 6	8	3	28,1	33 014,5	
(II, 7)			[21,5]		Hg-Linie
III, 7	8	1	20,05	33102,5	
IV, 7	s	1	18,55	119,0	
II, 8	us	1	12,2	188,5	
III, 8	ms	2	11,2	199,5	
V, 8	s	4	07,3	243,0	
IV, 9	s	1	00,35	319,5	
V, 9	s	5	2998,4	341,5	
IV, 10	ms	2	91,85	414,5	
V, 10	s	3	89,8	437,5	
VI, 1 0	ms	3	87,35	464,5	
IV, 11	s	3	83,6	507,0	
V, 11	8	2	81,45	531,0	
VI , 11	S	4	29 79,0	33 558,5	
VII, 11	us	1	76,3	89,0	
VI, 12	s	4	70,85	33650.5	
VII, 12	us	1	68,25	680,0	
VIII, 12	uss	1	65,5	711,5	oder V, 13
VI, 13	ms	2	63,05	739,0	
VII, 13	8	3	60,2	771,5	
VIII, 1 3	us	2	57,45	803,0	
VI, 14	us	1	55,35	827,0	
) VII, 14	8	3	52,6	858,0	
1		3	52,3	862,0	undeutlich
VIII, 14	ms	1	49,7	892,0	
$\int VII, 15$	us	2	45,15	944,0	
l		2	44,7	949,5	
$\int VIII, 15$	us	1	42,25	977,5	
		2	41,8	983,0	undeutlich
∫ VII, 16	us	3	37,9	34 028,0	
11		3		032,5	

¹) Römische Zahlen bezeichnen die Obergruppen, arabische die Untergruppen.

Nummer	S	J	λ.	v	Bemerkung
VIII. 16	us	1	35.0	061.5	
VII. 17	ms	1	30.8	110.5	
VIII, 17	8	3	27.95	143.5	
VII. 18	us	1	24.2	187,5	
(VIII, 18	s	3	21,15	223,0	2
1		4	20,9	226,0	undeutlich
VIII , 19	8	3	14,25	304,0	
IX, 19	s	2	2911,4	34 338,0	
VIII, 20	us	2	07,7	81,5	
ſ	us	0	05,4	34 408,5	undeutlich
(IX, 20	ms	1	04,85	415,0	
ſ	us	0	01,8	451,5	undeutlich
VIII, 21	ms	2	01,25	458,0	
IX, 21	ms	2	$2898,\!55$	490,0	
?	us	1	96,65	512,5	
VIII, 22	uss	0	94,8	534,5	
IX, 22	ms	1	92,15	566,5	
VIII, 23		0	88,4	611,0	
IX, 23	ms	2	85,75	643,0	
X, 23		0	82,95	676,5	
IX, 24	ms	2	2879,75	34715,0	
X, 24	us	2	76,8	750,5	
IX, 25		0	73,8	787,0	
X, 25	s	2	70,95	821,5	
IX, 26		0	67,75	860,5	
ſ		1	65,25	890,5	
) X, 26	8	2	65,0	894,0	
IX, 27	ms	2	61,9	931,5	
X, 27	us	0	59,2	964,5	
IX, 28	us	0	56,3	35 000,0	
[X, 28]			[53, 85]	030,0]	Hg-Linie
Weiter	e Kant	en verl	ieren sich im	Spektrum von	h HgJ.

Tabelle 14. HgJ_2 (Fortsetzung).

deuten darauf hin, dass die Gruppenkanten ähnliche Gesetze wie die Bandkanten zweiatomiger Spektren befolgen. Dadurch, dass in Figur 12 statt der Schwingungszahlen, die leicht aus Tabelle 14 ermittelt werden können, die okular geschätzten¹) Intensitätswerte der Gruppenkanten angegeben sind, dient Figur 12 zugleich als Intensitätsschema. Eine ähnlich asymmetrische Anordnung wie

¹) Der subjektive Fehler dieser Schätzung wird relativ gross sein, da starke und schwache Kanten unregelmässig aufeinander folgen.

	I	11	111	1V	v	VI	VII	V 111	IX	$\begin{array}{c} \text{Obergruppe} \\ \mathbf{X} \longrightarrow \end{array}$
1	3 117 5			fin.						
2	4									
3	4 9,5	5 112,5		а						
4	4 9,5 108 5	3 12,0 [109,0]	5 [108,0]							
5	4 [10,0]	$\frac{1}{[105,0]}$ [11,0	[106,0]	640 19						
6	1 [10,5]	[103,0] [12,0	2 17,5 105,5	3 105,5						
7		Hg [12,5 [100,5]	1 1 16,5 97,0	1 [100,0]						
8	2	1 11,0	2 [19,5]	[24,5]] 4 98,5					
9				1 22,0 95,0	5 96,0					
10				2 23,0 92,5	3 27,0 93,5	3 94,0				
11	ж			3 24,0	2 27,5 [91,0]	4 30,5 92,0	1 91,0			
12	3 8				[89,5]	4 29,5 88,5	1 31,5 91,5	(1) 91,5		
13					(1) 27,5	2 32,5 88,0	3 31,5 87,0	2 89,0		
14						1 31,5	3 33,5 85,5	1 85,5		
15	16 11						2 33,5 84,0	1 84,0		
16							3 33,5 82,5	1 82,0		
17							1 33,0 77,0	3 79,5		
18							1 35,5	3 81,0		
19								3 34,0 77,5	2 77,0	
20								2 33,5 76,5	1 75,0	
21								2 32,0 76,5	2 76,5	
22	21						Ŷ	0 32,0 76,5	1 76,5	
23								0 32,0	2 33,5 72,0	0 74,0
24									2 35,5 72,0	2 71,0
25									0 34,5 73,5	2 72,5
26									0 33,5 71,0	2 70,5
27	21								2 33,0 68,5	0 66,0
28 Untergr.						ŧ			0 30,5	Hg
¥										

Figur 12. Gruppenkantenschema von HgJ₂.

Zahlen in Fettdruck: Intensitäten der Gruppenkanten. Zahlen in Kursiv: Differenzen (Δv) der Schwingungszahlen.

- 88 -

100

sie HgJ₂ zeigt, kann manchmal auch bei Banden zweiatomiger Moleküle, z. B. bei den Jodbanden¹), vorkommen.

Unbefriedigend ist, dass der Nullpunkt der Numerierung weder für Ober- noch für Untergruppen festgelegt werden kann. Die erste Gruppenkante könnte statt mit I,1 ebensogut mit X,y numeriert werden. Durch Festsetzung eines Nullpunktes (X,y =I,1) sind die Laufzahlen der übrigen Gruppen eindeutig bestimmt.

Zur Einordnung der Einzelbanden, die beim HgJ_2 vorhanden, aber nicht mehr nachgewiesen worden sind, benötigen wir offenbar ein räumliches Kantenschema, in welchem die Banden auf räumlich angeordneten Diagonalen liegen müssen.

Im Gegensatz zu den Banden von $HgBr_2$, die gegen das kurzwellige Systemende merklich unscharf werden, lassen sich diejenigen von HgJ_2 bis zu äusserst in fast unverminderter Schärfe verfolgen, bei einiger Geduld bis λ 2800. Diese Tatsache dürfte sehr wahrscheinlich mit dem Fehlen der Jodisotopie zusammenhängen

4. Cadmium- und Zinkjodid (CdJ₂ und ZnJ₂). Diese Salze zeigen ausser den bereits erwähnten Banden der Klasse I²) im äusseren Ultraviolett, zwischen $\lambda\lambda$ 2250 und 2500, ziemlich scharfkantige, nach Rot abschattierte Banden (Tafel II, Fig. 3), die sehr wahrscheinlich den Spektren der Klasse II angehören, und dementsprechend CdJ₂ und ZnJ₂ zugeschrieben werden. Tabelle 15 enthält die Kanten für CdJ₂, nach Ober- und Untergruppen numeriert.

Dass keine Auflösung in Einzelbanden beobachtet werden kann, muss allerdings auffallen. Denn einmal ist das Molekül von CdJ_2 bedeutend leichter (rund 20%) als dasjenige von HgJ₂, zum andern aber die Quarzdispersion bei λ 2300 merklich grösser (rund 3 mal) als bei λ 3000. Ungeachtet dieser Schwierigkeit, die ihre Erklärung vielleicht in der Isotopie des Cadmiums findet, spricht der ganze Aufbau für ein Spektrum der Klasse II. Das Bandensystem lässt sich nämlich analog wie dasjenige von HgJ₂ in ein Gruppenkantenschema einordnen, welches in Figur 13 dargestellt ist. Auch hier kann keine Nullstelle der Zählung ermittelt werden. Die Unbestimmtheit geht sogar noch weiter als bei HgJ₂. Es können nämlich die in Vertikalkolonnen stehenden Obergruppen

•

¹) R. MECKE, Ann. d. Phys. 71, 104, 1923.

²) Und ausser den noch zu erwähnenden diffusen Banden im sichtbaren Spektralgebiet.

Tabelle 15. CdJ₂.

Nummer	S	J	λ	v	Bemerkung
I. 1	us	0	2364.0	42288.0	
II. 2	ms	1	73.9	421 12.0	
II. 3	ms	1	79.7	420 09.5	
III. 3	8	2	83.8	419 37.0	
III. 4	ms	3	89.65	418 34,5	
IV. 4	us	2	93.7	417 63,5	
III, 5	us	1	95,5	417 32,0	
IV, 5	ms	3	99,6	416 61,0	
IV, 6	us	2	24 05,4	415 60,5	
V, 6	us	2	09.6	414 88,0	2
V. 7	ms	3	15,6	413 85,0	
VI, 7	us	1	19,7	413 15,0	
V, 8	us	1	21,7	412 81,5	
(ms	3	25,45	17,0	
{ VI, 8	ms	3	25,8	41211,0	
VI, 9	us	1	31,6	411 12,5	
VII, 9	s	2	35,55	410 46,0	
(VII. 10	ms	1	24 41,65	409 43,5	
	us	3	41,9	39,5	
VIII , 10	us	1	45,7	408 75,5	
IX, 10	us	0	49,5	408 12,5	
(VIII, 11	ms	1	51,7	407 75,5	
1	us	2	52,15	68,0	
X, 11	uss	0	59,4	406 48,0	
(IX, 12	ms	1	61,85	406 07,5	
1 Î	us	2	62,3	00,0	
(X, 13	ms	1	71,85	404 43,5	
1	ms	2	72,35	35,0	
Fo	olgen no	och eini	ge sehr schwa	iche Bandkan	ten.

von Figur 13 auch andersartig angeordnet werden¹), ohne dass die Konstanz der Frequenzdifferenzen $\Delta \nu$ darunter leidet. Dies rührt daher, dass die $\Delta \nu$ von Horizontal- zu Horizontalreihe nicht zunehmen ($\Delta \nu_{2,3} = 102,5$; $\Delta \nu_{10,11} = 100,0$).

¹) Nämlich durch entsprechende Vertikalverschiebung nach auf- oder abwärts, was zwar andere, aber ebenfalls konstante Werte, in den Vertikalreihen zur Folge hat.

Das analog gebaute, von $\lambda\lambda 2250-2400$ reichende Spektrum von ZnJ₂ ist so lichtschwach¹), dass eine Einordnung nicht durchgeführt werden konnte. Von einer Wiedergabe der gemessenen Werte, die offenbar unvollständig sind, wird daher abgesehen.

Zusammenfassend kann über diese Klasse von Bandensystemen Folgendes ausgesagt werden. Die Spektren der Klasse II setzen sich aus einer dreifachen Mannigfaltigkeit von Banden, nämlich aus Obergruppen, Untergruppen und Einzelbanden zu-

	I	II	111	IV	v	VI	VII	VIII	IX	Obergruppen X −>
1	0 [74,0]	[102.0]								
2		1								
3		1 72,	5 2							
4			3 71,0) 2						
5			1 71,0) 3						
6				2 75	2,5 2					
7					3 70,	0 1				
8					1 70,	5 3				
9						1 66	,5 2			
10							1 68	,0 1 63,	0 0	
11	İ							1 [65,	5] - [62] [62]	[,0] 0
12									[102,5] 1 [62	[103.0]
13										[<i>102</i> ,5] 1
Untergr.	8									

Fig. 13. Gruppenkantenschema von CdJ_2 .

¥ |

sammen. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, dass sich sämtliche Bandkanten in ein räumliches Kantenschema einordnen lassen müssen, in welchem die Differenzen der Schwingungszahlen zwischen je zwei Reihen (longitudinalen, transversalen und vertikalen) konstant sind. Darüber, ob auch hier, wie bei den normalen Deslandres'schen Kantengesetzen, quadratische Formeln zur Darstellung der Kantengesetze ausreichen, kann vorläufig nicht entschieden werden²). Unbestimmt bleibt ferner

¹) Möglicherweise infolge der Absorption der Filmgelatine. Ich war nicht in der Lage, die ohnehin schon reichlich benötigte Zeit durch Untersuchungen im Schumanngebiet zu verlängern.

²) Das Gruppenkantenschema von HgJ_2 (Fig. 12) scheint eher auf kubische Formeln hinzuweisen.

die Festsetzung einer Nullnumerierung, sowohl für Ober- wie für Untergruppen¹).

Als Träger dieser Bandensysteme dürften dreiatomige Moleküle in Frage kommen, mit Rücksicht auf die chemische Stabilität also das MeHal₂.

III. Bandensysteme der Klasse III.

Wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann, zeigen alle hier untersuchten 9 Halogensalze zwischen $\lambda \lambda 6600$ —3500 diffuse, wahrscheinlich nach Rot abschattierte Bandensysteme. Zahlenmässige Gesetze lassen sich nicht feststellen. Eine Wiedergabe der nur sehr ungenauen Daten soll daher unterbleiben, um so mehr, als gerade diese Klasse von Spektren am meisten bekannt geworden ist (vgl. die in § 1 zitierten Literaturangaben). Speziell haben die Banden der drei Quecksilberhalogenide die Aufmerksamkeit mehrfach auf sich gelenkt, so dass sich hier weitere Bemerkungen erübrigen.

Von den Cadmium- und Zinkhalogeniden zeigen besonders die beiden Jodide typische Spektren. Das Bandensystem von Cadmium-Jodid (Tafel II, Fig. 4) setzt am langwelligen Ende, etwa bei λ 6600, mit grosser Intensität ein. Zwischen $\lambda\lambda$ 6400 und 5400 lassen sich rund 50 sehr diffuse Banden feststellen, die in Abständen von durchschnittlich 20 Å aufeinanderfolgen. Nach Gruppen von 5 bis 7 Banden treten immer wieder völlig verwaschene Stellen auf, die keine Struktur mehr erkennen lassen. Eine Aufnahme mit dem Plangitter in zweiter Ordnung zeigt zwar keine scharfen, aber deutlich nach Rot abschattierte Banden. Als strukturloser Grund (Kontinuum) kann das Bandensystem bis gegen λ 3600 verfolgt werden.

Zinkjodid zeigt ein ganz analoges Spektrum, mit dem Unterschied, dass der Systemkopf bei λ 6100 einsetzt, die Auflösung in diffuse Banden aber zwischen $\lambda\lambda$ 6000 und 5200. Das Kontinuum reicht auch etwa bis λ 3600.

Bei den Bromiden und Chloriden kommt es nicht zur Bildung eines Systemkopfes, der aber möglicherweise oberhalb λ 7000 liegen mag²). Von Rot bis Blau beobachtet man nur ein kon-

¹) Für die Einzelbanden wird offenbar die Kante einer Untergruppe die Nullbande bilden.

²) Im Hinblick auf die Lage der Bandensysteme der drei Quecksilberhalogenide, die mit abnehmendem Molekülgewicht mehr gegen lange Wellen zu liegen, ist dies sogar als wahrscheinlich anzusehen.

tinuierliches Spektrum. Dagegen zeigen Quarzaufnahmen zwischen $\lambda\lambda$ 4500 und 3500 Auflösung in zahlreiche, diffuse Banden.

Bei Zinkchlorid, dem leichtesten der 9 Moleküle, erstrecken sich diese Banden von $\lambda\lambda$ 4600 bis 3200 und sind relativ deutlich ausgebildet. Nicht nur gestatten sie die Rotabschattierung sicher festzustellen, sie lassen sogar zwischen $\lambda\lambda$ 3700 und 3200 eine teilweise Auflösung erkennen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Bandenlinien¹), die aber durchaus keine regelmässige Anordnung zeigen. Der Abstand zweier Linien beträgt 1 bis 2 Å, derjenige zweier Kanten etwa 25 bis 30 Å.

Über die Träger dieser Spektren kann auf Grund der vorliegenden Messungen nichts ausgesagt werden. Dagegen sei auf die eingehenden Untersuchungen von TERENIN²) hingewiesen, der bei den Quecksilberhalogeniden zum Schluss gelangt, dass als Träger nur die zweiatomigen Moleküle in Frage kommen können. Ob dies mit den Banden der Klasse I, denen erwiesenermassen zweiatomige Moleküle zu Grunde liegen, in Einklang zu bringen ist, erscheint fraglich.

§ 4. Zusammenfassung.

Die Spektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide werden im Geisslerrohr erzeugt und zwischen $\lambda\lambda$ 7000 und 2300 Å photographiert. Es können drei Klassen von Bandkantensystemen unterschieden werden.

I. Bandensysteme der Klasse I lassen sich in Kantenformeln darstellen. Sie genügen ferner der Isotopengleichung von MULLI-KEN. Als Träger sind zweiatomige Moleküle anzusprechen. Hierher gehören die Spektren von HgCl, HgBr, CdJ, CdBr und ZnJ.

II. Bandensysteme der Klasse II zeigen eine dreimannigfache Struktur, die in Obergruppen, Untergruppen und Einzelbanden besteht. Einordnung der Banden in ein räumliches Kantenschema scheint möglich zu sein. Als Träger dürften dreiatomige Moleküle in Frage kommen. Hierher gehören die Spektren von HgCl₂, HgBr₂, HgJ₂, CdJ₂ und ZnJ₂.

III. Bandensysteme der Klasse III bestehen in weitausgedehnten, teils in diffuse Banden aufgelösten, teils völlig kontinuierlich aussehenden Spektren. Irgendwelche quantitative Gesetz-

¹) Die Unschärfe (Breite) lässt auch an Unterbanden (wie bei den Spektren der Klasse II) denken.

²) A. TERENIN, loc. cit.

Erläuterung zu Tafel II. (Spektren der Klasse II und III.)

Fig. I.

Quecksilberbromid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen (Forts. von Fig. 3, Tafel I). Spektrum von HgBr₂.

Fig. 2.

Quecksilberjodid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Die ersten vier Obergruppen (I bis IV) von HgJ₂ sind durch Striche markiert.

Fig. 3.

Cadmiumjodid im kurzwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Das Bandensystem von CdJ₂ zeigt nach Rot abschattierte Banden, die sich in Obergruppen zusammenfassen lassen.

Fig. 4.

Cadmiumjodid im Rot, Aufnahme mit dem Plangitter in 2. Ordnung. Diffuses Bandensystem der Klasse III.



TAFEL II