Bandenspektren von Bor- und Aluminium-Halogeniden

Autor(en): **Miescher, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **8 (1935)**

Heft III

PDF erstellt am: **27.04.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110533

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 von Bor- und Aluminium-Halogeniden

von **E. Miescher.**

(16. III. 35.)

Inhalt: Ein von JEVONS früher in der Entladung in BCl_3-Dampf beobachtetes Bandenspektrum (2900—2600 Å.E.) des Moleküls BCl wird mittels Hochfrequenzanregung im Geisslerrohr mit Aussenelektroden in grosser Dispersion aufgenommen. In analoger Weise wird in BBr_3-Dampf ein bisher unbekanntes Spektrum (3100—2850 Å.E.) von BBr gefunden. Beide Systeme zeigen eine komplizierte Struktur, da sie gleichzeitig rot- und violett-abschattierte, sowie linienhafte und beiderseits scharf begrenzte Banden enthalten. Sie werden in Kantenformeln eingeordnet und $^1\Pi - {}^1\Sigma$ Übergängen zum Grundzustand ($^1\Sigma$) zugeordnet. Ein entsprechendes Spektrum von BJ tritt nicht auf.

In AlJ_3-Dampf wird auf ähnliche Weise im Gebiete 4750 – 4330 Å.E. ein Bandenspektrum des Moleküls AlJ gefunden. Seine Schwingungsstruktur wird analysiert. Es wird auf Grund eines Vergleiches mit den früher untersuchten Bandensystemen der Gallium- und Indiumsalze als $^3\Pi - {}^1\Sigma$ Übergang gedeutet. In $AlBr_3$ finden sich Andeutungen eines entsprechenden Systems von AlBr, das jedoch von einem Kontinuum überdeckt ist.

Anschliessend werden die Terme, Kernfrequenzen, Kernabstände und Dissoziationsenergien, soweit bekannt, aller unter sich ähnlichen Moleküle aus der Gruppe der Halogenide von Bor, Aluminium, Gallium, Indium und Thallium diskutiert.

Einleitung.

§ 1. Die vorliegende Arbeit stellt einen weiteren Beitrag dar zur Untersuchung der Bandenspektren und Terme chemisch ähnlicher Moleküle, nämlich der Halogenide (Chlor-, Brom-, Jod-Verbindungen) der Metalle aus der dritten Gruppe des periodischen Systems (B, Al, Ga, In, Tl). In zwei vorangegangenen Arbeiten wurde über Bandensysteme der zweiatomigen Gallium-[1]) und Indium-[2]) Salze berichtet. BUTKOW[3]) untersuchte die Absorptionsspektren der Thalliumsalze. Im folgenden werden als neu hinzukommend die Spektren zweiatomiger Bor- und Aluminiumhalogenide systematisch behandelt, womit das Material über diese Gruppe zum Abschluss gelangt[4]).

---

[1]) E. MIESCHER und M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **7**, 331, 1934 (Arbeit II).

[2]) M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934 (Arbeit I).

[3]) K. BUTKOW, Zeitschr. f. Phys. **58**, 232, 1929; S. BOIZOWA und K. BUTKOW, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **5**, 765, 1934.

[4]) Eine vorläufige Mitteilung über die Resultate dieser Arbeit s. Helv. Phys. Acta **7**, 462, 1934.

Methodik.

§ 2. Während die Spektren der zweiatomigen Ga-, In- und Tl-Halogenide in Absorption zu erhalten sind, versagt diese bevorzugte spektroskopische Methode bei den Bor- und Aluminiumsalzen, da diese keine chemisch stabilen einwertigen Verbindungen bilden. Versuche ähnlicher Art, wie sie zur Erlangung von Absorptionsspektren der Subhalogenide der Erdalkalimetalle[1]) dienten, führten nicht zum Ziel. Beim Erhitzen von beispielsweise AlJ_3 zusammen mit überschüssigem Al im Quarzgefäss wird der Quarz unter Ausscheidung von Silizium schon unterhalb 1000° heftig angegriffen.

Die Salze können deshalb nur in Emission untersucht werden, womit eventuelle störende Verunreinigungen und Linien in Kauf genommen werden müssen. Als geeignetste Anregungsmethode erweist sich die Entladung im Geisslerrohr mittels Aussenelektroden und Hochfrequenz. Die leicht oxydierbaren und reaktionsfähigen Salze befinden sich dabei im vollkommen geschlossenen Quarz- oder Pyrexrohr, in das sie vorher im Hochvakuum eindestilliert werden. Die Hochfrequenz ($\sim 10^6$ Hertz) liefert ein Löschfunkensender.

Untersucht wurde das Spektralgebiet vom sichtbaren Spektrum bis etwa 2300 Å.E. Zu den Aufnahmen diente einerseits der von Hagenbach[2]) konstruierte Universalspektrograph entweder mit einem hochdispergierenden Flintglasprisma (Dispersion 50 Å.E./mm bei 5000 Å.E., 23 Å.E./mm bei 4000 Å.E.) oder mit drei 60°-Quarzprismen (30 Å.E./mm bei 3500 Å.E., 8 Å.E./mm bei 2500 Å.E.), ferner das 3 m-Rowland Konkavgitter des Institutes in zweiter (2,8 Å.E./mm) und dritter Ordnung (1,85 Å.E./mm). Die Expositionszeiten betrugen am Prismenspektrographen wenige Sekunden bis einige Minuten, am Gitter bei Verwendung der höchstempfindlichen Superlumichrome Filme (Lumière) eine Stunde bis 8 Stunden.

Resultate.

§ 3. Trotz der am Gitter erhaltenen hohen Auflösung ist es selbst bei den Borsalzen mit relativ kleinem Trägheitsmoment nicht möglich (mit Ausnahme ganz weniger zufällig freier Stellen) die Rotationslinien der Banden auszumessen, da wegen der engen Schwingungsstruktur diese sich fast überall mehrfach überlagern.

---

[1]) O. H. Walters und S. Barrat, Proc. Roy. Soc. A. **118**, 120, 1928.
[2]) A. Hagenbach, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **28**, 369, 1908.

Es können nur Kanten gemessen werden, jedoch sind Aussagen über die Bandenzweige als Ganzes möglich.

Zunächst soll hier, um spätere Wiederholungen zu vermeiden, allgemein auf gewisse Eigentümlichkeiten eingegangen werden, die sich in allen im folgenden einzeln behandelten Bandensystemen zeigen, und die der mehr zufälligen nahen Übereinstimmung von Termkonstanten entspringen. Hierzu gehören „Tailbanden" (auch „Schwanzbanden" genannt), wie sie erstmals in den Spektren von CN[1]) und N_2^+[2]), ferner bei den Erdalkalifluoriden[3]) und vor kurzem in Bandensystemen von InBr[4]) und GaBr[5]) gefunden wurden. Man nennt Tailbanden[6]) die zu einer Banden*gruppe* gehörigen rückläufigen Banden, die auftreten, wenn diese Gruppe eine Konvergenzstelle bildet. Solche Konvergenzstellen werden in der Regel dann beobachtet, wenn die Kernfrequenzen in den beiden kombinierenden Zuständen nahezu gleich sind, d. h. wenn die Kernfrequenz beim Elektronensprung kaum geändert wird. Dies bedeutet aber ähnliches Kraftgesetz in den beiden Zuständen, folglich auch nur geringe Veränderung des Kernabstandes im Gleichgewicht. Während einer beim Emissionsvorgang stattfindenden Vergrösserung des Kernabstandes Violettabschattierung und umgekehrt einer Verkleinerung Rotabschattierung der Banden entspricht, erwartet man im Übergangsfall verschwindender Änderung kantenlose Banden (P- und R-Zweige) und linienhafte Q-Zweige, falls Q-Zweige überhaupt vorliegen.

In den Systemen, die Tailbanden aufweisen, beobachtet man tatsächlich solche Bandenstruktur. Da die Kernabstände noch vom Schwingungszustande abhängen und zwar derart, dass im angeregten Zustande in der Regel die Schwingung eine stärkere Aufweitung des Moleküls zur Folge hat, ergibt sich in den Bandengruppen eines solchen Systems ein allmähliches Umklappen der Abschattierung. In den bisher bekannten, oben zitierten Systemen tritt das Umklappen meist nahe bei den Konvergenzstellen der Bandengruppen ein, so dass infolge gegenseitiger Überdeckung die Beobachtung unmöglich wird. Wie die $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Systeme von InJ und GaJ (Arbeit I und II) zeigten, kann dieses Umklappen der Abschattierung auch mitten in Kantengruppen auftreten, die keine Konvergenzstellen aufweisen. Ein Teil der Banden eines

[1]) F. A. Jenkins, Phys. Rev. **31**, 539, 1928.
[3]) G. Herzberg, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.
[3]) R. Johnson, Proc. Roy. Soc. A **122**, 161, 1929.
[4]) s. Arbeit I.
[5]) s. Arbeit II.
[6]) W. Weizel, Handb. d. Experim. Physik, S. 213.

solchen Systems ist dann anormal abschattiert und widerspricht der „Regel", dass das Verhältnis der Kernfrequenzen auch die Abschattierung festlegt. Es kann eine erhebliche Änderung der Kernfrequenz beim Elektronensprung stattfinden, wobei trotzdem der Kernabstand fast ungeändert bleibt. In solchen bis anhin seltenen Systemen treten Anomalien in der Intensitätsverteilung auf (Bevorzugung der Übergänge mit geradem Sprung der Schwingungsquantenzahl), die, wie WEHRLI[1]) im Anschluss an obige Arbeiten gezeigt hat, den Symmetrieeigenschaften der Eigenfunktionen entspringen.

Aus einem weiteren Grunde erhalten einzelne Banden eines Systems, das mit geringer Änderung des Kernabstandes verbunden ist, ein ungewohntes Aussehen. Neben der Schwingung bewirkt auch die Rotation des Moleküls (infolge der Zentrifugalkraft) eine Vergrösserung des Kernabstandes; dadurch können gerade in denjenigen Banden einer Gruppe, in welchen die Abschattierung umklappt, einzelne Bandenzweige zwei Kanten ausbilden, also zu beiderseits scharf begrenzten Bändern werden, es können dabei alle Zweige Kanten bilden. In Arbeit I ist hierauf im einzelnen eingegangen worden.

Borsalze.

§ 4. *BCl.* Das Spektrum von BCl erhält man aus der Entladung in Bortrichlorid-Dampf. Da BCl_3 bei Zimmertemperatur gasförmig ist (Siedepunkt $+ 12{,}4^0$), muss der Dampfdruck durch Kühlung eines Rohransatzes auf -90^0 auf einige Millimeter reduziert werden. Im Gebiete $2900 - 2600$ Å.E. liegen intensive Banden, die schon früher von JEVONS[2]) und von LOCHTE-HOLTGREVEN und VAN DER VLEUGEL[3]) beobachtet und teilweise vermessen wurden. Eine Analyse kann jedoch mit den bisherigen Daten nicht durchgeführt werden, da die Aufnahmen von JEVONS mit zu kleiner Dispersion erfolgten, und in den Aufnahmen von LOCHTE-HOLTGREVEN und VAN DER VLEUGEL infolge Einwirkung des Dampfes auf die Aluminiumelektroden störende AlCl-Banden auftraten. Selbst in der hier angewandten elektrodenlosen Entladung begegnet man Schwierigkeiten, da sich infolge Reaktion mit der Quarzwand des Geisslerrohres in der Entladung $SiCl_4$ bildet. Dies hat zur Folge, dass SiCl-Banden[4]) auftreten, die

[1]) M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **7**, 676, 1934.

[2]) W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. A **106**, 174, 1924.

[3]) W. LOCHTE-HOLTGREVEN und E. S. VAN DER VLEUGEL, Zeitschr. f. Phys. **70**, 188, 1931. Die in Tab. 5 dieser Arbeit verzeichneten Bandenkanten gehören grösstenteils dem AlCl-Spektrum an.

[4]) A. C. DATTA, Zeitschr. f. Phys. **78**, 486, 1932.

einen grossen Teil des BCl-Systems überdecken. Nur durch Arbeiten im strömenden BCl_3-Dampf in einer Anordnung nach Fig. 1 gelingt es, die SiCl-Banden fast völlig zum Verschwinden

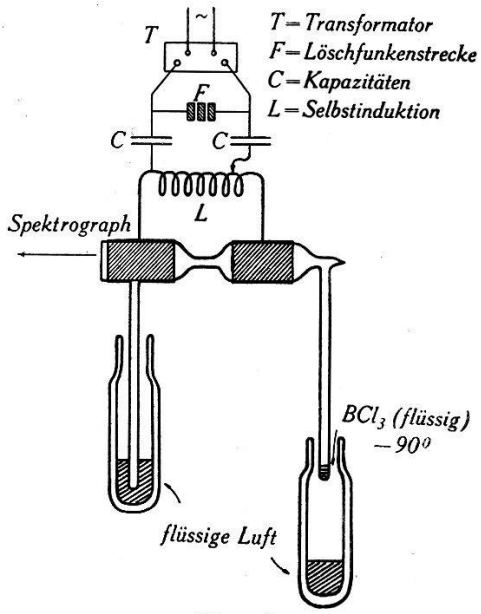

Fig. 1.
Geisslerrohr mit Aussenelektroden.

zu bringen. Hiebei trägt das Rohr zu beiden Seiten der Kapillare Ansätze, wovon der eine auf der Seite zum Spektrographen zwecks völliger Kondensierung des $SiCl_4$ in flüssige Luft taucht, während der andere, der das kondensierte Bortrichlorid enthält, auf etwa -90^0 gehalten wird[1]). Dadurch wird erreicht, dass ein gleichmässiger Dampfstrom durch die Entladung fliesst und diese über Stunden praktisch rein das BCl-Spektrum liefert.

§ 5. Das Bandensystem (Fig. 2) besteht aus Gruppen, die

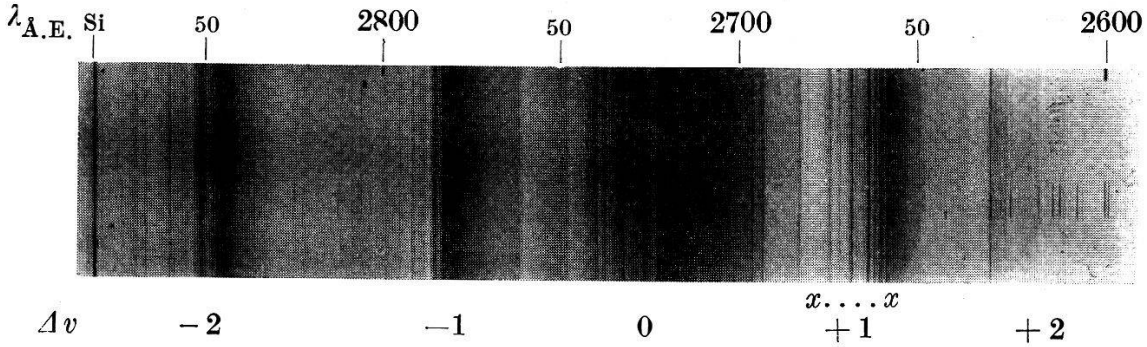

Fig. 2.
BCl. Aufnahme am 3m-Gitter, 2. Ordn.
Die Bandengruppen sind mit den Werten von $\Delta v = v' - v''$ bezeichnet.

[1]) Man erreicht dies in einfachster Weise durch geeignetes Tieferstellen des Dewargefässes mit der flüssigen Luft, so dass der Ansatz des Geisslerrohres nur in den oberen Teil eintaucht. Vgl. Fig. 1.

Tabelle 1.

BCl

I = Intensität.
a = Abschattierung (r = rot-, v = violett-abschattiert, l = linienhaft).
v', v'' = Schwingungsquantenzahlen. Z = Zweig.
B = Borisotop B^{10} od. B^{11}. Cl = Chlorisotop Cl^{35} od. Cl^{37}.
Δ_B = Bor-Isotopenaufspaltung (beob. und berechn.).
Δ_{Cl} = Chlor-Isotopenaufspaltung (beob. und berechn.).

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\lambda_{Å.E.}$	$\nu_{cm^{-1}}$	I	a	v', v''	Z	B	Cl	ber.—beob.	Δ_B beob.	Δ_B ber.	Δ_{Cl} beob.	Δ_{Cl} ber.
2598,20	38476,7	00	r									
2600,75	38439,0	00	r		R	10	35		+50,2	+52,5		
2604,15	38388,8	1	r	2 , 0	R	11	35					
2604,65	38381,5	0	r		R	11	37				—7,3	—9,7
2607,70	38336,5	0	r		R	10	35		+43,3	+49,5		
2610,65	38293,2	2	r	3 , 1	R	11	35					
2611,25	38284,4	0	r		R	11	37				—8,8	—8,6
2615,55	38221,5	1	r		R	10	35		+37,0	+41,8		
2618,07	38184,5	3	r		R	11	35					
2618,52	38178,1	2	r	4 , 2	R	11	37				—6,4	—7,3
2619,85	38158,7	1	r		Q	11	35	+2				
2625,00	38083,9	1	r		R	10	35		+26,8	+31,8		
2626,85	38057,1	4	r	5 , 3	R	11	35					
2627,95	38041,1	2	r		Q	11	35	0				
2637,58	37902,2	3	r		R	11	35					
2638,38	37890,8	2	r	6 , 4	Q	11	35	—1				
2650,95	37711,1	6	r		R							
2653,96	37668,4	6	r		R							
2659,76	37586,2	8	r		Q'	10	35					
2660,19	37580,1	8	v		Q	10	35		+28,1	+28,6		
2660,54	37575,2	5	v	1 , 0	Q	10	37				—4,9	—4,6
2662,18	37552,0	7	v		Q	11	35	—1				
2662,49	37547,7	5	v		Q	11	37				—4,3	—5,0
2663,50	37533,4	7	r		Q	10	35		+25,6	+25,3		
2664,95	37513,0	9	r		Q'	11	35					
2665,32	37507,8	9	v	2 , 1	Q	11	35	—1				
2665,59	37504,0	5	v		Q	11	37				—3,8	—4,4
2668,46	37463,8	3	r		Q	10	35		+17,7	+20,3		
2669,71	37446,1	8	r	3 , 2	Q	11	35	0				
2672,67	37404,8	1	r		R	10	35					
2673,14	37398,1	5	r		R	11	35					
2675,15	37370,0	1	r	4 , 3	Q	10	35		+ 7,6	+13,4		
2675,69	37362,4	5	r		Q	11	35	0				
2681,99	37274,7	4	r		R	11	35					
2683,52	37253,4	2	r	5 , 4	Q	11	35	0				
2684,27	37243,0	5	r		R							
2694,49	37101,8	6	r		R							
2697,45	37061,0	6	r		R							
2703,60	36976,8	7	r		R							
2706,28	36940,2	7	r		R							
2714,16	36832,9	8	r									

R- oder Q'-Kanten der Gruppe $\Delta v = O$

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	v', v''	Z	B	Cl	ber.—beob.	Δ_B beob.	Δ_B ber.	Δ_{Cl} beob.	Δ_{Cl} ber.
2720,04	36753,3	10	v	0 , 0	Q	11	35	0				
2720,23	36750,2	7	v									
2721,68	36731,1	10	v	1 , 1	Q	11	35	+1				
2721,82	36729,3	6	v									
2722,18	36724,9	10	v	0 , 0?	P	11	35					
2722,35	36722,1	7	v		P	10	35					
2723,60	36705,3	8	r									
2723,98	36700,1	10	v	2 , 2	Q	11	35	—2				
2724,48	36693,4	7	v		Q	10	35		— 6,7	— 3,9		
2727,21	36656,7	8	r		Q'	11	37					
2727,39	36654,2	10	r		Q'	11	35					
2727,85	36647,7	9	v		Q	11	35	0				
2728,20	36643,4	3	r	3 , 3	Q'	10	37					
2728,40	36640,7	7	r		Q'	10	35					
2728,65	36637,3	7	v		Q	10	35		—10,4	— 8,2		
2729,11	36631,4	3	r		R	11	37				+3,7	+2,5
2729,37	36627,7	6	r		R	11	35					
2730,94	36606,6	3	r		R	10	35		—21,1	—14,3		
2733,12	36577,4	7	r	4 , 4	Q	11	37				+3,1	+2,5
2733,35	36574,3	9	r		Q	11	35	0				
2734,70	36556,3	4	r		Q	10	35		—18,0	—14,3		
2738,03	36511,8	3	r		R	11	37				+7,3	+4,0
2738,58	36504,5	7	r	5 , 5	R	11	35					
2740,80	36474,9	6	r		Q	11	35	+1				
2748,60	36371,4	2	r		R	11	37				+9,1	+6,2
2749,29	36362,3	6	r		R	11	35					
2750,60	36345,0	2	r	6 , 6	Q	11	35	0				
2752,58	36318,8	2	r		R	10	35		—43,5	—35,7		
2761,70	36198,9	2	r		R	11	37				+11,1	+9,0
2762,55	36187,8	5	r	7 , 7	R	11	35					
2763,1	36180,0	0	r		Q	11	35	—2				
2782,22	35931,9	7	v									
2782,74	35925,2	7	v									
2783,27	35918,4	6	v									
2783,69	35913,0	9	v									
2784,13	35907,3	8	v	Konvergenzstelle								
2784,44	35903,3	8	v	der Gruppe								
2785,08	35895,0	3	v	$\Delta v = -1$								
2785,63	35888,0	2	v	P- u. Q-Zweige								
2786,18	35880,9	7	v									
2786,44	35877,5	8	r									
2786,71	35874,0	8	v									
2786,99	35870,4	2	v									
2787,77	35860,4	6	v	3 , 4	Q	11	35	—1				
2789,09	35843,4	1	v									
2789,59	35837,0	6	v									
2790,68	35823,0	2	v	3 , 4	Q	10	35		—37,4	—35,9		

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	v', v''	Z	B	Cl	ber.— beob.	Δ_B beob.	Δ_B ber.	Δ_{Cl} beob.	Δ_{Cl} ber.
2791,77	35809,0	6	r		Q'	11	37					
2792,11	35804,7	5	v		Q	11	37				+8,2	+7,2
2792,40	35801,0	9	r		Q'	11	35					
2792,75	35796,5	8	v	4 , 5	Q	11	35	+1				
2795,47	35761,6	5	r		Q	10	37				+7,8	+6,7
2796,08	35753,8	8	r		Q	10	35		—42,7	—41,5		
2798,96	35717,0	2	r		Q	11	37				+9,3	+8,6
2799,69	35707,7	6	r	5 , 6	Q	11	35	+1				
2833,19	35285,5	0	r									
2836,88	35227,2	2	r									
2841,94	35176,9	3	r									
2842,88	35165,9	3	r	Konvergenzstelle der Gruppe $\Delta v = -2$								
2847,30	35110,7	7	v									
2847,47	35108,7	7	v									
2848,59	35094,8	6	v									
2848,84	35091,7	3	v									
2849,56	35082,8	1	v	3 , 5	Q	11	35	—1				
2850,76	35068,1	2	v									
2850,85	35067,0	2	r	4 , 6	Q'	11	37					
2851,39	35060,3	7	r		P'	11	35					
2851,71	35056,4	7	v	3 , 5	P	11	35					
2851,96	35053,3	7	r	4 , 6	Q'	11	35					
2852,94	35041,3	2	v									
2853,92	35029,3	6	v	4 , 6	Q	11	35	+1				
2854,24	35025,4	1	r		R	11	37				+15,3	+13,1
2855,48	35010,1	6	r	5 , 7	R	11	35					
2857,28	34988,1	7	r									
2858,17	34977,2	6	r									
2859,24	34964,1	8	r		Q	11	37				+14,1	+13,1
2860,39	34950,0	10	r	5 , 7	Q	11	35	+2				
2862,45	34924,9	2	r		R	10	35					
2865,81	34883,9	6	r	6 , 8	R	11	37				+16,3	+15,0
2866,96	34869,9	6	r	5 , 7	Q	10	35		—80,1	—74,8		
2867,15	34867,6	7	r		R	11	35					
2869,55	34838,5	5	r		Q	11	35	+4				
2874,95	34773,0	1	r	6 , 8	R	10	35		—94,6	—85,6		
2877,20	34745,8	1	r		Q	10	35		—92,7	—85,6		
2879,07	34723,3	2	r		R	11	35					
2880,65	34704,2	6	r	7 , 9	Q	11	35	—7				
2911,45	34337,1	3	v	2 , 5?	Q	11	35	—3				
2912,36	34326,4	3	v									
2912,74	34321,9	3	v									
2913,53	34312,6	3	v	3 , 6?	Q	11	35	+2				
2914,91	34296,4	3	v									
2919,80	34238,9	3	v	Gruppe $\Delta v = -3$								
2922,15	34211,4	4	r									

teilweise ausserordentlich enge Kantenstruktur aufweisen, so dass selbst auf den Gitteraufnahmen in 3. Ordnung keine völlige Auflösung der Schwingungsstruktur erreicht wird.

Die stärkste Gruppe ($\Delta v = v' - v'' = 0$) ist jedoch schon in 2. Ordnung voll aufgelöst. Da sowohl Bor (B^{11} und B^{10}) wie auch Chlor (Cl^{35} und Cl^{37}) aus 2 Isotopen bestehen, sind die Banden entsprechend den 4 Molekülen $B^{11}Cl^{35}$, $B^{11}Cl^{37}$, $B^{10}Cl^{35}$, $B^{10}Cl^{37}$ vierfach, wodurch einerseits die grosse Zahl der beobachteten Kanten bedingt ist. Andererseits kommt hinzu, dass in den Bandengruppen das in § 3 skizzierte Umklappen der Abschattierung auftritt, so dass ein Teil der Banden nach Violett, ein Teil nach Rot abschattiert ist und dazwischen Bandenzweige mit mehreren Kanten erscheinen.

Tabelle 1 enthält in den Kolonnen 1—4 die gemessenen Wellenlängen, die Wellenzahlen, ferner Intensität und Abschattierung der Banden. In den weiteren Kolonnen ist, so weit dies möglich ist, die Zuordnung der Quantenzahlen v', v'' und das aus den zugehörigen Isotopen gebildete Molekül gegeben. Aus Kolonne 6 ersieht man, zu welchem Zweig der Bande die gemessene Kante gehört. Q' bedeutet, dass der Q-Zweig eine zweite Kante bei höherer Rotationsquantenzahl bildet und infolgesessen als scharf begrenztes Band erscheint. (Vgl. Fig. 3.)

Die Kanten der Q-Zweige lassen sich in ein Kantenschema einordnen. Für das häufigste Molekül $B^{11}Cl^{35}$ berechnet sich die folgende Formel:

$$\begin{aligned} \nu = 36761{,}4 &+ 815{,}6\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 7{,}63\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 0{,}81\,(v' + \tfrac{1}{2})^3 \\ &- 830{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 5{,}26\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \qquad (1)$$

Die Kernfrequenzen in den beiden Zuständen ($\omega_e'' = 830{,}0$, $\omega_e' = 815{,}6$) stimmen nahe überein, im angeregten Zustand erweist sich ein kubisches Glied als notwendig, da die Schwingungsstufen nicht linear abnehmen. In Kolonne 9 sind die Abweichungen der nach Formel (1) berechneten Wellenzahlen von den beobachteten enthalten.

Fig. 3 gibt schematisch den Verlauf der Zweige für jede einzelne beobachtete Bande. Man erkennt darin, wie in den vertikalen Reihen ($v'' = \text{const.}$) mit wachsendem v' wegen der Zunahme des Trägheitsmomentes I' im *oberen* Zustande [$B_v' = B_e - \alpha\,(v' + \frac{1}{2})$ nimmt mit wachsendem v' ab, folglich nimmt $I' = \frac{h}{8\pi^2 c}\frac{1}{B'}$ zu] die Abschattierung von Violett nach Rot umschlägt, das umgekehrte ist in den Horizontalreihen der Fall, wo mit wachsendem v'' das Trägheitsmoment im *unteren* Zustande zu-

nimmt. Die Q-Zweige der (2,1)-, (3,3)-, (4,5)- und (4,6)-Banden laufen erst nach kürzeren Wellen, biegen dann aber um und bilden eine zweite Kante (in Tab. 1 und Fig. 3 mit Q' bezeichnet).

Neben den Banden des Moleküls $B^{11}Cl^{35}$ treten, entsprechend dem Häufigkeitsverhältnis $B^{10} : B^{11} = 1 : 4$ geschwächt, die Banden des Moleküls $B^{10}Cl^{35}$ auf. Die beobachteten Borisotopenauf-

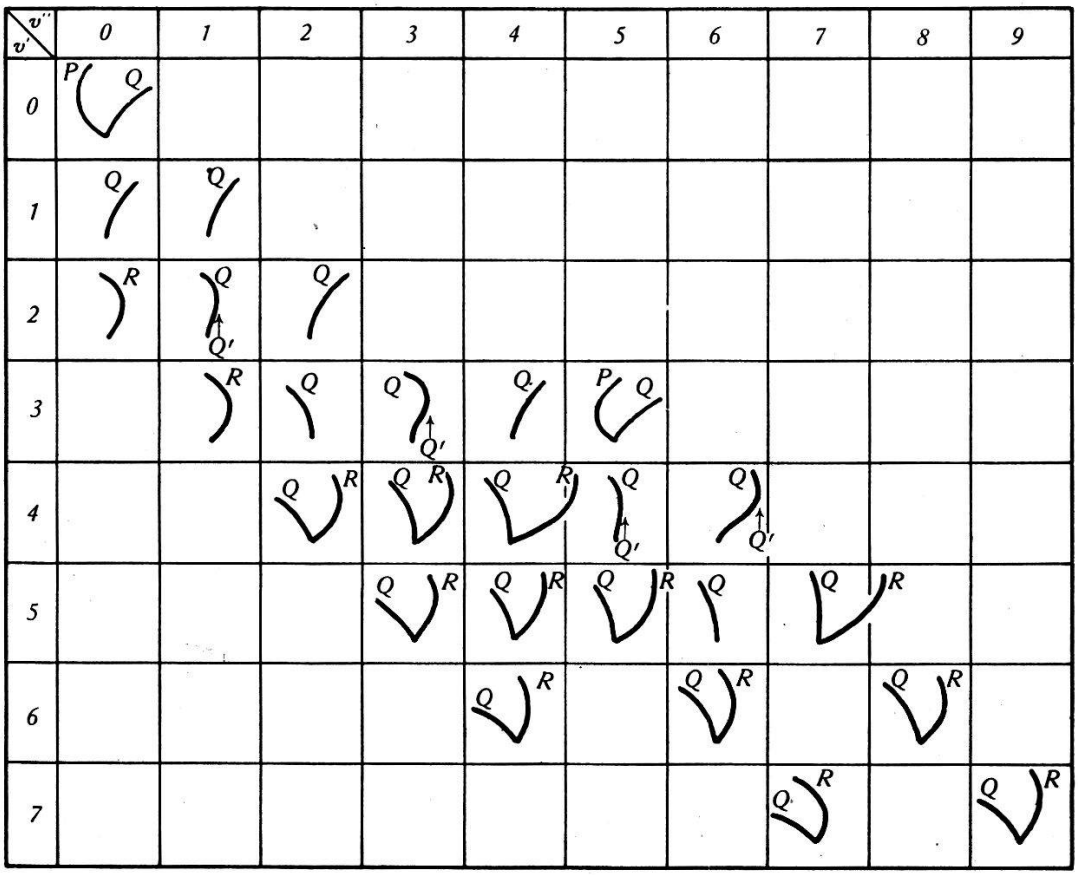

Fig. 3.
BCl. Kantenschema.
Für jede Bande ist schematisch der Verlauf der beobachteten Zweige angegeben.

spaltungen enthält Kolonne 10 der Tabelle 1, daneben ist in Kolonne 11 der berechnete Aufspaltungswert (beide in cm^{-1}) angegeben. Die Berechnung erfolgt mit dem Isotopenfaktor[1])

$$\varrho - 1 = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} - 1 = 0{,}0372,$$

wo

$$\mu = \frac{M M'}{M + M'}, \qquad \mu^i = \frac{M^i M'}{M^i + M'}$$

[1]) z. B. W. Jevons, Report on Band-Spectra p. 212 ff.

mit

$$M = 11, \quad M^i = 10, \quad M' = 35$$

die reduzierten Molekülmassen sind, und der Gleichung[1])

$$\Delta \nu^i = (\varrho - 1)\,[\omega_{v'}(v' + \tfrac{1}{2}) - \omega_{v''}(v'' + \tfrac{1}{2})], \qquad (2)$$

worin

$$\omega_v = \omega_e - 2\,x_e\,\omega_e(v + \tfrac{1}{2}) + 3\,y_e\,\omega_e(v + \tfrac{1}{2})^2.$$

Ausser dieser durch die Isotopie des Bors bedingten Aufspaltung tritt auch die etwa sechsmal kleinere des Chlors auf. Kolonne 12 gibt die beobachteten Werte, Kolonne 13 die wiederum nach Gleichung (2) berechneten, wobei jetzt

$$\varrho - 1 = -\,0{,}0065 \quad \text{für} \quad B^{11}Cl$$
$$\varrho - 1 = -\,0{,}0060 \quad \text{für} \quad B^{10}Cl$$

Die Differenzen zwischen den beobachteten und den berechneten Aufspaltungen rühren teils von dem in Formel (2) nicht berücksichtigten Rotationsisotopeneffekt (R-Kanten), teils von der Ungenauigkeit einzelner schlecht messbarer Kanten her, sie dürften jedoch zum Teil auch durch die ungenaue Kenntnis der Schwingungsstufen ω_v verursacht sein, die aus einer geringen Anzahl von Kanten berechnet werden müssen.

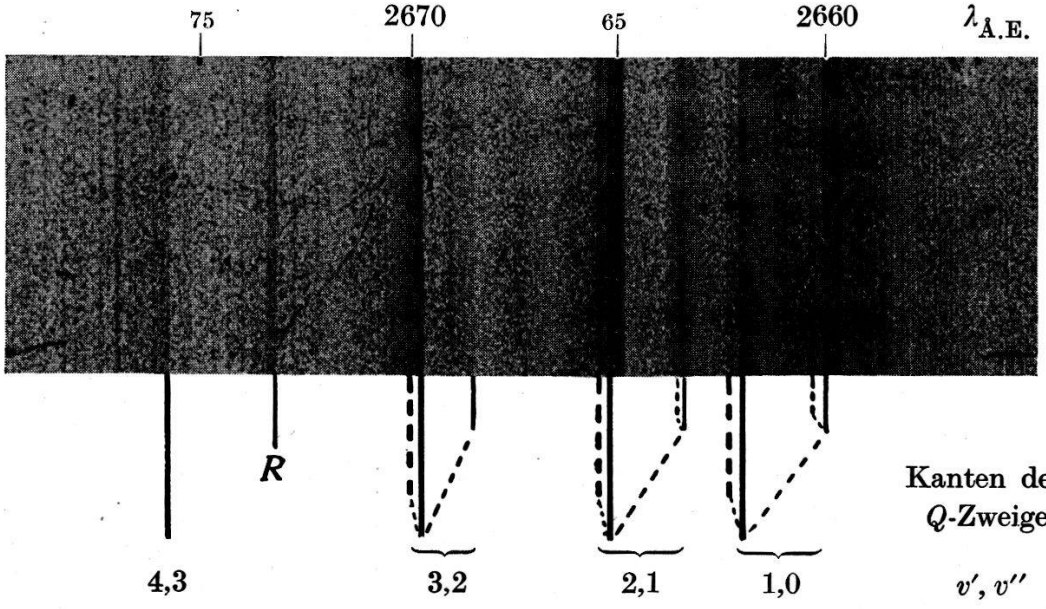

Fig. 4.

BCl. Teil x . . . . . x aus Fig. 2.
Isotopenaufspaltungen in der Bandengruppe $\Delta\, v = v' - v'' = +1$.

In Fig. 4 ist stark vergrössert die Bandengruppe $\Delta v = +1$ wiedergegeben, sie zeigt besonders deutlich, wie stark sich der Isotopeneffekt hier bemerkbar macht. Während der Q-Zweig der

[1]) z. B. W. Jevons, Report on Band-Spectra p. 212 ff.

(1,0)-Bande für $B^{11}Cl$ nach kürzeren Wellen läuft (violett abschattiert ist), kehrt er in derselben Bande für $B^{10}Cl$ schon bei kleiner Rotation nach links um und bildet das deutlich sichtbare beiderseits scharf begrenzte Band von scheinbar zu grosser Intensität. In der nächstfolgenden (2,1)-Bande zeigt er für $B^{11}Cl$ die Umkehr, während er für $B^{10}Cl$ nunmehr nach Rot läuft. Weiter erkennt man die (3,2)-Bande, in der für beide Isotope gleiche Abschattierung vorliegt. Die Erklärung dieses besonderen Verhaltens liegt darin, dass ja die Abschattierungsrichtung durch das Vorzeichen der Differenz der Rotationskonstanten B in den

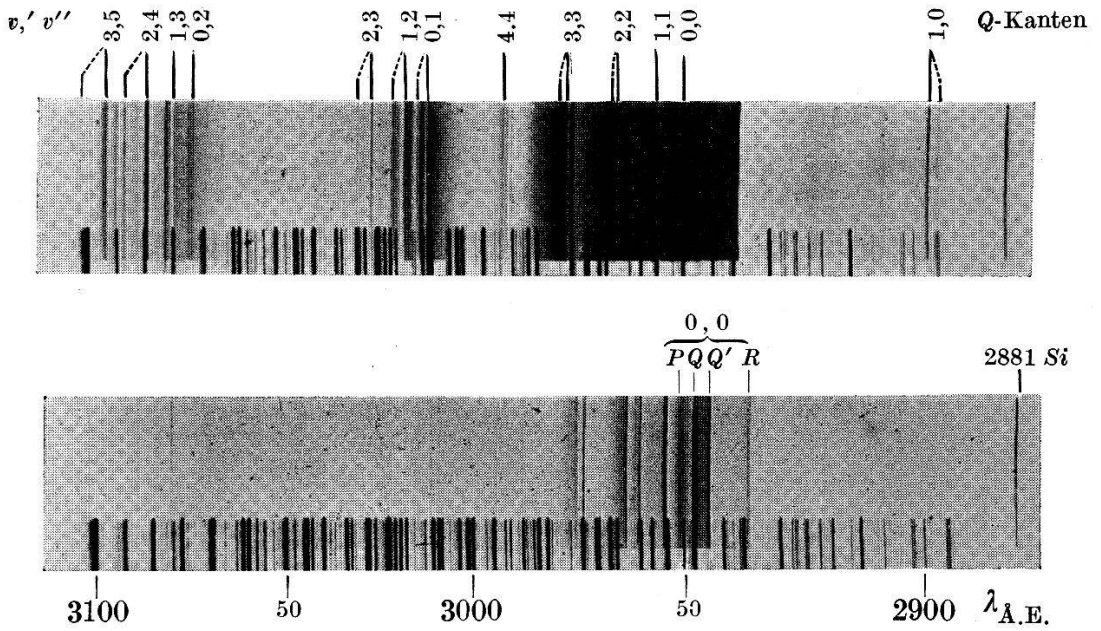

Fig. 5.

BBr. 2 Aufnahmen am 3-Quarzprismenspektrographen. In der unteren Aufnahme ist besonders deutlich die (0, 0)-Bande sichtbar. In der oberen Aufnahme sind einige Q-Kanten, teils mit der Borisotopenaufspaltung angeschrieben.

beiden Zuständen bestimmt wird, und dass deshalb eine geringe Änderung der B-Werte, wie sie die Isotopie bewirkt, dann besonders deutlich in Erscheinung tritt, wenn diese Differenz sehr klein ist, wie das ja für die hier vorliegenden Banden zutrifft (vgl. § 3).

§ 6. *BBr.* Enthält das Geisslerrohr Bortribromid (BBr_3) und sorgt man durch Abkühlung des Rohransatzes auf -30^0 für günstigen Druck, so tritt im Gebiete 3100—2850 Å.E. ein Bandensystem des Moleküls BBr auf, das bisher noch nie beobachtet worden zu sein scheint. Als besonders günstig erweist sich ein Zusatz von Jod im Geisslerrohr, wodurch das System intensiver wird und störende fremde Banden (wahrscheinlich von SiBr) sowie

Tabelle 2.

BBr.

Bezeichnungen s. Tab. 1.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	v', v''	Z	B	ber.–beob.	Δ_B beob.	Δ_B ber.
2847,8	35105	1	r	2 , 0	R	11			
2849,3	35086	0	r		Q	11	0		
2860,0	34955	2	r	3 , 1	R	11			
2860,8	34945	1	r		Q	11	—4		
2894,6	34537	2	r	1 , 0	Q	10		+23	+23
2896,5	34514	4	r		Q	11	+2		
2905,1	34412	1	r	2 , 1	Q	11	—4		
2935,7	34053	7	r	0 , 0	R	11			
2944,2	33955	9	r		Q'	11			
2948,1	33910	10	v		Q	11	—1		
2951	33875	8	m		P	11			
2954,0	33843	10	r	1 , 1	Q'	11			
2954,4	33838	10	v		Q	11	—5		
2954,9	33832	7	v		Q	10		— 6	— 5
2959,9	33775	7	r	2 , 2	R	11			
2961,1	33761	5	r		R	10		—14	
2963,1	33739	8	r		Q	11	—3		
2964,2	33726	4	r		Q	10		—13	—12
2973,0	33626	7	r	3 , 3	R	11			
2974,4	33610	6	r		Q	11	—4		
2974,9	33605	5	r		R	10			
2976,2	33590	3	r		Q	10		—20	—22
2988,7	33450	2	r	4 , 4	R	11			
2989,5	33441	2	r		Q	11	+6		
3008,4	33231	4	v	0 , 1	Q	11	0		
3010,3	33210	5	v		P	11			
3011,1	33201	2	v		Q	10		—30	—30
3013,2	33178	4	v		P	10		—32	
3014,4	33164	4	v	1 , 2	Q	11	+3		
3017,5	33130	3	v		P	11			
3022,6	33074	4	l	2 , 3	Q	11	—1		
3026,2	33035	1	l		Q	10		—39	—40
3056,0	32713	1	r		R	11			
3061,6	32653	2	r		R				
3070,5	32559	3	v	0 , 2	Q	11	+1		
3071,6	32547	3	v		P	11			
3075,6	32505	3	v	1 , 3	Q	11	—2		
3076,7	32493	3	r	2 , 4	R	11			
3082,7	32430	5	r		Q'	11			
3089,2	32361	4	r		Q	10			
3091,6	32336	4	r	3 , 5	R	11			
3094,5	32306	5	r		Q	11	—2		
3098,9	32260	2	r		R	10		—76	
3101,9	32229	2	r		Q	10		—77	—74

Linien verschwinden. In Fig. 5 ist das System nach einer Aufnahme am 3-Prismenspektrographen wiedergegeben.

Tabelle 2 enthält die gemessenen Daten und die Einordnung des Systems. Für die Q-Kanten des Moleküls $B^{11}Br^{79}$ ergibt sich die Formel:

$$\begin{aligned} \nu = 33935{,}3 &+ 643{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 18{,}3\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ &- 686{,}3\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 3{,}8\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \qquad (3)$$

Auch in diesem System beobachtet man das Umklappen der Abschattierung. Besonders auffallend ist die starke (0,0)-Bande, an der man (Fig. 5) in Richtung wachsender Frequenz zuerst den kantenlosen P-Zweig, dann den beiderseits scharf begrenzten Q-Zweig und die Kante des R-Zweiges erkennt. Fig. 6 gibt wiederum schematisch den Zweigverlauf für alle beobachteten Banden.

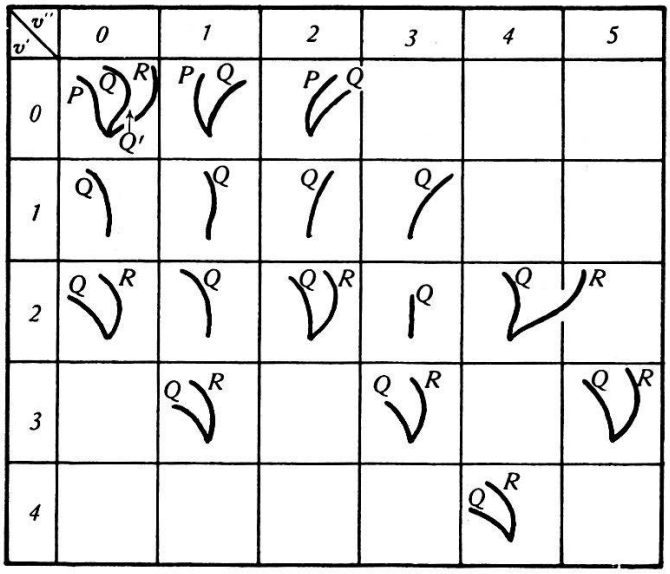

Fig. 6.
BBr. Kantenschema.
Für jede Bande ist schematisch der Verlauf der beobachteten Zweige angegeben.

Der Isotopenfaktor $\varrho - 1 = 0{,}0428$ für d e Borisotopie erreicht hier einen Wert, der grösser ist als in allen bisher beobachteten Bandensystemen (mit Ausnahme der Verbindungen des Deuteriums). Die beobachteten und die nach Formel (2) berechneten Aufspaltungen sind in den Kolonnen 9 und 10 der Tabelle 2 enthalten. Für die Bromisotopen (Br^{79} und Br^{81}) gilt, bezogen auf B^{11}, der Isotopenfaktor $\varrho - 1 = 0{,}0015$; es berechnen sich Aufspaltungen von maximal 2,5 cm^{-1}, die auf den Prismenaufnahmen gerade noch erkenntlich sind, jedoch nicht vermessen werden können. Da zur Einordnung des Systems Gitteraufnahmen nicht nötig waren, ist auf die Ausmessung der Bromisotopenaufspaltung verzichtet worden.

Die einzige beobachtete Bande, die den Term $v' = 4$ einschliesst, ist die (4,4)-Bande, die jedoch mit auffallend geringer Intensität auftritt. Man wird vermuten, dass oberhalb des vierten Schwingungsterms im oberen Zustand Praedissoziation einsetzt.

§ 7. *BJ.* Versuche, ein Spektrum des BJ-Moleküls zu finden, führten zu keinem Resultat. Bortrijodid (BJ_3) ist bei normaler Temperatur fest und kann durch Erhitzen von Bortribromid zusammen mit Jod dargestellt werden[1]). Wegen der geringen dabei zu erhaltenden Ausbeute wurde direkt Jod und BBr_3 in der Entladung selbst vereinigt, es ergaben sich jedoch keine Banden des BJ-Moleküls, obwohl BBr und J_2, sowie B- und J-Linien gleichzeitig im Spektrum auftraten. Wie aus der später erfolgenden Übersicht (§ 12) hervorgehen wird, ist dieses Resultat zu erwarten, da angenommen werden muss, dass der obere Term des dem BCl- und dem BBr-Spektrum entsprechenden Systems von BJ rein abstossend ist.

Aluminiumsalze.

§ 8. *AlCl.* Über ein Bandensystem des AlCl-Moleküls zwischen 2800 — 2550 Å.E., das schon früher JEVONS[2]) beobachtet hat, sind kürzlich fast gleichzeitig zwei Arbeiten erschienen, die eine von MAHANTI[3]), die andere von BHADURI und FOWLER[4]), die sich mit der Analyse dieses Spektrums befassen. Die von ihnen gegebenen Kantenformeln zeigen geringe Differenzen. Es sind deshalb in Tabelle 3 Messungen der stärksten Bandenkanten angegeben nach einer Aufnahme (Fig. 7) desselben Bandensystems am 3 m-Gitter (2. Ordnung). Dabei wurde die Kapillare des Geisslerrohres seitlich auf den Spalt des Spektrographen abgebildet, um Selbstumkehr, wie sie BHADURI und FOWLER störend beobachteten, zu vermeiden.

Tabelle 3.

AlCl

$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	v', v''	Z
2614,18	38241,0	0,0	Q'
2614,51	38236,7	0,0	Q
2616,94	38201,2	1,1	Q
2618,20	38182,8	2,2	R
2619,98	38156,9	2,2	Q

[1]) GMELIN, Handb. der anorg. Chemie, 8. Aufl., B. 128.
[2]) W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. A **106**, 174, 1924.
[3]) P. C. MAHANTI, Zeitschr. f. Phys. **88**, 550, 1934.
[4]) B. N. BHADURI und A. FOWLER, Proc. Roy. Soc. A **145**, 321, 1934.

Die Wellenlängen stimmen völlig mit den von BHADURI und FOWLER gemessenen überein, so dass in die Zusammenstellung in § 11 die Resultate der Analyse dieser Autoren aufgenommen sind. Die Struktur des Bandensystems gleicht weitgehend derjenigen des in § 5 beschriebenen Systems von BCl. In den Kantengruppen $\Delta v = 0, -1, -2$ beobachtet man, wie die Abschattierung umklappt[1]). In Fig. 7 erkennt man, dass gerade der Q-Zweig der (0,0)-Bande linienartig, jedoch mit einer Breite von 0,33 Å.E. (4,3 cm^{-1}, vgl. Tab. 3 Differenz zwischen Q- und Q'-Kante der (0,0)-Bande) in Erscheinung tritt. BHADURI und FOWLER führen ihn als „unidentified strong line" an und wählen als (0,0)-Bande

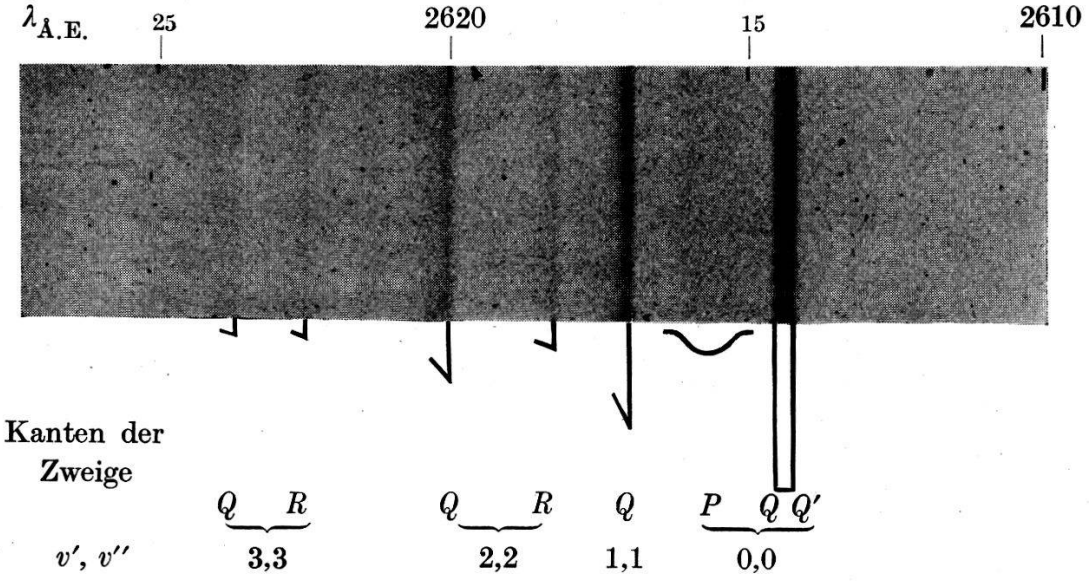

Fig. 7.

AlCl. Bandengruppe $\Delta v = 0$ nach einer Aufnahme am 3m Gitter (stark vergrössert).

eine wahrscheinlich durch Selbstumkehr vorgetäuschte „Kante" unmittelbar daneben, doch wird dadurch eine Änderung von Belang in ihrer Formel nicht nötig.

Neuerdings hat HOLST[2]) die AlCl-Banden mit sehr grosser Dispersion untersucht und aus der teilweise aufgelösten Rotationsstruktur den Kernabstand zu ungefähr 2,3 Å.E. berechnet. Auf seine Deutung der Dissoziationsprozesse wird in § 15 eingegangen werden.

§ 9. *AlBr.* Ein Bandensystem von AlBr im Gebiete 3000 — 2750 Å.E. ist von CRAWFORD und FFOLLIOTT[3]) gefunden und analysiert worden, jedoch ist bis jetzt nur dessen Kantenformel publiziert.[4]) Eine Aufnahme der Hochfrequenzentladung

[1]) Vgl. auch die vorl. Mitteil. zu dieser Arbeit Helv. Phys. Acta, **7**, 462, 1934.
[2]) W. HOLST, Zeitschr. f. Phys. **89**, 40, 1934; **93**, 55, 1934.
[3]) F. H. CRAWFORD und C. F. FFOLLIOTT, Phys. Rev. **44**, 953, 1933.
[4]) Neuerdings hat H. G. HOWELL (Proc. Roy. Soc. A **148**, 696, 1935) dieses Bandensystem eingehend untersucht. (Anmerk. bei d. Korr.)

durch $AlBr_3$-Dampf ergibt dieses Spektrum mit grosser Intensität; ausserdem erscheinen bei längeren Wellen weitere, wahrscheinlich auch dem AlBr angehörige Banden, jedoch nur schwach und von einem das ganze sichtbare Gebiet durchziehenden Kontinuum teils verdeckt. Es können nur zwei scharfe nach violett abschattierte Bandenkanten gemessen werden, ihre Wellenlängen sind 4225,8 und 4202,3 Å.E. Die Differenz ihrer Wellenzahlen beträgt $23790 - 23658 = 132\ cm^{-1}$. Über eine mögliche Deutung s. § 12.

§ 10. *AlJ.* Ein dem AlJ-Molekül angehörendes Bandensystem war bisher nicht bekannt. CRAWFORD und FFOLLIOTT (loc. cit.) untersuchten AlJ_3 im Geisslerrohr, stellten jedoch vorwiegend nur kontinuierliche Emission fest. KERRIS[1]) erwähnt ein diffuses Bandenspektrum im Blauviolett, das unter diesen Bedingungen auftritt.

Tatsächlich ergibt die Anregung von AlJ_3-Dampf ein intensives Spektrum im Blauvioletten (4750 — 4330 Å.E.), das bei geringer Dispersion teils diffus, teils scharf erscheint. Bei grosser Dispersion löst es sich in ein wohlausgebildetes Spektrum scharfer Kanten auf (Fig. 8). Die lichtstarke Anregung erfolgte innerhalb eines Ofens (ca. 200°) in einem Rohr aus Pyrexglas[2]) der in Fig. 1 dargestellten Form (jedoch ohne die Ausfrieransätze). Das Rohr enthielt im Vakuum sorgfältig eindestilliertes AlJ_3, das seinerseits im Vakuum durch direkte Reaktion von Reinstaluminium[3]) und Jod hergestellt war, und ausserdem einige Stückchen Reinst-Al-Metall, um das Auftreten eines Jod-Überschusses während des Betriebes zu vermeiden. Nur bei sorgfältigster Entgasung gelang es, die bekannten intensiven $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Banden von AlH bei 4241 und 4353 Å.E., die infolge Überlagerung stören, fernzuhalten.

Ein Geisslerrohr mit Innenelektroden aus Reinstaluminium, ausgepumpt und mit etwas Jod gefüllt, liefert sofort nach dem Einschalten der Entladung die Banden von AlJ, wobei nach wenigen Minuten alles Jod an den Elektroden zu AlJ_3 umgesetzt ist. In dieser Weise ist das Spektrum wohl etwas intensiver zu bekommen als im Hochfrequenzrohr mit Aussenelektroden, jedoch hält es schwer, das Auftreten der Hydridbanden zu vermeiden.

[1]) W. KERRIS, Zeitschr. f. Phys. **60**, 20, 1930. Die in dieser Arbeit zitierte unveröffentlichte Dissertation von E. BÖGEMANN war mir nicht zugänglich. Sie soll nach KAYSER, Handb. d. Spektrosk. **7**, p. 56, Angaben über Spektren von Al-Verbindungen enthalten.

[2]) Versuche im Quarzrohr ergaben kein weiteres Bandensystem im Ultravioletten.

[3]) Herr Dr. H. HURTER (Neuhausen) stellte mir die Proben von Reinstaluminium (99,98%) freundlichst zur Verfügung, wofür ihm an dieser Stelle bestens gedankt sei.

Tabelle 4.

AlJ.

1	2	3	4	5	6	7	8
$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	System A		System B	
				v', v''	ber.—beob.	v', v''	ber.—beob.
4748,94	21051,5	0	v	4 , 7	0		
4745,14	21068,3	0	v	5 , 8	+1		
4724,01	21162,6	1	r				
4712,42	21214,6	1	r				
4702,33	21260,1	2	r				
4699,42	21273,3	1	v	0 , 2	0		
4694,31	21296,4	3	v	1 , 3	0		
4693,26	21301,2	2	r				
4689,63	21317,7	3	v	2 , 4	0		
4685,39	21337,0	3	v	3 , 5	0		
4684,76	21339,9	3	r				
4681,62	21354,2	2	v	4 , 6	0		
4678,26	21369,5	1	v	5 , 7	—1		
4673,32	21392,1	1	v	7 , 9	+1		
4659,88	21453,8	1	r				
4631,42	21585,6	7	v	0 , 1	0		
4626,90	21606,7	7	v	1 , 2	0		
4622,84	21625,7	5	v	2 , 3	0		
4619,11	21643,1	4	v	3 , 4	0		
4615,86	21658,4	2	v	4 , 5	0		
4589,22	21784,1	2	v			0 , 1	0
4588,68	21786,7	0	v			(0,1 Q)	
4585,59	21801,3	2	v			1 , 2	0
4582,45	21816,3	1	v			2 , 3	0
4565,01	21899,6	10	v	0 , 0	0		
4561,07	21918,6	8	v	1 , 1	0		
4557,38	21936,3	4	v	2 , 2	0		
4524,00	22098,2	7	v			0 , 0	0
4520,87	22113,5	4	v			1 , 1	0
4515,86	22138,0	5	r				
4507,92	22177,0	7	r				
4500,75	22212,3	7	r				
4496,62	22232,7	8	v	1 , 0	0		
4494,17	22244,8	6	r				
4493,51	22248,1	8	v	2 , 1	0		
4490,80	22261,5	8	v	3 , 2	0		
4488,51	22272,9	7	v	4 , 3	—1		
4487,72	22276,8	6	r				
4486,63	22282,2	7	v	5 , 4	—1		
4485,23	22289,2	6	v	6 , 5	—1		
4484,74	22291,6	6	r				
4484,38	22293,4	6	v				
4483,75	22296,5	5	r				
4481,30	22308,7	5	r				

Tabelle 4. (Fortsetzung.)

1	2	3	4	5	6	7	8
				System A		System B	
$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	v', v''	ber.—beob.	v', v''	ber.—beob.
4479,98	22315,3	3	r				
4474,69	22341,7	5	r				
4468,75	22371,4	3	r				
4461,66	22406,9	3	r				
4455,34	22438,7	2	v			2 , 1	0
4443,76	22497,2	6	r				
4437,36	22529,6	7	r				
4431,37	22560,1	6	r				
4430,99	22562,0	3	v	2 , 0	0		
4428,78	22573,3	6	v	3 , 1	0		
4426,92	22582,7	6	v	4 , 2	0		
4426,01	22587,4	7	v?				
4425,51	22589,9	5	v	5 , 3	—1		
4424,72	22594,0	5	v				
4420,29	22616,6	3	r				
4419,80	22619,1	3	r				
4413,93	22649,2	2	r				
4394,04	22751,7	3	v			2 , 0	+1
4392,41	22760,2	2	v			3 , 1	0
4388,44	22780,8	2	r				
4381,32	22817,8	1	r				
4368,75	22883,4	3	v				
4366,73	22894,0	7	v	4 , 1	0		
4365,54	22900,2	5	v	5 , 2	—1		
4365,12	22902,5	5	v	6 , 3	0		

Tabelle 4 gibt die gemessenen Daten des Spektrums nach Gitteraufnahmen. Die Analyse ist zunächt durch das Fehlen eines Isotopeneffektes erschwert, da sowohl Aluminium wie Jod keine stabilen Isotopen zu haben scheinen, dennoch führen die Wellenzahlendifferenzen eindeutig dazu, das Spektrum in zwei

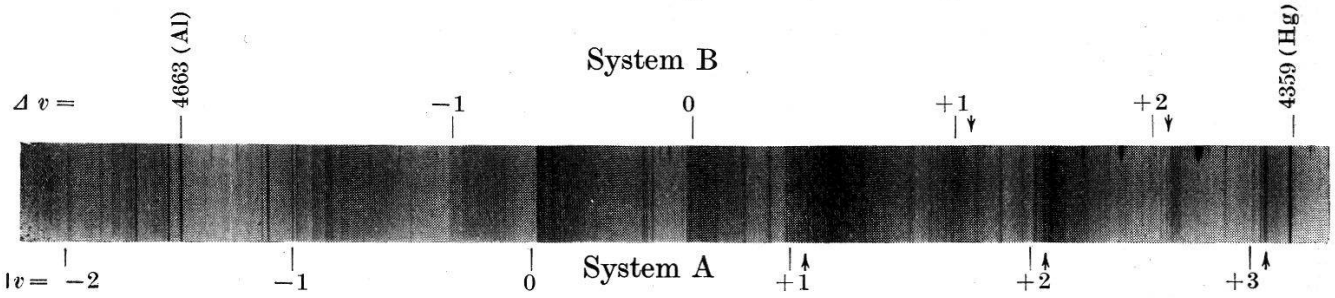

Fig. 8.

AlJ. Aufnahme am 3m-Gitter, 2. Ordn.

Die Bandengruppen in den Systemen A und B sind mit den zugehörigen Werten von $\Delta v = v' - v''$ bezeichnet. Die Pfeile deuten auf die Konvergenzstellen in den Gruppen.

Bandensysteme einzuordnen, wie dies in Fig. 8 und in Tabelle 4 angegeben ist. Man erkennt in Fig. 8, dass die Bandengruppen konvergieren und in den Gruppen $\Delta v = +1, +2$ und $+3$ Konvergenzstellen ausbilden, aus denen rückläufig rotabschattierte Tailbanden (§ 3) heraustreten.

System A umfasst die Mehrzahl der Banden. Aus den violett abschattierten Kanten (P-Zweige) ergibt sich die folgende Formel:

$$\begin{aligned} \nu = 21889{,}3 &+ 337{,}2\,(v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}0\,(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ &- 316{,}1\,(v'' + \tfrac{1}{2}) + 1{,}0\,(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \qquad (4)$$

Die Differenz zwischen den hieraus berechneten und den beobachteten Wellenzahlen enthält Kolonne 6 der Tabelle 4. Die Zuordnung der rotabschattierten Banden, die die R-Zweige der höheren Glieder der Kantengruppen bilden, muss offen bleiben, da die Zählung in der Konvergenzstelle wegen der Überlagerung verunmöglicht ist. Im Gegensatz zu den in den vorangehenden §§ behandelten Systemen von BCl, BBr und AlCl tritt hier im AlJ-Spektrum der Abschattierungswechsel gerade an der Konvergenzstelle der Bandengruppe auf und lässt sich deshalb nicht genau verfolgen. Wie man in Fig. 8 erkennt, bestehen die Banden nur aus P- und R-Zweigen, Q-Zweige fehlen. Tabelle 5 gibt schliesslich das Intensitätsschema und zeigt, wie erwartet, eine enge Franck-Condon-Parabel.

Tabelle 5.
Intensitätsschema AlJ, System A.

v' \ v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	10	7	1							
1	8	8	7	3						
2	3	8	4	5	3					
3		6	8		4	3				
4		7	6	7		2	2	0		
5			5	5	7			1	0	
6				5		6				
7										1

System B ist weniger intensiv als A, es können von ihm nur einige wenige starke Banden gemessen werden, da die schwächeren im linienreichen Untergrunde verschwinden. Das System liegt in demselben Gebiete wie A, seine Bandengruppen fallen zwischen die Gruppen des ersten Systems. Die Einordnung ist infolge

der geringen Zahl der Frequenzdifferenzen nicht vollständig sichergestellt. Sie stützt sich im wesentlichen darauf, dass in einem typischen Gruppenspektrum, wie es zweifelsfrei auch hier

Tabelle 6.
Intensitätsschema AlJ System B.

v' \ v''	0	1	2	3
0	7	2		
1		4	2	
2	3	2		1
3		2		

vorliegt, nach dem FRANCK'schen Prinzip die stärkste Bandengruppe die (0,0)-Gruppe darstellt. Es ergibt sich dann die Formel:

$$\nu = 22089{,}5 + 333{,}4(v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}0(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 315{,}5(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0{,}8(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \quad (5)$$

Der Vergleich mit Formel (4) zeigt, dass die Kernfrequenzen nur wenig von denjenigen des Systems A verschieden sind; die der unteren Zustände (ω_e'') fallen innerhalb der Genauigkeitsgrenzen zusammen. An einigen Banden glaubt man als schwächeren Begleiter die Kante eines Q-Zweiges zu erkennen (z. B. (0,1)-Bande, vgl. Tab. 4).

Zusammenstellung.

§ 11. Tabelle 7 enthält die Daten der Terme und Übergänge der untersuchten Bor- und Aluminiumhalogenide zusammengestellt. Sie bildet mit Tabelle 14 aus Arbeit II, in der die entsprechenden Daten der Gallium-, Indium- und Thalliumsalze vereinigt sind, die Übersicht über eine ausgedehnte Gruppe von Molekülen ähnlicher Struktur. Es fehlen noch die *Fluoride*, über die vorwiegend wegen experimenteller Schwierigkeiten keine eingehenden Untersuchungen vorliegen. Banden, die dem BF-Molekül angehören, beobachteten TAWDE und JOHNSON[1]) und neuerdings H. M. STRONG und H. P. KNAUSS[2]). Die Analyse steht noch aus. Zu AlF gehörige Banden scheinen merkwürdigerweise bis jetzt nicht gefunden worden zu sein. Versuche mit AlF_3-Salz im Lichtbogen zwischen Aluminiumelektroden führten zu keinem Resultat,

[1]) N. R. TAWDE und R. C. JOHNSON, Phil. Mag. **13**, 501, 1932.
[2]) H. M. STRONG u. H. P. KNAUSS, Bull. Am. Phys. Soc. **10**, Nr. 1, 1935. R. B. DULL, Phys. Rev. **47**, 458, 1935.

Tabelle 7.

Molekülkonstanten der Bor- und Aluminium- Halogenide.

Molekül	Zahl der Elektronen	$\mu_a \cdot 10^{24}$ gr	Zustand	ν_e	ω_e	$x_e\omega_e$	$y_e\omega_e$	$\Delta\nu$ $^3\Pi_1 - {}^3\Pi_0^+$	Übergang
$B^{11}Cl^{35}$	22	13,80	$^1\Pi_1$ $^1\Sigma_0^+$	36761,4 0	815,6 830,0	7,63 5,26	− 0,81		$^1\Pi_1 \longrightarrow {}^1\Sigma_0^+$
$B^{11}Br^{79}$	40	15,92	$^1\Pi_1$ $^1\Sigma_0^+$	33935,3 0	643,0 686,3	18,3 3,8			$^1\Pi_1 \longrightarrow {}^1\Sigma_0^+$
$B^{11}J$	58	16,69	(kein Emissionsspektrum beobachtet)						
$AlCl^{35}$	30	25,13	$^1\Pi_1$ $^1\Sigma_0^+$	38254,0 0	450,0 481,3	4,37 1,95	− 0,216		$^1\Pi_1 \longrightarrow {}^1\Sigma_0^+$ *)
$AlBr^{79}$	48	33,18	$^1\Pi_1$ $^3\Pi_1$ $^3\Pi_0^+$ $^1\Sigma_0^+$	35850,1 (23790) (23660) 0	297,8 376,6	9,25 1,5		(130)	$^1\Pi_1 \longrightarrow {}^1\Sigma_0^+$ **)
AlJ	66	36,72	$^3\Pi_1$ $^3\Pi_0^+$ $^1\Sigma_0^+$	22089,5 21889,3 0	333,4 337,2 316,1	2,0 2,0 1,0		200	$^3\Pi_1 \longrightarrow {}^1\Sigma_0^+$ $^3\Pi_0^+ \longrightarrow {}^1\Sigma_0^+$

$$\mu_a = 1{,}649 \cdot 10^{-24} \cdot \frac{A_1 \cdot A_2}{A_1 + A_2} \text{ gr.} \qquad (A_1, A_2 = \text{Atomgewichte.})$$

*) nach Bhaduri und Fowler, s. § 8.

**) nach Crawford und Ffolliott, s. § 10.

obwohl in derselben Weise $AlCl_3$ und $AlBr_3$ die Banden von AlCl bzw. AlBr, wenn auch nicht lichtstark, liefern. Eine Untersuchung von GaF und InF stellen PETRIKALN und HOCHBERG[1]) in Aussicht. Absorptionsspektren im TlF-Dampf erhielten kürzlich BOIZOWA und BUTKOW[2]), die beobachteten Banden lassen jedoch nur eine teilweise Analyse zu.

Diskussion.

§ 12. Die zweiatomigen Halogenide der Borgruppe bestehen aus Molekülen mit gerader Elektronenzahl, ihre Terme sind infolgedessen Singulett- oder Triplett-Terme. Im Grundzustande bilden die Elektronen eine abgeschlossene Schale, also wird der Grundterm ein $^1\Sigma_0^+$-Term (vgl. Arbeit I, § 18).

Die Moleküle BCl, BBr, AlCl und AlBr ergeben (Tab. 7) je ein Bandensystem; diese sind einander nach Lage und Struktur sehr ähnlich und als entsprechende Übergänge in den 4 Molekülen anzusehen. Die Banden dieser Systeme bestehen aus einfachen *P*-, *Q*- und *R*-Zweigen, wie man besonders deutlich an denjenigen Stellen im Spektrum erkennt, wo die Abschattierung umklappt. Dies führt dazu, diese Systeme als $^1\Pi_1 - {}^1\Sigma_0^+$ Übergänge zu deuten, wie dies für AlCl auch von MAHANTI und von BHADURI und FOWLER (loc. cit.) geschehen ist. Es darf angenommen werden, dass der Endzustand der Grundzustand $^1\Sigma_0^+$ des Moleküls ist[3]).

Die im Spektrum von AlJ beobachteten Banden dürften jedoch in anderer Weise zu deuten sein. Sie stellen kein Singulettsystem dar, sondern ordnen sich in zwei nahe beieinander liegende Systeme ein (Differenz 200 cm^{-1}), wobei im einen, dem langwelligeren System A die *Q*-Zweige fehlen. Es liegt nahe, nach den Ergebnissen bei den analogen Salzen von Gallium und Indium (Arbeit I und II), die AlJ-Banden einem $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang zuzuordnen, wobei System A die $^3\Pi_0^+ - {}^1\Sigma_0^+$ (fehlender *Q*-Zweig) und System B die $^3\Pi_1 - {}^1\Sigma_0^+$-Komponente darstellt.

In Tabelle 7 sind die Terme in dieser Weise bezeichnet. Fig. 9 gibt das Termschema für die ganze Reihe der Halogenide vom Bor bis zum Thallium und lässt deutlich die ähnliche Struktur aller dieser chemisch verwandten Moleküle erkennen. Man ersieht, wie für die Salze jedes einzelnen der Metalle beim Ersetzen des

---

[1]) A. PETRIKALN u. J. HOCHBERG, Zeitschr. f. Phys. **86**, 214, 1933.

[2]) S. BOIZOWA und K. BUTKOW, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **5**, 765, 1934.

[3]) Für das System des AlCl ist dies durch die von BHADURI und FOWLER und auch von HOLST (Zeitschr. f. Phys. **89**, 40, 1934) beobachtete Selbstumkehr sichergestellt.

Chlors durch das schwerere Brom bzw. Jod die Terme systematisch tiefer rücken. Für ein und dasselbe Halogenatom dagegen liegen die Terme des Ga-salzes am höchsten, um sowohl nach der Seite der leichteren Atome Al—B wie auch der schwereren In—Tl abzufallen.

Sowohl beim BJ- wie beim AlJ-Molekül fehlt der $^1\Pi$-Term. Aus Fig. 9 lässt sich seine ungefähre Lage abschätzen, danach hätte man das $^1\Pi - {}^1\Sigma$-System zu erwarten bei 3300 Å.E. für BJ, bei 3000 Å.E. für AlJ. Die Tatsache, dass im Emissionsspektrum diese Systeme nicht gefunden werden, lässt vermuten, dass auch für BJ und AlJ, wie dies für GaJ und InJ festgestellt wurde (Arbeit I und II), die Potentialkurve des $^1\Pi$-Zustandes

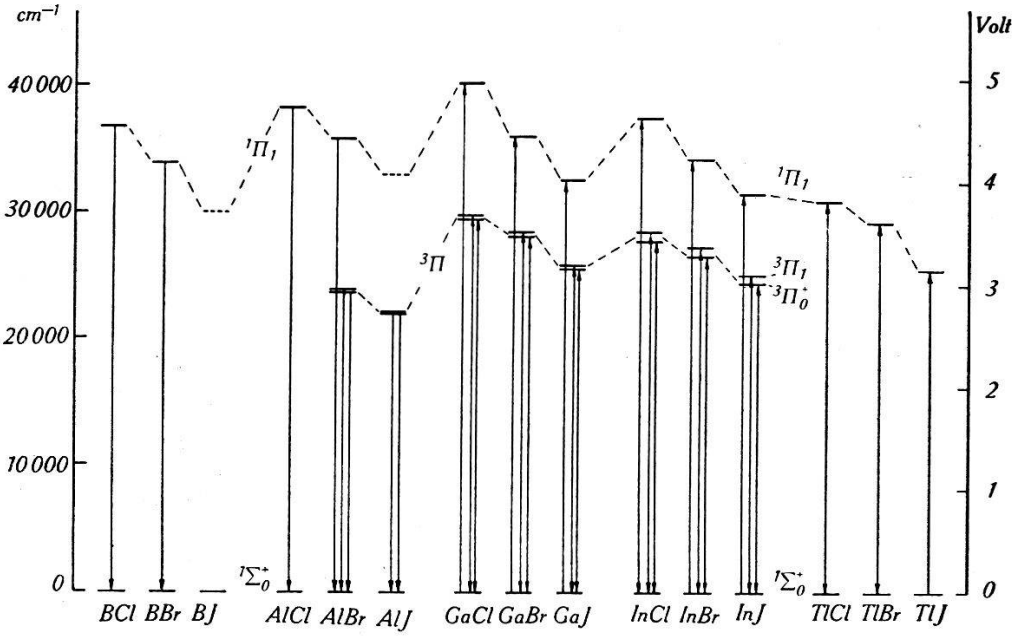

Fig. 9.
Termschema für die ganze Gruppe ähnlicher Moleküle.

kein Minimum besitzt. Im Absorptionsspektrum wäre dagegen ein Kontinuum zu erwarten[1]).

Während bei den Gallium- und Indiumsalzen die $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Übergänge mit beträchtlicher Intensität erscheinen, ist das analoge System im Falle der Bor- und Aluminiumsalze nur beim schwersten Molekül, dem AlJ, beobachtet worden. Beim nächstleichteren, dem AlBr sind an der Stelle, wo man das System erwartet, wohl zwei Banden gefunden (s. § 9), die als $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang gedeutet werden könnten, sie sind jedoch zu schwach und von einem Kontinuum überlagert, um genauer untersucht werden zu

[1]) Absorptionsversuche an elektrisch in zweiatomige Moleküle dissoziiertem Dampf sind in Vorbereitung.

können. Ihre Daten sind in Tabelle 7 und in Fig. 9 mit allem Vorbehalt aufgenommen. Bei den Borsalzen ebenso wie beim AlCl dürfte die Wahrscheinlichkeit des Triplett-Singulett-Überganges für die Beobachtung zu klein sein, da die Auswahlregel $\Delta S = 0$, die diesen Übergang verbietet, bei leichteren Molekülen strenger gilt.

Auf das Fehlen des $^3\Pi$-Terms in den bisher beobachteten Spektren der Salze des *Thalliums* ist in Arbeit II § 15 eingegangen worden. Es ist inzwischen gelungen, das dort erwähnte neue Emissionssystem des TlCl, das möglicherweise den Übergang $^1\Pi - {}^3\Pi$ darstellt, mit hoher Dispersion aufzunehmen. Hierauf, sowie auf einige neue Tatsachen im $^1\Pi - {}^1\Sigma$-System des TlCl, das Butkow (loc. cit.) untersucht hat, werden wir in einer folgenden Arbeit zurückkommen.

§ 13. Es soll hier noch kurz über einige Versuche mit negativem Erfolg an *Yttrium*salzen berichtet werden. Im voranstehenden Paragraphen ist die Reihe der Salze von Bor, Aluminium und der Metalle der Nebenreihe der 3. Gruppe Gallium, Indium und Thallium betrachtet worden. Es wäre von Interesse, hiermit die Scandium-, Yttrium- und Lanthansalze zu vergleichen, über die jedoch bisher gar keine spektroskopischen Arbeiten vorliegen. Da Scandium vorläufig nicht zur Verfügung stand, wurde versucht, Spektren der Yttriumsalze zu erzeugen. Auch hier scheiden Absorptionsversuche aus, da nach Jantsch, Jawurek, Skalla und Gawaloski[1]) die Existenz von Subhalogeniden (im chemischen Sinne) sehr unwahrscheinlich ist. Nach vergeblichen Versuchen in der Knallgasflamme sowie im Lichtbogen schien auch hier wiederum die in § 2 beschriebene Methodik (Quarzrohr mit Aussenelektroden) am geeignetsten, um ein Emissionsspektrum anzuregen. Käufliches YCl_3 (von E. Merck in Darmstadt) wurde mittels Zusatz von NH_4Cl wasserfrei in der Hitze der Gebläseflamme in das Emissionsrohr abdestilliert und im Gasofen durch Hochfrequenz (Aussenelektroden aus Nickel) bei Temperaturen über 1000° zum Leuchten gebracht. Im Spektrum treten neben Linien zahlreiche teils diffuse, teils scharfe Banden auf, die jedoch grösstenteils Verunreinigungen zugeschrieben werden müssen, die bei diesen hohen Temperaturen sehr schwer zu vermeiden sind. Eine einzige scharfe rotabschattierte Bande bei 2580 Å.E. könnte wegen ihrer hervorstechenden Intensität möglicherweise dem YCl-Molekül angehören, doch ist es mangels weitere Daten unmöglich, Sicheres

[1]) G. Jantsch, H. Jawurek, N. Skalla und H. Gawaloski, Zeitschr. für anorg. allg. Chem. **207**, 353, 1932.

auszusagen. Mit YJ_3 (aus Y_2O_3 und HJ und nachträglichem Entwässern hergestellt), das seines niedrigeren Sublimationspunktes (650°) wegen geeigneter erscheint, gelang es aus bisher unbekannten Gründen überhaupt nicht, eine lichtstarke Entladung zu erhalten.

Kernfrequenzen.

§ 14. Die Grösse der Kernfrequenz (ω_e) in einem gegebenen Zustande des Moleküls wird einerseits durch die Massen der schwingenden Atome, andererseits durch die Bindungskraft bestimmt. Betrachtet man die Kernfrequenzen übereinstimmender Terme in einer Gruppe ähnlicher Moleküle, wie z. B. der hier vorliegenden Halogensalze, so wird man Gesetzmässigkeiten erwarten, worauf insbesonders MECKE[1]) hingewiesen hat. Es ergibt sich regelmässig, dass die Kernfrequenzen umso kleiner werden, je schwerer die beteiligten Atome sind. Tabelle 8 enthält für die

Tabelle 8.

Kernfrequenzen im Grundzustande.

1	2	3	4	5
Molekül	μ	ω_e	$\omega_e\sqrt{\mu}$	$\frac{(\omega_e\sqrt{\mu})_{BCl}}{\omega_e\sqrt{\mu}}$
$B^{11}Cl^{35}$	8,37	830,0	240 ·10	1,00
$B^{11}Br^{81}$	9,68	685,3	213 ·10	1,12
$B^{11}J^{127}$	10,12			
$Al^{27}Cl^{35}$	15,25	481,3	188 ·10	1,28
$Al^{27}Br^{81}$	20,25	375,4	169 ·10	1,42
$Al^{27}J^{127}$	22,25	316,1	149 ·10	1,61
$Ga^{69}Cl^{35}$	23,2	365,0	176 ·10	1,36
$Ga^{69}Br^{81}$	37,3	263,0	161 ·10	1,49
$Ga^{69}J^{127}$	44,7	216,4	145 ·10	1,65
$In^{115}Cl^{35}$	26,85	316,8	164 ·10	1,46
$In^{115}Br^{81}$	47,4	221,0	152 ·10	1,58
$In^{115}J^{127}$	60,35	177,1	138 ·10	1,74
$Tl^{205}Cl^{35}$	29,9	284,8	156 ·10	1,54
$Tl^{205}Br^{81}$	58,1	192,5	147 ·10	1,63
$Tl^{205}J^{127}$	78,4	150	133 ·10	1,80

Borgruppe in Kolonne 3 die aus den Spektren ermittelten Kernfrequenzen des Grundzustandes. Den Einfluss der Massen auf die

[1]) R. MECKE, z. B. Leipziger Vorträge 1931, p. 23. Hand- und Jahrbuch der chem. Physik, Band 9, Abschn. 2, 1934.

Schwingungsfrequenzen kann man durch Multiplikation mit $\sqrt{\mu}$ eliminieren ($\mu = A_1 . A_2/A_1 + A_2$; A_1, A_2 Atomgewichte, s. Kolonne 2 der Tabelle 8). Kolonne 4 gibt die in dieser Weise auf gleiche Masse reduzierten Frequenzen. Man erkennt, dass auch diese noch einen ausgeprägten systematischen Gang zeigen, mit zunehmender Molekülmasse nehmen sie immer noch in der Regel ab, was besagt, dass die Bindungskräfte eben keineswegs gleich sind.

Die Verschiedenheit der Bindungskräfte rührt in erster Linie von der Verschiedenheit der Kernabstände her; je grösser der Kernabstand ist, desto kleiner wird die Kraft. MECKE (loc. cit.) hat eine Bindungskonstante k definiert, die ein Mass für die Bindung gibt unabhängig vom speziellen Gleichgewichtsabstand. Es ist dies die Arbeit, die aufzuwenden ist, um bei quasielastischem Bindungsgesetz den Kernabstand zu verdoppeln. Sie berechnet sich nach der Gleichung

$$k = \frac{\omega^2}{4\,B}, \tag{6}$$

worin

$$B = \frac{h}{8\,\pi^2\,c\,\mu_a\,r^2}$$

r = Gleichgewichtsabstand.

Die nach Gleichung (6) berechneten Bindungskonstanten erweisen sich innerhalb einer Gruppe ähnlicher Moleküle weitgehend konstant, wie MECKE an einer grossen Zahl von Beispielen gezeigt hat.

Im vorliegenden Fall der Halogenide sind die Kernabstände wegen Fehlens der Rotationsanalyse nicht bekannt, so dass die Berechnung der Bindungskonstanten nach Gleichung (6) nicht möglich ist. Diese Gleichung kann jedoch umgekehrt dazu benützt werden, um aus ihr einige Rückschlüsse auf die unbekannten Abstände r zu ziehen. Wenn angenommen wird, dass auch für diese Gruppe von Molekülen die Bindungskonstante k einen konstanten Wert besitzt, so liefert die Gleichung (6) die Kernabstände bis auf einen unbestimmten Faktor, der von der Unkenntnis der Grösse von k herrührt. Man erhält aus (6)

$$r = \frac{\text{konst.}}{\omega\,\sqrt{\mu}}. \tag{7}$$

Kolonne 5 der Tabelle 8 enthält die nach (7) berechneten Abstände, wobei für BCl, das den kleinsten Wert ergibt, willkürlich $r = 1$ gesetzt ist. In Fig. 10 ist das Ergebnis graphisch

dargestellt. Die Quadrate bedeuten die Kerne der Metallatome, die Kreise diejenigen der Halogene; die Chlorkerne sind unter einander angeordnet. Man sieht sofort, dass sich ein Bild ergibt, wie es zu erwarten ist. Die Kernabstände wachsen regelmässig in der Richtung vom Bor- zum Thalliumsalz. Beim Übergang vom Chlorid zum Bromid oder Jodid nimmt der Abstand immer um ungefähr denselben Betrag zu. Hiedurch wird nachträglich die Annahme einer für die ganze Molekülgruppe konstanten Bindungsgrösse k gestützt.

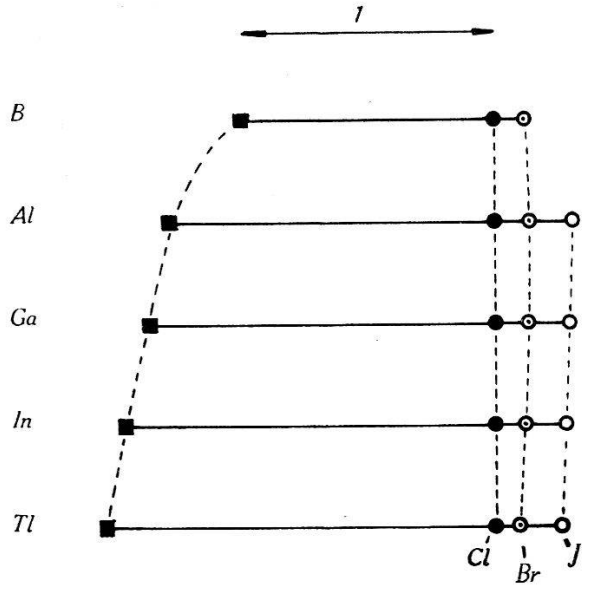

Fig. 10.

Relative Kernabstände, aus den Kernfrequenzen berechnet unter Annahme einer für die ganze Gruppe konstanten Bindungsgrösse.

Aus der in § 9 zitierten Arbeit von Holst ergibt sich der Gleichgewichtsabstand r für AlCl zu 2,1 Å.E., woraus sich für k 240000 cm^{-1} oder 29 Volt berechnet. Der in Tabelle 8 als Einheit gewählte Abstand für BCl würde damit 1,6 Å.E.

Dissoziationsenergien.

§ 15. Die Extrapolation der Schwingungsquanten führt nur dann zu einer einigermassen sicheren Bestimmung der Dissoziationsenergie, wenn im Spektrum lange Bandenzüge vorliegen, was hier nicht der Fall ist. Am ehesten lässt sich die Dissoziationsenergie des $^1\Pi$-Zustandes in dieser Weise abschätzen, da sie im Verhältnis zu der des Grundzustandes klein ist. Man berechnet dafür in üblicher Weise die in Tabelle 9 unter **D'** angeführten Werte.

Aus diesen Zahlen lassen sich die Dissoziationsenergien des Grundzustandes ($\mathbf{D}''$) nach der Gleichung $\mathbf{D}'' = \mathbf{D}' + \nu_e - E_a$ herleiten, wenn über E_a die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte plausible Annahmen gemacht werden. Geschieht dies hier in derselben Weise wie früher bei den Ga-, In- und Tl-Salzen (Zerfall des Grundzustandes in unangeregte Atome (Metall $^2P_{\frac{1}{2}}$, Halogen $^2P_{1\frac{1}{2}}$), des obern Zustandes in unangeregtes Metall ($^2P_{\frac{1}{2}}$) und metastabiles Halogen ($^2P_{\frac{3}{2}}$), so folgen die in Tabelle 9 unter

Tabelle 9.

Dissoziationsenergien (cm^{-1}).

	$\mathbf{D}'$	$\mathbf{D}' + \nu_e$	E_a	$\mathbf{D}''$
BCl	5300	42100	900	41200 (5,1 Volt)
BBr	5650	39600	3700	35900 (4,4 „)
AlCl	5550	43800	900	42900 (5,3 „)
AlBr	2400	38250	3700	34550 (4,3 „)

$\mathbf{D}''$ angegebenen Werte, deren von $\mathbf{D}'$ herrührende Unsicherheit $\pm$ 0,2 Volt nicht überschreiten dürfte. Diese Zuordnung erscheint als die wahrscheinlichste, sie kann jedoch nicht als gesichert gelten; insbesonders ergeben sich so erheblich grössere Werte für $\mathbf{D}''$ als durch die direkte allerdings sehr ungenaue Extrapolation der Grundschwingungsquanten. Hält man am Zerfall des Grundzustandes in unangeregte Atome fest (anderenfalls liesse sich wegen der Häufigkeit der höher angeregten Atomterme keine bestimmte Entscheidung fällen), so sind Ionen als Zerfallsprodukte des $^1\Pi$-Zustandes für die Borsalze auf jeden Fall auszuschliessen, da wegen der grossen Ionisierungsspannung von Bor (8,3 Volt) E_a etwa 5 Volt würde und sich viel zu kleine $\mathbf{D}''$ (< 1 Volt) ergäben. Aber auch für die Al-Salze scheint diese von Holst[1]) vorgemene Zuordnung kaum gerechtfertigt, da ein Π-Zustand nicht zu Ionen führen wird. Bei den Ga-, In- und Tl-Salzen konnte durch Fluoreszenzversuche in der von Terenin[2]) angegebenen Weise (vgl. Arbeit I, § 18) Zerfall des oberen Zustandes in ^2S-Metallatome ausgeschlossen werden; ähnliche Versuche sind hier, da der Dampf keine zweiatomigen Moleküle enthält, nicht möglich,

[1]) W. Holst, Zeitschr. f. Phys. **93**, 55, 1934.

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

hingegen fällt auch für die Borsalze diese Möglichkeit wegen der Höhe des ^2S-Terms (4,95 Volt) nicht in Betracht, während sich in dieser Weise **D''** für AlCl zu 2,2 Volt und für AlBr zu 1,6 Volt ergäbe.

Herrn Prof. A. Hagenbach danke ich für sein freundliches Interesse und die Bereitstellung der Institutsmittel, den Herren Prof. M. Wehrli und Dr. K. Wieland für freundschaftliche Hilfe.

Basel, Physikalische Anstalt.