

Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Galliumhalogenide mit einem Anhang über ein Spektrum des Galliumoxyds

Autor(en): **Miescher, E. / Wehrli, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **7 (1934)**

Heft III

PDF erstellt am: **19.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110370>

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.

Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Galliumhalogenide mit einem Anhang über ein Spektrum des Galliumoxyds

von E. Miescher und M. Wehrli (Basel).

(15. II. 34.)

Inhalt: GaCl, GaBr und GaJ geben analoge Spektren wie die in Arbeit I¹⁾ behandelten entsprechenden In-salze. Man erhält, etwas nach kurzen Wellen verschoben, für jedes Molekül wiederum 3 Bandensysteme A, B und C, deren Analyse durchgeführt wird. Neben den Isotopen der Halogene werden auch die des Galliums (Ga_{69} und Ga_{71}) beobachtet. Alle 3 Systeme haben den Grundzustand ($^1\Sigma_0^+$) gemeinsam, sie werden als $^1\Pi_1-^1\Sigma_0^+$ (C), $^3\Pi_1-^1\Sigma_0^+$ (B), $^3\Pi_0^+-^1\Sigma_0^+$ (A) Übergänge gedeutet. Im Spektrum des GaJ wird wie beim InJ innerhalb der Systeme A und B das Umklappen der Abschattierung aus anfänglicher Violettabeschattierung in Rotabschattierung beobachtet, auch treten wiederum Bandenzweige auf, die beiderseits Kanten haben, wovon die zweite Kante als Folge der Ausdehnung des Moleküls durch die mit zunehmender Rotation wachsende Zentrifugalkraft entsteht. Es ergeben sich aus den Spektren die folgenden Dissoziationsarbeiten: GaCl 4,9, GaBr 4,1, GaJ 3,3 Volt. Ein Vergleich aller vorliegenden Daten über die Ga-, In- und Tl-Halogenide (Tabelle 14), die zusammen eine Gruppe von Molekülen ähnlicher Struktur bilden, führt dazu, die von Butkow bei den Tl-halogeniden gefundenen Bandensysteme dem Übergang $^1\Pi_1-^1\Sigma_0^+$ zuzuordnen. Aus der Übersicht über die Gruppe ergeben sich ferner die folgenden empirischen Gesetzmässigkeiten: Die Termhöhen nehmen annähernd linear ab mit der Summe der Ordnungszahlen der beiden das Molekül bildenden Atome. Die Differenz der beiden beobachteten Komponenten des $^3\Pi$ -Terms ist fast unabhängig vom Halogen und wächst vom Gallium- zum Indiumsalz. Die Kernfrequenzen des Grundzustandes für Moleküle, die dasselbe Metall enthalten, erfüllen die Rosen'sche Formel. Dagegen wird die geringe Verlagerung der Minima der Potentialkurven der beiden tiefsten Zustände, wie aus der Abschattierung und der darin zu beobachtenden Umklapperscheinung folgt, sowie die Änderung der Konstanten der quasielastischen Bindung im Minimum fast allein durch das Halogen bestimmt. Die sowohl bei GaCl wie bei InCl im $^1\Pi_1$ -Zustand beobachtete Prädissoziation wird durch einen weiteren abstossenden Term gedeutet, der auch das im ferneren Ultraviolett gelegene Absorptionskontinuum hervorruft.

Als Anhang werden Daten und Analyse eines neuen Spektrums mitgeteilt, das beim Verbrennen von Gallium in der Knallgasflamme ausgesandt wird und das dem GaO Molekül zugeordnet wird.

§ 1. **Einleitung.** In unmittelbarem Anschluss an die vorhergehende Arbeit¹⁾ über die Indiumhalogenide enthält die vorliegende Arbeit die Resultate der gleichzeitig vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung der Halogenide des Galliums. Vorläufige Mitteilungen über die Ergebnisse erfolgten an der Frühjahrs- und Herbsttagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft.²⁾

Die Halogenide des Galliums verhalten sich chemisch weitgehend analog wie die des Indiums. Sie bilden ebenfalls leichtflüchtige und stark hygroskopische Verbindungen. Die Methodik zur Erlangung von Emissions- und Absorptionsspektren bleibt genau dieselbe und ist in Arbeit I beschrieben. Im Gegensatz zum In bildet Ga zwar keine chemisch isolierbaren einwertigen Salze. Trotzdem gelingt es leicht, das Spektrum der 2-atomigen Salze in Absorption zu erhalten, wenn nur das Absorptionsgefäß einen Überschuss von Ga-Metall enthält. Ohne diesen Überschuss bekommt man vorwiegend kontinuierliche Absorption durch die mehratomigen Moleküle.

Nach den Untersuchungen von ASTON³⁾ besteht Ga aus 2 Isotopen Ga_{69} und Ga_{71} , wovon Ga_{71} , wie aus dem chemisch erhaltenen Atomgewicht 69,72 hervorgeht, weniger häufig ist. In den Spektren treten also neben den Isotopen des Cl und Br auch die des Ga auf.

§ 2. **Herstellung der Salze.** Ausgangsmaterial bildet das Ga-Metall von E. Merck (Darmstadt) und Th. Schuchardt (Görlitz), dessen Reinheit für diesen Zweck genügt.

GaCl_2 wird hergestellt durch Überleiten von trockener HCl über das Metall im Pyrexrohr und mässigem Erwärmen. Es bildet sich teilweise äusserst leichtflüchtiges GaCl_3 . Durch Erhitzen zusammen mit überschüssigem Ga-Metall im ausgepumpten und abgeschmolzenen Pyrexrohr entsteht GaCl_2 rein. Beim Umsublimieren dieses Salzes scheidet sich jedoch leicht etwas Ga-Metall aus, was von einer teilweisen Umbildung in das 3-wertige Salz herrührt.

GaBr_2 entsteht völlig analog, indem an Stelle des HCl-Stromes ein trockener mit Br_2 gesättigter CO_2 -Strom tritt.

GaJ wird erhalten durch direkte Reaktion von Jod und Metall im Überschuss in einem Ansatz des evakuierten Absorptionsgefäßes.

¹⁾ M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934 (Arbeit I).

²⁾ E. MIESCHER und M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **6**, 256 und 458, 1933.

³⁾ F. W. ASTON, Mass-Spectra and Isotopes, 1933, S. 125, Phil. Mag. **47**, 397, 1924.

Resultate.

§ 3. Jedes der 2-atomigen Moleküle GaCl, GaBr und GaJ gibt im ultravioletten Spektralbereich drei Systeme von Banden, die mit A, B und C bezeichnet werden. Alle Systeme sind gegenüber den entsprechenden der In-Salze etwas nach kurzen Wellen hin verschoben. Die kurzwelligen Systeme C sind mit dem Hilger *E*-Quarzspektrographen aufgenommen, die sehr nahe zusammenfallenden und einander überdeckenden Systeme A und B mit dem 3m-Rowlandgitter in 2. Ordnung.

§ 4. **GaCl.** Auf dem kontinuierlichen Grund der Wasserstofflampe tritt *System C* (Fig. 1) auf bei einer Temperatur des Absorp-

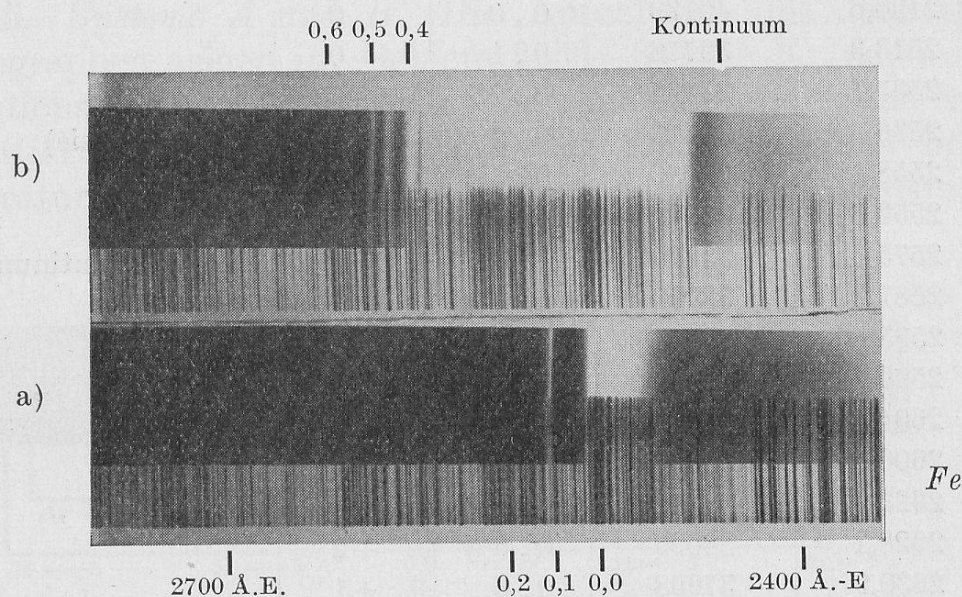


Fig. 1.

GaCl System C.

Absorptionsaufnahmen am Quarzspektrographen. Temperatur des Dampfes in a) 250°, in b) 450°. In b) erkennt man zwischen den scharfen (0,4)- und (0,5)-Kanten die diffuse (1,5)-Bande, die zum prädissoziierenden $\nu' = 1$ Niveau führt.

tionsgefäßes von 100°—200°. Es besteht, beginnend bei 2491 Å.-E., aus einer einfachen Folge von rotabschattierten Banden¹⁾, die sich bei Temperaturen bis 700° mit stark abnehmender Intensität bis 2700 Å.-E. ausdehnt. Die Banden entsprechen den Übergängen aus den Schwingungsniveaus des Grundzustandes zum nullten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes. Sie zeigen die Isotopenaufspaltung des Cl, in den höhern Gliedern ausserdem, wenn auch nicht messbar, die des Ga. Zwischen je zwei dieser Banden mit scharfer Kante fällt eine zu einem schmalen, fast symmetrischen Kontinuum verwaschene Bande. Diese entsprechen

¹⁾ J. G. FRAYNE und A. W. SMITH, Phys. Rev. **27**, 23, 1926 finden dieses Spektrum im Ga-Dampf bei 1500° ohne weiter darauf einzugehen.

den Übergängen zum 1. Schwingungsniveau des angeregten Zustandes, der prädissoziiert. Tabelle 1 enthält die gemessenen Zahlenwerte und die Zuordnung zu den Quantenzahlen v' und v'' , Tabelle 2 gibt das Kantenschema mit den Intensitäten.

Tabelle 1.

System C des GaCl.

$\lambda_{A.E.}$	$\nu_{cm^{-1}}$	v', v''	ber. – beob.	Bemerkungen
2419	41330			Kontinuum
2483	40260	1, 0		schmales Kontinuum
2490,6	40139	0, 0	0	
2513,3	39776	0, 1	0	
2535,1	39434	0, 2*)	– 3	
2536,5	39413	0, 2	+ 3	(Hg-linie)
2558,1	39080	0, 3*)	0	
2559,3	39061	0, 3	– 3	
2575	38820	1, 4		schmales Kontinuum
2581,2	38730	0, 4*)	+ 1	
2583,0	38703	0, 4	0	
2599	38460	1, 5		„ „
2604,4	38385	0, 5*)	0	
2606,7	38351	0, 5	– 1	
2623	38110	1, 6		„ „
2628,1	38039	0, 6*)	+ 2	
2630,9	37998	0, 6	+ 1	
2648	37750	1, 7		„ „
2655,0	37654	0, 7	– 3	
2673	37400	1, 8		„ „
2700	37030	1, 9		„ „

*) GaCl₃₇.

Tabelle 2.

Kantenschema, GaCl₃₅, System C.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	10	8	6	4	2	1	0	0		
1	8				2	1	0	0	00	00

Man erhält als Kantenformel für GaCl₃₅:

$$\begin{aligned} \nu = & 40261 + 120 \left(v' + \frac{1}{2} \right) \\ & - 365,0 \left(v'' + \frac{1}{2} \right) + 1,2 \left(v'' + \frac{1}{2} \right)^2. \end{aligned} \quad (1)$$

Für die GaCl_{37} -Kanten [mit *) bezeichnet] erfolgt die Berechnung mittels des Isotopiefaktors $\rho = 0,982$. Es ist zu bemerken, dass infolge der starken Prädissoziation schon des Termes $v' = 1$ die Kernfrequenz im angeregten Zustande nur ungefähr ermittelt werden kann ($\pm 20 \text{ cm}^{-1}$). Es bleibt also auch im Elektronensprung eine Unbestimmtheit der halben Grösse. Die Anharmonizität des oberen Zustandes bleibt völlig unbestimmt.

Auf der kurzwelligen Seite des Systems C setzt langsam, mit der Temperatur zunehmend kontinuierliche Absorption ein, jedoch lässt sich auch ein schmales Kontinuum beobachten, dessen Maximum bei 2419 Å.E. liegt.

§ 5. *Systeme A und B.* Die Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen zeigen im Gebiete 3250—3470 Å.E. ein weiteres Absorptionsspektrum des GaCl von einfachem Bau, aus violett abgeschattierten Banden bestehend, das erst bei etwas höherer Temperatur als das System C erscheint. Man glaubt regelmässige

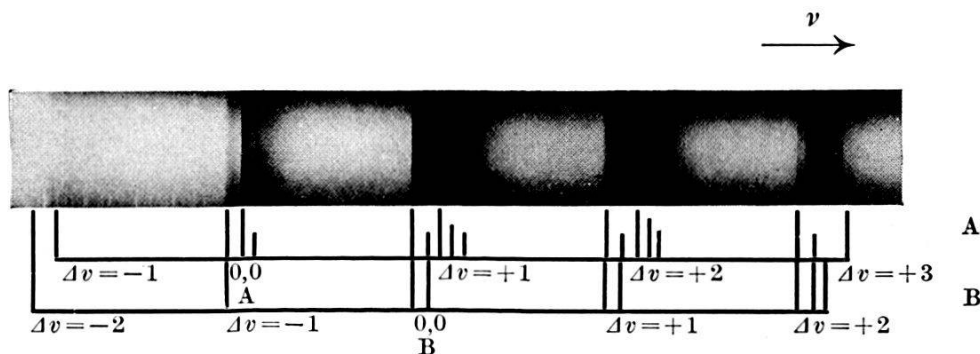


Fig. 2.

Gitteraufnahme, GaCl , Systeme A und B.

Folgen von Kantengruppen zu sehen und das Spektrum in ein einziges Kantenschema einordnen zu können. Erst die Gitteraufnahmen mit den darauf zu beobachtenden Isotopenkanten zeigen, dass das Spektrum aus zwei eng überlagerten nahezu gleichen Systemen besteht. Die enge Überlagerung kommt dadurch zu Stande, dass der Betrag der Verschiebung der beiden Systeme gegeneinander nahezu gleich den Kernfrequenzen ist, die unter sich auch nur wenig verschieden sind. Daraus erklärt sich die scheinbar einfache Struktur des Spektrums bei kleiner Dispersion. In Fig. 2 ist eine am Gitter erhaltene Aufnahme abgebildet, darunter die Verteilung der Kanten auf die zwei Systeme.

§ 6. *System A.* Tabelle 3 enthält das Zahlenmaterial, Tabelle 4 gibt das zugehörige Kantenschema.

Tabelle 3.
System A des GaCl.

$\lambda_{A.E.}$	$\nu_{cm^{-1}}$	ν', ν''	ber. — beob.	
3469,47	28814,6	0, 2	0	
3465,62	28846,6	1, 3	+1	
3461,92	28877,5	2, 4	0	
3426,52	29175,8	0, 1	0	
3425,76	29182,3	0, 1 *)	0	
3423,00	29205,8	1, 2	0	
3422,28	29211,9	1, 2 *)	0	
3419,70	29234,0	2, 3	-1	
3419,00	29240,0	2, 3 *)	-1	
3384,40	29538,9	0, 0	0	
3381,24	29566,4	1, 1	0	
3341,31	29919,8	1, 0**)	+1	
3341,03	29922,3	1, 0 *)	0	
3340,46	29927,4	1, 0 *)	0	
3340,22	29929,6	1, 0	0	
3338,74	29942,8	2, 1**)	0	
3338,54	29944,6	2, 1 *)	+1	
3337,89	29950,5	2, 1 *)	0	
3337,67	29952,4	2, 1	0	
3336,48	29963,1	3, 2**)	0	
3336,25	29965,2	3, 2 *)	0	
3335,65	29970,6	3, 2 *)	0	
3335,41	29972,7	3, 2	0	
3333,63	29988,7	4, 3	+1	
3299,16	30302,0	2, 0 *)	0	
3298,12	30311,6	2, 0 *)	0	
3297,75	30315,0	2, 0	0	verdeckt 3, 1**)
3297,33	30318,9	3, 1 *)	-1	
3296,22	30329,1	3, 1 *)	0	„ 4, 2**)
3295,75	30333,4	3, 1	0	„ 4, 2 *)
3294,55	30344,4	4, 2 *)	0	„ 5, 3**)
3294,12	30348,4	4, 2	0	„ 5, 3 *)
3293,06	30358,2	5, 3 *)	-2	} Gegenseitige Überdeckung der Isotopen- anten
3292,68	30361,7	5, 3	-1	
3291,94	30368,5	6, 4 *)	-2	
3291,53	30372,3	6, 4	-2	
3291,09	30376,3	7, 5 *)	-3	
3290,77	30379,3	7, 5	-1	
3255,59	30707,6	6, 3 *)	0	
3253,56	30726,7	6, 3	0	

*) $Ga_{69}Cl_{37}$, *) $Ga_{71}Cl_{35}$, **) $Ga_{71}Cl_{37}$

Tabelle 4.
Kantenschema $\text{Ga}_{69}\text{Cl}_{35}$, System A.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5
0	6	3	0			
1	3	4	2	0		
2	1	3		0	0	
3		2	2			
4			2	1		
5				1		
6				1	0	
7						0

Tabelle 5.
System B des GaCl .

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	v', v''	ber. — beob.	
3429,95	29146,6	0, 2	+1	
3429,59	29149,7	0, 2*)	+1	
3387,96	29507,8	0, 1	0	
3387,78	29509,4	0, 1*)	0	
3346,80	29870,7	0, 0	0	
3346,46	29873,8	0, 0		Q-Zweig
3343,71	29898,3	1, 1	0	
3304,64	30251,8	1, 0**)	0	
3304,41	30253,9	1, 0*)	0	
3303,88	30258,8	1, 0*)	0	
3303,66	30260,8	1, 0	0	
3303,28	30264,3	1, 0		Q-Zweig
3301,98	30276,2	2, 1*)	0	
3301,44	30281,1	2, 1*)	0	
3301,21	30283,2	2, 1	0	
3264,01	30628,3	2, 0**)	0	
3263,62	30632,0	2, 0*)	0	
3263,18	30632,0	2, 0*)		Q-Zweig
3262,53	30642,3	2, 0*)	0	
3262,14	30645,9	2, 0	0	
3261,72	30649,9	3, 1*)	0	
3260,60	30660,4	3, 1*)	-1	
3260,22	30664,0	3, 1	0	
3259,07	30674,8	4, 2*)	-1	
3258,66	30678,6	4, 2	-1	
3257,30	30691,5	5, 3	-2	
3222,18	31026,0	3, 0	0	
3221,43	31033,2	4, 1*)	0	
3220,87	31038,6	4, 1	0	

0, 2*) ist sichtbar, aber nicht messbar.

*) $\text{Ga}_{69}\text{Cl}_{37}$, *) $\text{Ga}_{71}\text{Cl}_{35}$, **) $\text{Ga}_{71}\text{Cl}_{37}$

Aus Tabelle 3 erkennt man, dass an mehreren Banden [z. B. (1,0)] alle vier zu erwartenden Kanten gemessen sind, die den vier isotopen Molekülen $\text{Ga}_{69}\text{Cl}_{35}$, $\text{Ga}_{69}\text{Cl}_{37}$, $\text{Ga}_{71}\text{Cl}_{35}$, $\text{Ga}_{71}\text{Cl}_{37}$ entsprechen. Die durch das Cl (Isotopenfaktor $\rho = 0,982$) bewirkte Isotopenaufspaltung ist etwa viermal so gross als die durch das Ga ($\rho = 0,995$) bedingte.

Als Kantenformel für $\text{Ga}_{69}\text{Cl}_{35}$ ergibt sich:

$$\nu = 29524,1 + 395,8 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2,5 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 365,5 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 1,2 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (2)$$

Die Berechnung nach dieser Formel (für die Isotopenkanten unter Zuziehung der angeführten Isotopenfaktoren) ergibt Abweichungen von den beobachteten Zahlen, die mit Ausnahme des Gebietes starker gegenseitiger Überdeckung, wo die Messung schwierig ist, 1 cm^{-1} nicht überschreiten.

§ 7. *System B.* Tabelle 5 enthält die gemessenen Kanten und die Zuordnung der Quantenzahlen. Tab. 6 gibt das Kantenschema. Für das Molekül $\text{Ga}_{69}\text{Cl}_{35}$ berechnet sich die Kantenformel:

$$\nu = 29855,7 + 395,1 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2,5 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 364,3 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 0,9 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (3)$$

Einzelne Kanten des Systems B haben auf der kurzwelligen Seite einen schwächeren Begleiter im Abstand von etwa 4 cm^{-1} , der den Q-Zweig der Banden bildet. Im allgemeinen gehen jedoch diese Q-Zweige in der Häufung der Isotopenkanten unter.

Tabelle 6.
Kantenschema GaCl_{35} , System B.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3
0	6	3	0	
1	3	2		
2	2	1		
3	0	2		
4		0	1	
5				0

§ 8. **GaBr.** Das *System C* des GaBr besteht wie das analoge Spektrum des InBr aus einer Reihe von Intensitätsfluktuationen. Die erste Kolonne der Tabelle 7 gibt die Wellenlängen der Absorptionsmaxima. Sind mehrere Werte bei demselben Maximum angegeben, so stammen diese aus verschiedenen Spektralauf-

nahmen. Die zweite Kolonne enthält Wellenlängen, welche von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹⁾ gemessen worden sind. Wie H. KUHN²⁾ gezeigt hat, entsteht ein Fluktuationsspektrum dann, wenn die Potentialkurve des oberen Zustandes flach abstossend verläuft, oder ein flaches Minimum bei viel grösserem Kernabstand liegt als das Minimum des unteren Zustandes. In der vierten Kolonne sind die Differenzen der Schwingungszahlen $\Delta\nu$ einge-

Tabelle 7.
System C des GaBr (Fluktuationsspektrum).

$\lambda_{A.E.}, \text{Maxima}$	P.u.H.	$\nu_{cm^{-1}}$	$\Delta\nu$	ν''	$\nu + G(\nu'' + \frac{1}{2})$
2679, 2680	2667	37310		0	37440
2720, unsicher	2718	36750	560	1	37140
2754	2756	36300	450	2	36950
2786, 2784	2790	35900	400	3	36810
2817, 2815, 2815	2819	35500	400	4	36670
2844, 2842	2849	35160	340	5	36580
2870, 2871	2874	34820	340	6	36500
2901, 2903, 2902		34450	370	7	36380
2930, 2931		34110	340	8	36290
2956, 2957, 2959		33800	310	9	36230
2987, 2988, 2987		33470	330	10	36140
3016		33150	320	11	36070
3044		32840	310	12	36000

$$G(\nu'' + \frac{1}{2}) = 262,8 (\nu'' + \frac{1}{2}) - 0,87 (\nu'' + \frac{1}{2})^2.$$

tragen, welche im allgemeinen wie beim TlJ und InBr mit ν abnehmen. Eine Art Störung (zu grosses $\Delta\nu$), die ausserhalb der Messfehler liegt, scheint beim 8. Maximum vorzuliegen. A. PETRIKALN und J. HOCHBERG beobachteten leider nur bis an die Störung heran. Ordnet man das bei tiefen Temperaturen allein vorhandene erste Maximum der Quantenzahl $\nu'' = 0$ des untern Zustandes zu und die folgenden Maxima den nächst höhern Schwingungstermen, so kann man die absolute Lage der obern Potentialkurve nach H. KUHN roh berechnen, indem man zu ν die zugehörige Energie des untern Zustandes addiert. Die letzte Kolonne enthält die errechneten Wellenzahlen, die, wie erwartet, mit wachsendem ν'' abnehmen. Die Funktion $G(\nu'' + \frac{1}{2})$ ist dabei dem § 9 entnommen.

¹⁾ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Zeitschr. f. Phys. **86**, 214, 1933.

²⁾ H. KUHN, Zeitschr. f. Phys. **63**, 458, 1930.

Tabelle 8. System A des GaBr.

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	ν', ν''	ber.—beob.	
3616,78	27641,1	} 0, 2	0	diffus
3616,09	27646,3			
3615,66	27649,6	} 1, 3	0	
3615,21	27653,1			
3614,87	27655,7			
3614,51	27658,4	} 0, 1	+2	
3583,06	27901,2			
3582,77	27903,4			
3582,59	27904,8	} 1, 2	+2	
3582,10	27908,7			
3581,85	27910,6			
3581,66	27912,1	} 0, 0	0	diffus
3549,31	28166,5			
3526,66	28347,4	9, 8	0	
3523,79	28370,5	8, 7	0	
3521,43	28389,5	7, 6	0	
3519,49	28405,1	6, 5	0	
3517,96	28417,5	5, 4	0	
3517,02	28425,1	} 4, 3	0	
3516,84	28426,5			
3516,68	28428,1	} 3, 2 1, 0	-1 +1	diffus
3516,29	28431,0			
3516,10	28432,5	} 3, 2 2, 1	0	
3515,87	28434,4			
3492,64	28598,9	9, 7	-1	
3492,92	28621,2	8, 6	0	
3490,72	28639,2	} 7, 5	0	
3490,40	28641,8			
3490,17	28643,7	} 6, 4	0	
3488,64	28656,3			
3488,34	28658,8	} 5, 3	+1	
3488,11	28660,7			
3487,04	28669,4	} 4, 2	+1	
3486,68	28672,4			
3486,36	28675,0	} 2, 0	+1	
3485,71	28680,4			
3485,38	28683,1	} 7, 4	0	
3485,04	28685,9			
3483,98	28694,6	} 6, 3	-1	
3459,69	28896,1			
3457,97	28910,4	} 5, 2	0	
3457,55	28915,0			
3457,34	28915,7	} 4, 1	0	
3456,98	28918,7			
3456,18	28925,4	} 3, 0	0	
3455,77	28928,9			
3455,59	28930,4	} 4, 1	0	
3455,17	28933,9			
3454,56	28939,0	} 4, 1	0	
3454,03	28943,4			
3453,51	28947,8	} 3, 0	0	
3453,03	28951,8			
3452,59	28955,5			

§ 9. Die *Systeme A und B* des GaBr verhalten sich in ihrem Aufbau ganz ähnlich den Spektren *A und B* des InBr; sie sind jedoch, wie das schon beim GaCl der Fall war, näher zusammengerückt, so dass sie sich gegenseitig noch stärker überlagern. Auch hier entscheidet der Isotopieeffekt über die Zuteilung der Banden in die beiden Systeme. Jede Bande ist vierfach entsprechend den vier isotopen Molekülen $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{79}$, $\text{Ga}_{71}\text{Br}_{79}$, $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{81}$, $\text{Ga}_{71}\text{Br}_{81}$. Die zu den zwei mittleren Molekülen gehörenden Kanten fallen jedoch wegen des geringen Unterschiedes in den reduzierten Massen so eng zusammen, dass sie meistens nicht getrennt erscheinen, sondern eine einzige breitere Kante bilden. In Tabelle 8 sind die gemessenen Kanten des *Systems A* enthalten.

Tabelle 9 gibt das zum Molekül $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{81}$ gehörende Kantenschema mit den geschätzten Intensitäten.

Tabelle 9.
Kantenschema $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{81}$ System A.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8
0	9	5	0						
1	4	—	4	0					
2	6•	5•							
3	1	5	4	•	•				
4		1	4	3			•		
5			1	4	2				
6				1	3	2			
7					0	2	1		
8							1	1	
9								0d	0d

— = verdeckte Kanten. d = diffuse.

• berechnete Konvergenzstellen der Kantengruppen.

Die Kantenformel für $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{81}$ lautet:

$$\begin{aligned} \nu = & 28161,8 + 272,2 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2,53 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ & - 262,8 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 0,87 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned} \quad (4)$$

Wie man aus Tabelle 8 erkennt, ergeben sich Abweichungen von den beobachteten Werten von maximal 2 cm^{-1} .

An Hand der Fig. 3 soll gezeigt werden, dass die aus der Formel (4) und den auf $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{81}$ bezogenen Isotopenfaktoren

$$\text{Ga}_{71}\text{Br}_{81}: \varrho = 0,99238$$

$$\text{Ga}_{71}\text{Br}_{79}: \varrho = 0,99819$$

$$\text{Ga}_{69}\text{Br}_{79}: \varrho = 1,00582$$

berechnete Isotopenaufspaltung mit der beobachteten übereinstimmt. In der Fig. 3 ist nach Tabelle 8 das Aufspaltungsbild für 5 Banden aufgezeichnet, dazu das berechnete Bild. Man erkennt die gute Übereinstimmung.

Die Banden des Systems A sind nach Violett abgeschattiert und meist sehr schmal, die beobachteten Kanten gehören zu den *P*-Zweigen. Nach Tabelle 9 sind die (9,7)- und die (9,8)-Banden diffus, was davon herrühren dürfte, dass hier der *P*-Zweig keine Kante mehr bildet, ähnlich wie das auch beim InBr eintritt (vgl. Arbeit I) und viel deutlicher beim GaJ zu beobachten ist.

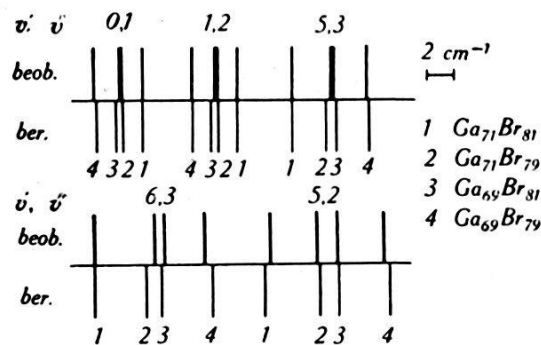


Fig. 3.

Isotopenaufspaltung des GaBr, System A.

Völlig analog dem entsprechenden Spektrum des InBr weist auch das System A des GaBr Konvergenzstellen der Kantengruppen ($\Delta v = \text{const.}$) auf, da auch hier, wie aus der Kantenschemaformel (4) ersichtlich ist, ω_e' und ω_e'' nur wenig verschieden sind, und zum grösseren ω_e auch das grössere $x_e \omega_e$ gehört. Diese Konvergenzstellen liegen an den im Kantenschema Tabelle 9 mit • bezeichneten Stellen.

§ 10. Die beobachteten Kanten des Systems B von GaBr finden sich in Tabelle 10.

Dieses System weist eine ganz ähnliche Struktur auf wie das System A. Es ist teilweise von A überdeckt. Infolge des Hinzukommens von *Q*-Zweigen wird die Isotopenaufspaltung vielfach verwischt, so dass die meisten Kanten etwas diffus erscheinen. Immerhin führt doch der Isotopeneffekt, so weit er beobachtet werden kann, zur eindeutigen Zuordnung der Quantenzahlen, vor allem zeichnet sich die (0,0)-Kante durch grosse Schärfe aus. Tabelle 11 stellt das Kantenschema für Ga₆₉Br₈₁ dar. Es treten wiederum Konvergenzstellen in den Kantengruppen auf, die durch • bezeichnet sind.

Tabelle 10.
System B des GaBr.

$\lambda_{A.E.}$	$\nu_{cm^{-1}}$	ν', ν''	ber.—beob.	Bemerkungen
3568	28020	$\Delta \nu = -2$		breites Max.
3536,01	28272,4	0, 1	+1	
3511,8	28468			diffus
3509,3	28487			„
3506,9	28507			„
3504,7	28525	5, 5	0	„
3503,29	28536,4	0, 0 4, 4	-1 -2	
3477,2	28751	7, 6	-2	„
3475,2	28767	6, 5	-1	„
3473,6	28780	5, 4	0	„
3472,5	28790	4, 3	+1	
3471,5	28797	3, 2	+1	
3471,0	28802	1, 0 2, 1	0 0	
3446,72	29004,8	7, 5	-2	
3444,66	29022,2	6, 4	0	
3442,95	29036,6	5, 3	+1	
3441,58	29048,1	4, 2	+2	
3441,13	29051,9	3, 1		Ga ₇₁ Br ₈₁
3440,76	29055,1			Ga ₇₁ Br ₇₉
3440,61	29056,5		+2	Ga ₆₉ Br ₈₁
3440,28	29059,1			Ga ₆₉ Br ₇₉
3439,47	29065,9	2, 0	-2	

Tabelle 11.
Kantenschema Ga₆₉Br₈₁ System B

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5	6
0	5	3	1				
1	3•	—					
2	3	3	—•	•			
3		2	3	—		•	
4			1	2	3		
5				1	1	1	
6					0	1	
7						0	0

— Verdeckte Kanten. • Berechnete Konvergenzstellen.

Die Kantenformel für Ga₆₉Br₈₁ ergibt sich zu:

$$\nu = 28532,0 + 271,6 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right) - 2,50 \left(\nu' + \frac{1}{2}\right)^2 - 263,3 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right) + 0,75 \left(\nu'' + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (5)$$

Wie man aus der Tabelle 10 ersieht, ist die Übereinstimmung von Beobachtung und Rechnung gut. Bei der (3,1)-Bande sind die Kanten für alle vier Isotopen angeführt. Bezieht man die Aufspaltung auf das Molekül $\text{Ga}_{71}\text{Br}_{79}$, so ergeben sich experimentell für die Moleküle $\text{Ga}_{71}\text{Br}_{81}$, $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{81}$ und $\text{Ga}_{69}\text{Br}_{79}$ die Aufspaltungen 3,2, 1,4 und 4,0 cm^{-1} , während die Rechnung mit den oben angegebenen Isotopenfaktoren 2,9, 0,9 und 3,8 cm^{-1} ergibt.

§ 11. **GaJ.** Das Absorptionsspektrum des GaJ weist wie das des InJ als *System C* nur ein Kontinuum auf, dessen Maximum bei 3065 Å.E. liegt. Mit zunehmender Temperatur dehnt es sich vorwiegend nach längeren Wellen hin aus, ohne jedoch Fluktuationen erkennen zu lassen.

§ 12. Eine der am Gitter erhaltenen Absorptionsspektren der *Systeme A und B* des GaJ ist in Fig. 4 abgebildet. Auch dieses Spektrum ist dem entsprechenden des InJ völlig analog, es sind jedoch wie beim GaCl und GaBr die (0,0)-Banden der beiden Systeme näher zusammengerückt, weshalb eine noch stärkere Überlagerung stattfindet. Wie beim InJ lassen sich an den Banden vielfach die einzelnen Zweige getrennt beobachten. Sie sind ebenso wie dort teilweise nach violett teilweise nach rot abgeschattiert, teils kantenlos, teils beiderseits von Kanten begrenzt. Es trifft auch dieselbe Deutung zu, die in Arbeit I ausführlich dargestellt wurde, dass sich nämlich der Kernabstand bei der Ein- oder Ausstrahlung nur wenig verändert und dass deshalb in der Abschattierung der Banden die durch die Schwingung und Rotation bewirkte Vergrößerung des Kernabstandes merkbar wird. Alle Kanten sind wegen der Isotopie des Ga doppelt, die Aufspaltung wird hier wegen der grossen Ausdehnung des Spektrums besonders deutlich; die zu Ga_{71} gehörigen Kanten sind merklich schwächer als die dem Ga_{69} angehörenden. Das geschätzte Intensitätsverhältnis:

$$\text{Ga}_{69} : \text{Ga}_{71} = 2 : 1$$

stimmt durchaus mit dem aus dem chemischen Atomgewicht erwarteten überein.

Tabelle 12 enthält das gesamte Zahlenmaterial für die beiden Systeme, und die Zuordnung der Quantenzahlen. Für jede Kante ist ferner angegeben, zu welchem Zweig (*P, Q, R*) sie gehört. Mit *P', Q'* sind die zweiten Kanten eines beiderseits scharf begrenzten Bandenzweiges bezeichnet. (Vgl. Arbeit I § 12.)

Tabelle 12.
GaJ Systeme A und B.

I = Intensität.

a = Abschattierung (r = rot, v = violett absch., l = linienhaft, m = Maximum einer kantenlosen Bande).

Z = Zweig (P, Q, R), $P', Q' = 2$. Kante des P - oder Q -Zweiges.

* = Ga₇₁J.

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	System A			$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	System A		
			ν', ν''	ber.- beob.	Z				ν', ν''	ber.- beob.	Z
24149,0	00	r	12, 16		R	25007,4	4	v	4, 6	0	P
24212,2	0	r	11, 15		R	25010,5	3	r	4, 6		P'
24227,4	0	r	11, 15*		R	25012,9	4	r	4, 6*	+1	P
24285,3	0	r	10, 14		R	25016,3	3	r	4, 6*		P'
24299,7	0	r	10, 14*		R	25030,4	1	r	8, 9		R
24352,0	1	r	9, 13		R	25037,0	1	r	8, 9*		R
24365,0	1	r	9, 13*		R	25044,1	3	v	3, 5	0	P
24413,4	1	r	8, 12		R	25049,2	3	v	3, 5*	0	P
24425,8	1	r	8, 12*		R	25056,0	0	r	3, 5		R
24471,8	1	r	7, 11		R	25060,9	0	r	11, 11		R
24482,9	1	r	7, 11*		R	25066,3	0	r	11, 11*		R
24488,8	0	r	10, 13		R	25076,3	2	v	2, 4	0	P
24501,6	00	r	10, 13*		R	25080,8	2	v	2, 4*	0	P
24529,5	0	r	6, 10		R	25088,7	1	r	7, 8		R
24551,6	1	l	5, 9	+1	P	25094,5	1	r	7, 8*		R
24556,3	0	r	9, 12		R	25104,4	2	v	1, 3	0	P
24561,7	1	l	5, 9*	+1	P	25109,0	2	v	1, 3*	0	P
24567,5	0	r	9, 12*		R	25114,2	0	r	10, 10		R
24589,9	0	v	4, 8	0	P	25129,0	2	v	0, 2	+1	P
24618,0	1	r	8, 11		R	25133,0	2	v	0, 2*	+1	P
24623,9	0	v	3, 7	0	P	25144,1	1	r	6, 7		R
24630,5	1	r	8, 11*		R	25149,2	1	r	6, 7*		R
24654,5	00	v	2, 6	0	P	25174,5	3	r	9, 9		R
24676,4	00	r	7, 10		R	25180,5	3	r	9, 9*		R
24693,1	2	r	10, 12		R	25217,5	2	l	4, 5	0	P
24703,7	2	r	10, 12*		R	25221,0	2	l	4, 5*	0	P
24755	00	m	5, 8	(+4)	P	25238,2	5	r	8, 8		R
24761,3	2	r	9, 11		R	25243,3	5	r	8, 8*		R
24765	00	m	5, 8*	(+3)	P	25255,6	4	v	3, 4	-1	P
24770,8	2	r	9, 11*		R	25258,8	4	v	3, 4*	0	P
24798,1	0	v	4, 7	0	P	25288,5	5	v	2, 3	0	P
24805,3	0	v	4, 7*	+1	P	25291,5	5	v	2, 3*	0	P
24823,7	3	r	8, 10		R	25296,9	6	r	7, 7		R
24832,3	3	r	8, 10*		R	25300,7	6	r	7, 7*		R
24833,9	0	v	3, 6	0	P	25317,8	5	v	1, 2	0	P
24840,2	0	v	3, 6*	+1	P	25320,2	5	v	1, 2*	0	P
24864,8	1	v	2, 5	0	P	25343,3	5	v	0, 1	0	P
24871,6	1	v	2, 5*	0	P	25345,4	5	v	0, 1*	0	P
24881,9	4	r	7, 9		R	25351,8	6	r	6, 6		R
24889,5	4	r	7, 9*		R	25354,9	6	r	6, 6*		R
24892,0	0	v	1, 4	0	P	25387	2	m	5, 5	(0)	P
24898,1	0	v	1, 4*	+1	P	25405,4	6	r	5, 5		R
24920	2	m	6, 8	(+4)	P	25407,9	6	r	5, 5*		R
24937,6	3	r	6, 8		R	25428	7	m	4, 4	(+1)	P
24944,7	3	r	6, 8*		R	25446,9	2	r			
24965,4	3	m	5, 7	(+2)	P	25449,8	2	r			
24967,5	2	r	9, 10		R	25459,5	4	r	4, 4		R
24971,4	3	m	5, 7*	(+3)	P	25461,6	4	r	4, 4*		R
24974,9	2	r	9, 10*		R	25467,7	7	v	3, 3	0	P
24993,3	2	r	5, 7		R	25469,1	7	v	3, 3*	0	P
24999,7	2	r	5, 7*		R	25471,8	5	r	3, 3		P'

Tabelle 12. (Fortsetzung.)

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	System A			System B		
			ν', ν''	ber.- beob.	Z	ν', ν''	ber.- beob.	Z
25473,6	5	r	3, 3		P'			
25501,9	8	v	2, 2	0	P			
25532,5	9	v	1, 1	0	P			
25559,0	10	v	0, 0	0	P			
25614,4	6	r	5, 4		R			
25631,0	0	l				1, 2		P
25632,8	0	v				1, 2		Q
25640	7	m	4, 3	(+1)	P			
25656,7	1	r						
25666,9	7	r	4, 3		R			
25668,5	1	v				0, 1		P
25680,0	10	v	3, 2*	0	P			
25680,4	10	v	3, 2	0	P			
25712,6	3	r	3, 2		R			
25715,3	9	v	2, 1*	0	P			
25716,4	9	v	2, 1	-1	P			
25727,0	3	r						
25746,0	8	v	1, 0*	0	P			
25747,5	8	v	1, 0	0	P			
25763,0	7	l				3, 3	0	Q
25765,0	7	l				3, 3*	0	Q
25777,0	3	r				3, 3		R
25778,8	3	r				3, 3*		R
25802	6	m				2, 2		P
25807,8	6	v				2, 2	0	Q'
25817,0	6	r				2, 2		Q'
25818,0	6	r				2, 2*		R
25834,9	2	r				2, 2		R
25836,0	2	r				2, 2*		P
25844,7	7	v				1, 1		Q
25848,5	6	v				1, 1	0	Q'
25871,3	3	r				1, 1		P
25882,0	7	v				0, 0		Q
25884,3	4	v				0, 0	0	
25887,7	2	v						
25903,4	2	r				0, 0		P'
25926,2	2	r				4, 3	0	Q
25927,9	4	l	2, 0*	0	P			
25931,3	4	l	2, 0	0	P			
25976,4	6	l				3, 2	0	Q
25981,1	4	r	6, 3*		R			
25984,0	4	r	6, 3		R			
25987,9	1	r				3, 2		R
26016,5	2	m				2, 1		P
26022,0	4	v				2, 1	0	Q'
26026,8	4	r				2, 1		Q'
26033,0	3	r	5, 2*		R			
26036,1	3	r	5, 2		R			
26058,5	4	l				1, 0*		P
26059,8	4	l				1, 0		P
26062,3	3	v				1, 0*	0	Q
26063,8	3	v				1, 0	0	Q'
26084,9	2	r				1, 0*		Q'
26086,9	2	r				1, 0		Q'
26137,1	1	r				4, 2	+3	Q
26143,6	1	r				4, 2		R
26191,2	1	r				3, 1	0	Q
26198,7	1	r				3, 1		R
26239,6	0	r				2, 0	-1	Q

Tabelle 13 stellt das Kantenschema des *Systems A* dar. Die Banden haben *P*- und *R*-Zweige. Die Intensitätsangabe bezieht sich auf den beobachteten *P*- oder *R*-Zweig.

Für kleine Quantenzahlen v' , v'' treten nur die violett abgeschattierten *P*-Kanten auf. Für diese berechnen sich die Kantenformeln:

$$\text{Ga}_{69}\text{J } \nu = 25571,0 + 193,2 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2,4 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - 216,2 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 0,5 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \quad (6)$$

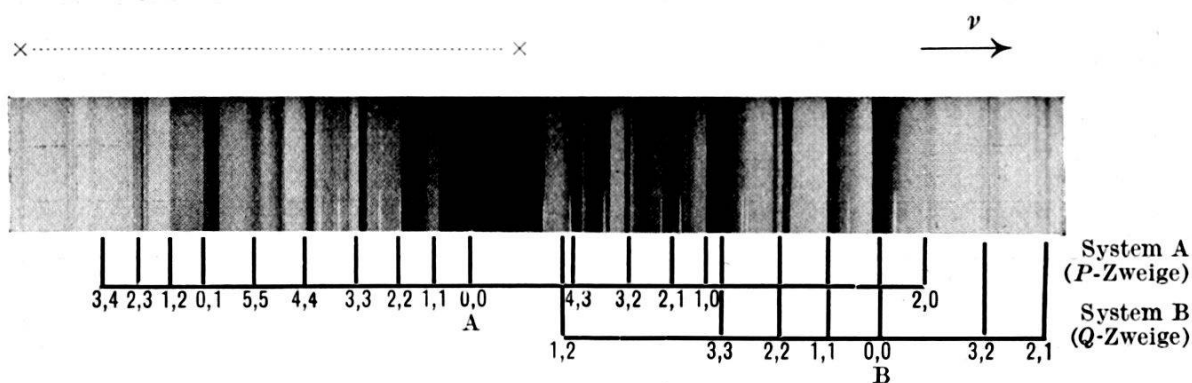


Fig. 4a.

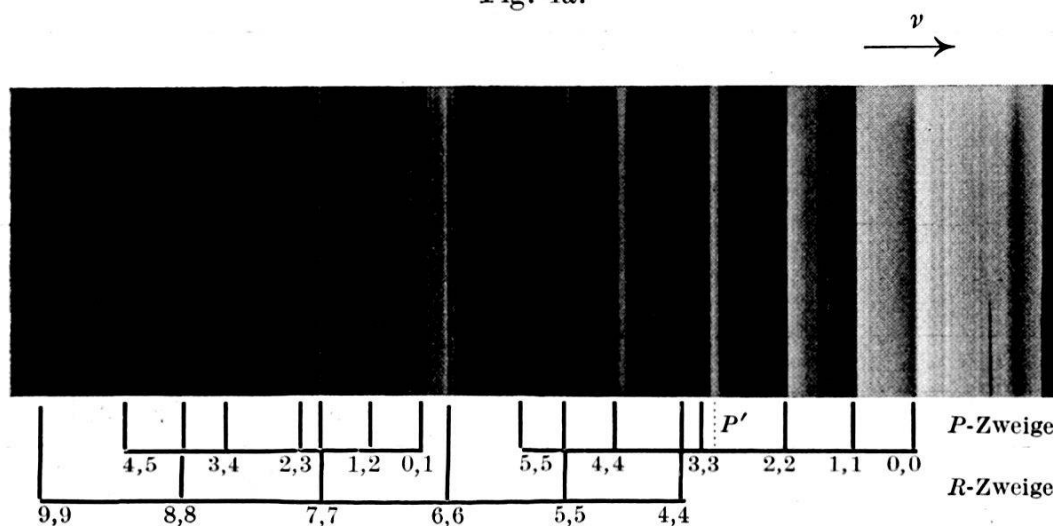


Fig. 4b.

GaJ Systeme A und B.

a) Verteilung der Kanten auf die 2 Systeme. In System A sind die *P*-Zweige mit den Quantenzahlen v' , v'' angeschrieben. In System B sind die *Q*-Zweige angeschrieben. An den (0,0)- und (1,1)-Banden dieses Systems kann man auch die Kanten der *P*-Zweige erkennen. In der (2,2)-Bande ist der *P*-Zweig kantenlos. Vgl. Fig. 5.

b) Teil $\times \dots \times$ aus a) [Positivkopie während a) Negativkopie] Bandengruppe $\Delta v = 0$ aus System A. *P*- und *R*-Zweige sind getrennt mit den Quantenzahlen versehen. Man erkennt das Umklappen der Abschattierung in den (4,4) und (5,5)-Banden, wo die *P*-Zweige keine Kanten mehr bilden, dafür Kanten der *R*-Zweige erscheinen. In der (3,3)-Bande ist auch deutlich die *P'*-Kante sichtbar, der *P*-Zweig dieser Bande hat beiderseits Kanten. Von dieser Kante weg erkennt man auch die mit der Entfernung von der (0,0)-Bande zunehmende Isotopenaufspaltung des Galliums.

Ga_{71}J (Isotopiefaktor $\varrho = 0,9908$)

$$\begin{aligned} \nu = & 25571,0 + 191,4 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 2,35 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ & - 214,2 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 0,5 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Die sich hieraus ergebenden Abweichungen von den beobachteten Werten sind in Tabelle 12 enthalten.

Tabelle 13.
Kantenschema GaJ System A.

$\begin{smallmatrix} v'' \\ v' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	10_P	5_P	2_P														
1	8_P	9_P	5_P	2_P	0_P												
2	4_P^l	9_P	8_P	5_P	2_P	1_P	00_P										
3			10_P 3_R	7_P^l	4_P	3_P 0_R	0_P	0_P									
4				7_P^m 7_R	7_P^m 4_R	2_P^l	4_P	0_P	0_P								
5			3_R		6_R	2_P^m 6_R		3_P^m 2_R	00_P^m	1_P^l							
6				4_R			6_R	1_R	2_P^m 3_R		0_R						
7								6_R	1_R	4_R	00_R	1_R					
8									5_R	1_R	3_R	1_R	1_R				
9										3_R	2_R	2_R	0_R	1_R			
10											0_R		2_R	0_R	0_R		
11												0_R				0_R	
12																	00_R

$P = P$ -Zweig, $R = R$ -Zweig, l = linienhafte, m = kantenlose Bande.

In Tabelle 13 sind auch die beobachteten rot abschattierten Kanten der R -Zweige enthalten, die bei grösseren Quantenzahlen v' , v'' auftreten. Man sieht wie innerhalb einer Diagonale (z. B. $\Delta v = 0$) zunächst nur P -Kanten, dann kantenlose P -Zweige und daneben schwache R -Kanten, später nur noch R -Kanten sichtbar sind. (Vgl. Fig. 4.) Die R -Kanten haben bei ihrem ersten Erscheinen grossen Abstand vom Bandenursprung, der selbst nicht weit von den P -Kanten entfernt sein kann. Die rot abschattierten Banden müssen als typische Tail-Banden bezeichnet werden, obwohl hier (und ebenso beim InJ , vgl. Arbeit I) im Gegensatz zu

den bisher beobachteten Tail-Banden bei $CN^1)$, $N_2^{+2})$ in dem Gebiet, wo die Abschattierung umklappt, keine Konvergenzstellen der Kantengruppen liegen.

Die Banden des Systems B haben P-, Q- und R-Zweige. In Fig. 5 ist in derselben Weise, wie es in Arbeit I für das System B

v', v''	0	1	2	3	4
0			—		
1				—	
2				—	—
3					—
4				—	—

Fig. 5.

Kantenschema GaJ System B.

Für jede Bande ist schematisch der Verlauf der beobachteten Zweige angegeben.

des InJ gegeben wurde, in Form eines Kantenschemas für jede Bande als schematisches Fortratdiagramm der beobachtete Verlauf der Bandenzweige gezeichnet. (Vgl. dazu die in Arbeit I gegebene Erläuterung.)

Aus den Q-Kanten erhält man für das Molekül $Ga_{69}J$ die Kantenformel:

$$\begin{aligned} \nu = & 25900,6 + 185,0 (v' + \frac{1}{2}) - 2,7 (v' + \frac{1}{2})^2 \\ & - 216,6 (v'' + \frac{1}{2}) + 0,5 (v'' + \frac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (8)$$

Für $Ga_{71}J$ berechnet sich mit dem oben angegebenen Isotopiefaktor:

$$\begin{aligned} \nu = & 25900,6 + 183,3 (v' + \frac{1}{2}) - 2,65 (v' + \frac{1}{2})^2 \\ & - 214,6 (v'' + \frac{1}{2}) + 0,5 (v'' + \frac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Die sich ergebenden Abweichungen von den beobachteten Werten sind wiederum in Tabelle 12 enthalten.

¹⁾ F. A. JENKINS, Phys. Rev. **31**, 539, 1928.

²⁾ G. HERZBERG, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928.

§ 13. Zusammenstellung der Resultate über die Gallium-, Indium- und Thallium-Halogenide.

In Tabelle 14 sind alle Daten der Terme und Übergänge der jetzt bekannten Ga-, In- und Tl-Halogenide zusammengestellt. Fig. 6 gibt die Übersicht über die Lage der Molekülterme in diesen Salzen. Gleichzeitig ist aus dieser Figur nochmals die Wellenlänge des Ursprungs jedes Bandensystems ersichtlich.

Die nach Abschluss unserer Untersuchungen erschienene Arbeit von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹⁾ ist, was die Indiumsalze

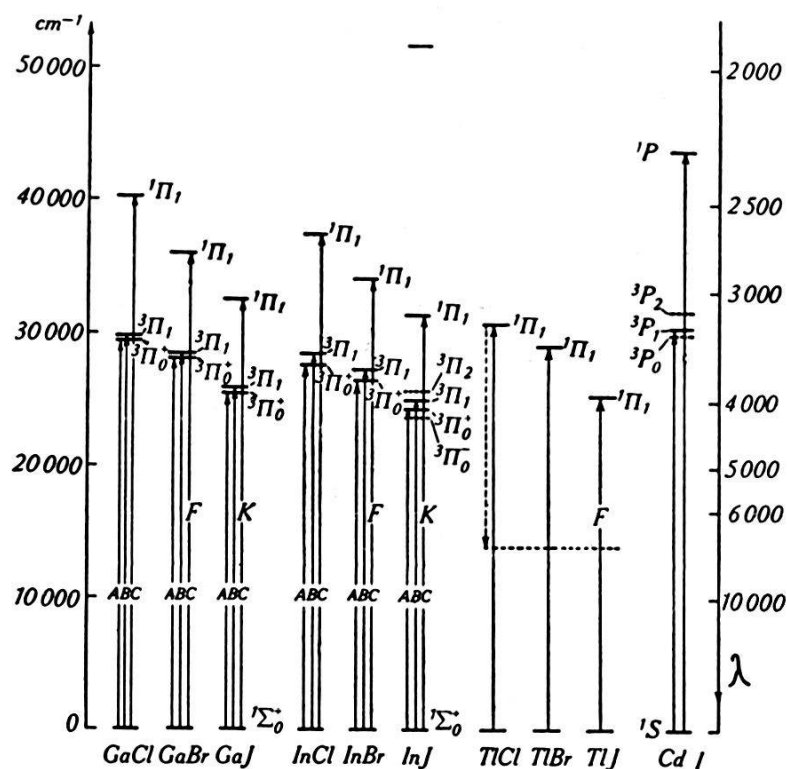


Fig. 6.

Termschema der Ga-, In- und Tl-Halogenide.

betrifft, schon in Arbeit I besprochen worden. Der Vergleich ihrer Resultate über GaCl und GaBr mit den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnissen ergibt Übereinstimmung in den Systemen C. Die zwei sehr nahe zusammenfallenden Systeme A und B deuten PETRIKALN und HOCHBERG auch hier als ein einziges System, da es ohne Aufnahmen mit grosser Dispersion kaum möglich ist, die Systeme zu trennen.

§ 14. Die Deutung der in dieser Arbeit beschriebenen Systeme der Galliumhalogenide ist wegen der völligen Analogie mit den

¹⁾ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Zeitschr. f. Phys. **86**, 214, 1933. S. auch Bemerkung dazu: E. MIESCHER und M. WEHRLI, Zeitschr. f. Phys. **87**, 310, 1934.

Systemen der Indiumhalogenide nach dem Vorgang in Arbeit I gegeben:

Die Systeme C bilden wiederum Singlett-Singlett-Übergänge ($^1\Pi_1 - ^1\Sigma_0^+$), wobei der $^1\Sigma_0^+$ -Term der Grundzustand des Moleküls ist. Die Systeme A und B, die auch hier in Absorption mit viel kleinerer Intensität als C auftreten, sind die zwei nach der Auswahlregel ($\Delta \Omega = \pm 1, 0$) erlaubten Triplett-Singlett-Kombinationen, das System A mit *P*- und *R*-Zweigen der $^3\Pi_0^+ - ^1\Sigma_0^+$, das System B mit *P*-, *Q*- und *R*-Zweigen der $^3\Pi_1 - ^1\Sigma_0^+$ Übergang.

Wie bei den Indiumhalogeniden (Arbeit I § 19) lassen sich auch für GaCl, GaBr und GaJ die Dissoziationsenergien **D** des Grundzustandes angeben, ausgehend von der Beobachtung, dass der $^1\Pi_1$ -Term eine flache Potentialkurve besitzt. Es gilt dann für **D** die Beziehung

$$\mathbf{D} \approx h\nu_c - E_a.$$

($h\nu_c$ = für grossen Kernabstand korrigierte Energie des $^1\Pi_1$ -Terms, E_a = Energie der getrennten Atome.)

E_a liegt innerhalb der Grenzen 0 (Zerfall in unangeregte Atome) und $\text{Ga}(^2P_{3/2}) + \text{Halogen}(^2P_{1/2})$ (Zerfall in metastabile Atome). Der wahrscheinlichste Wert ist $\text{Ga}(^2P_{1/2}) + \text{Halogen}(^2P_{1/2})$. Es ergeben sich so folgende Dissoziationsenergien **D**:

GaCl	$40000 \pm 1500 \text{ cm}^{-1}$ oder $4,9 \pm 0,2 \text{ Volt}^1)$
GaBr	$33000 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$ oder $4,1 \pm 0,4 \text{ Volt}$
GaJ	$27000 \pm 6000 \text{ cm}^{-1}$ oder $3,3 \pm 0,7 \text{ Volt}^2)$

Wie man erwartet, steigt **D** in der Reihenfolge Jodid — Bromid — Chlorid.

§ 15. Die in Tabelle 14 angegebenen Daten über die Tl-Halogenide sind der Arbeit von BUTKOW³⁾ entnommen. Die Tl-Salze geben nach BUTKOW im gesamten sichtbaren und ultravioletten Gebiet nur *ein* in Absorption erscheinendes Bandensystem, das nach Lage und Struktur nur das unseren Systemen C entsprechende sein kann. Es ist deshalb ebenfalls als $^1\Pi_1 - ^1\Sigma_0^+$ Übergang bezeichnet. Die den Systemen A und B entsprechenden Spektren sind hier nicht gefunden; es muss angenommen werden, dass sie jenseits des von BUTKOW untersuchten Spektralbereichs im Ultraroten liegen bei Wellenlängen grösser als 7000 Å.-E.

¹⁾ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG (l. c.) geben für **D** 112 kcal./Mol. = 39000 cm^{-1} in Übereinstimmung mit diesem Werte.

²⁾ Die Genauigkeit könnte mittels des beim InJ durchgeführten Atomfluoreszenzversuches (vgl. Arbeit I) gesteigert werden.

³⁾ K. BUTKOW, Zeitschr. f. Phys. **58**, 232, 1929.

In ₁₁₅ Br ₈₁	84	78,33	1P_1 3P_1 $^3P_0^+$ $^1\Sigma_0^+$	(34260) 27382,2 26596,0 0	— 218,0 227,4 221,0	— 1,60 1,58 0,6	— 3,2	786	$^1P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$ $^3P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$ $^3P_0^+ \longleftrightarrow \Sigma_0^+$	Fluktuationsspektrum
In ₁₁₅ J	102	99,60	1P_1 3P_1 $^3P_0^+$ $^1\Sigma_0^+$	(31500) 25050,5 24401,6 0	— 146,7 158,5 177,1	— 2,3 1,7 0,4	3,0	649	$^1P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$ $^3P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$ $^3P_0^+ \longleftrightarrow \Sigma_0^+$	Kontinuum
TlCl ₃₅	98	49,28	1P_1 $^1\Sigma_0^+$	30906,6 0	671,5 284,8	286 1,10	3,78		$^1P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$	
TlBr ₈₁	116	95,66	1P_1 $^1\Sigma_0^+$	29192,4 0	109,8 192,5	6,05 0,32	3,20		$^1P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$	
TlJ	134	129,1	1P_1 $^1\Sigma_0^+$	(25500) 0	30 150	— —	2,56		$^1P_1 \longleftrightarrow \Sigma_0^+$	Fluktuations- spektrum

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

D = Dissoziationsarbeit $\longrightarrow$ in Emission beobachtet $\longleftrightarrow$ in Absorption beobachtet.

(14000 cm^{-1}). In Fig. 6 ist diese obere Grenze für den 3II -Term gestrichelt eingezeichnet. Es ist ferner durch gestrichelten Pfeil beim $TlCl$ ein Kombinationssystem zwischen dem 1II und dem 3II -Term angedeutet, das im Emissionsspektrum eventuell zu erwarten wäre und in das zugängliche sichtbare oder ultraviolette Gebiet fallen sollte¹⁾. Falls alle vier den 3II -Term bildenden Multipletterme (vgl. Arbeit I § 18) stabile Zustände sind, dürften nach der Auswahlregel für Ω vier Systeme auftreten. Es wäre auf diese Weise möglich auch bei den Tl -Halogeniden den 3II -Term zu finden. Tatsächlich ergeben Aufnahmen, die mit $TlCl$ im Hochfrequenz-Geisslerrohr erhalten wurden, neben dem intensiv auftretenden Butkow'schen Spektrum mehrere schwächere Systeme, die allerdings eine sehr tiefe Lage des 3II -Terms ergeben würden.

§ 16. Es sollen nun einige aus der Übersicht in Tabelle 14 und Fig. 6 sich ergebende, mehr empirische Aussagen über Gesetzmässigkeiten besprochen werden, die sich für die vorliegende aus-

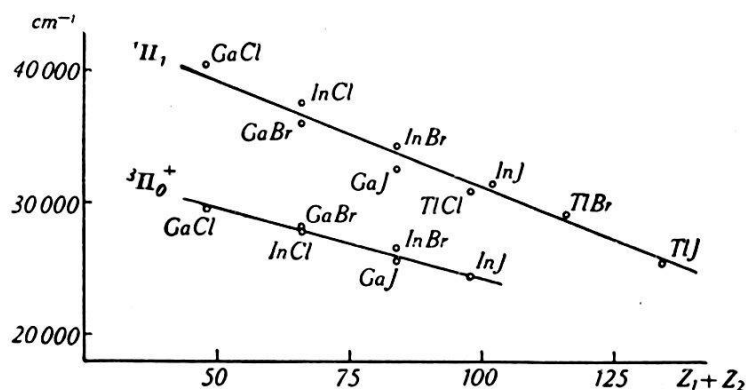


Fig. 7.

Termhöhen. Z_1, Z_2 Ordnungszahlen der Atome.

gedehnte Gruppe von Molekülen ähnlicher Struktur aufstellen lassen. Man erkennt zunächst, dass die Terme in der Reihe vom leichteren zum schwereren Molekül systematisch tiefer rücken. Aus Fig. 7 ist der annähernd lineare Gang der Termhöhen mit der Summe der Ordnungszahlen (= Zahl der Elektronen in Tabelle 14) der beiden das Molekül bildenden Atome ersichtlich.

Die Differenz der beiden beobachteten Komponenten des 3II -Terms (Multiplettaufspaltung) ergibt sich für die drei Galliumhalogenide im Mittel zu 344 cm^{-1} mit nur 8% Abweichung von diesem Wert, ebenso für die Indiumhalogenide annähernd konstant

¹⁾ Für alle Ga- und In-salze würden diese $^1II - ^3II$ -Systeme ins Ultrarote fallen, wie man sich in Tabelle 14 überzeugen kann.

zu 744 cm^{-1} (13% Abweichung). Diese Aufspaltung scheint also ziemlich unabhängig vom Halogen zu sein. Wie man erwartet, ist sie für die In-salze grösser als für die Ga-salze. Das Verhältnis der Aufspaltungen

$$\frac{\Delta\nu_{\text{In-salze}}}{\Delta\nu_{\text{Ga-salze}}} = \frac{744}{344} = 2,2$$

ist annähernd gleich dem Verhältnis der Dublettaufspaltungen der 2S -Terme der Metallatome

$$\frac{\Delta\nu \text{ In}(^2S)}{\Delta\nu \text{ Ga}(^2S)} = \frac{2213}{826} = 2,68.$$

Auf den regelmässigen Gang der Kernfrequenzen in einer Gruppe ähnlicher Moleküle hat MECKE¹⁾ hingewiesen. Wir finden, wie Tabelle 15 zeigt, die ROSEN'sche Formel $\omega''^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 = \text{const.}$ (Z_1, Z_2 Ordnungszahlen der Atome) für die Salze ein und desselben Metalls gut erfüllt; hingegen gilt sie nicht für Salze mit gemeinsamem Halogen. Die Erweiterung nach Mecke $\omega''^2 \cdot \mu \cdot (Z_1 + Z_2) = \text{const.}$ zeigt weniger gute Konstanz.

Tabelle 15.

	ω''	$\omega''^2 \cdot \mu$	$\omega''^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2$	$\frac{\omega''^2 \cdot \mu}{(Z_1 + Z_2)}$	$\frac{\omega^2(^3\Pi_0^+)}{\omega^2(^1\Sigma_0^+)}$
GaCl	365,0	$308 \cdot 10^4$	$7,0 \cdot 10^7$	$148 \cdot 10^6$	1,18
GaBr	263,0	258 „	7,5 „	170 „	1,07
GaJ	216,4	209 „	7,6 „	175 „	0,80
InCl	316,8	269 „	8,4 „	178 „	1,16
InBr	221,0	232 „	8,4 „	195 „	1,06
InJ	177,1	190 „	8,2 „	192 „	0,80
TlCl	284,8	243 „	11,1 „	238 „	—
TlBr	192,5	215 „	10,5 „	250 „	—
TlJ	150	177 „	9,7 „	236 „	—

$\omega'' = \omega(^1\Sigma_0^+) =$ Kernfrequenz im Grundzustande

$\omega(^3\Pi_0^+) =$ „ „ $^3\Pi_0^+$ -Zustand

$$\mu = \frac{A_1 \cdot A_2}{(A_1 + A_2)} \quad (A_1, A_2 = \text{Atomgewichte})$$

$Z_1, Z_2 =$ Kernladungszahlen.

Tabelle 15 enthält weiter die quadrierten und auf gleiche Masse reduzierten Kernfrequenzen des Grundzustandes $a = \omega^2 \cdot \mu$, die die Potentialkurven (Parabeln) in der Gegend des Minimums be-

¹⁾ R. MECKE, Zeitschr. f. Phys. **42**, 390, 1927.

stimmen. Sie sind ein Mass für die als quasielastisch angenommene Bindung im Gleichgewichtsabstand. In Tabelle 16 sind die Verhältnisse dieser Grössen a (Relative Bindung) eingetragen, wobei in den Molekülen einerseits das Metallatom, andererseits das Halogenatom variiert wird.

Tabelle 16.
Relative Bindung.

$\frac{a_{MX}}{a_{GaX}}$	Einfluss des Metallatoms			$\frac{a_{MX}}{a_{MCl}}$	Einfluss des Halogenatoms		
$M \backslash X$	Cl	Br	J	$X \backslash M$	Ga	In	Tl
Ga	1,00	1,00	1,00	Cl	1,00	1,00	1,00
In	0,87	0,90	0,91	Br	0,84	0,86	0,88
Tl	0,79	0,83	0,85	J	0,68	0,71	0,73

M = Metall (Ga, In, Tl)

X = Halogen (Cl, Br, J)

$a = \omega''^2 \cdot \mu.$

Aus der linken Hälfte der Tabelle 16 erkennt man, dass der Übergang von einem Metall zum andern bei gleichbleibendem Halogen die Grösse a in annähernd konstantem Masse ändert. Ebenso bewirkt, wie die rechte Hälfte zeigt, ein Wechsel des Halogenatoms bei gleichbleibendem Metall eine annähernd konstante etwas grössere Änderung in a . Ein schwacher Gang mit dem andern Partner im Molekül bleibt jedoch in jedem Falle.

Im Gegensatz dazu hängt das Aussehen der Spektren, ihre Schwingungsstruktur, Intensitätsverteilung und Abschattierung besonders für die Systeme A und B nur vom Halogen ab, es sind die Spektren der Chloride unter sich ähnlich, ebenso die der Bromide und der Iodide. Das Halogenatom ist also fast allein massgebend für die Form der Potentialkurven und die gegenseitige Lage ihrer Minima.

Aus der Violettabschattierung der (0,0)-Banden der Systeme A und B folgt, dass der Kernabstand im Potentialminimum für die angeregten Zustände (3II) kleiner ist als im Grundzustande. Bei den Iodiden ist er jedoch beinahe gleich, wie aus der Umklapperscheinung in der Abschattierung (vgl. Arbeit I § 12) folgt, bei den Bromiden und Chloriden auch nur wenig kleiner, wie die engen FRANCK-CONDON-Parabeln in den Kantenschemen zeigen.

Das in Tabelle 15 aus den Kernfrequenzen des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes gebildete Verhältnis ω'^2/ω''^2 erweist sich ebenfalls als konstant für Salze, die dasselbe Halogen enthalten. Es beträgt 1,17 für die Chloride, 1,07

für die Bromide, im angeregten Zustande verfestigt sich also die Bindung im Potentialminimum, für die Iodide ist es 0,80, was einer Auflockerung entspricht. Die Anharmonizität (vgl. $x_e \omega_e$ in Tabelle 14) ist jedoch in allen Fällen im angeregten Zustand viel grösser als im Grundzustand und deutet darauf hin, dass die Dissoziationsarbeiten dieser Zustände viel kleiner sind als die des Grundzustandes.

Aus den Systemen C erkennt man, dass die Chloride aller drei Metalle einen stabilen 1I_1 -Term besitzen, ebenso das TlBr. GaBr und InBr haben sehr flach verlaufende Kurven (Fluktuationsspektren), die wahrscheinlich ein Minimum bei grossem Kernabstand bilden, wie das TlJ. Im GaJ und InJ ist der 1I_1 -Term abstossend, wenn auch wegen des eng begrenzten Kontinuums noch immer ziemlich flach. Es ergibt sich hier also eine Zunahme der Bindungsfestigkeit in der Richtung Ga — In — Tl, eine Abnahme vom Chlorid zum Bromid und Iodid.

Wie in § 4 ausgeführt wurde, prädissoziiert der 1I_1 -Term des GaCl, dasselbe trifft auch beim 1I_1 -Term des InCl zu, dort eine Schwingungsstufe höher (vgl. Arbeit I § 4). Es findet offenbar hier ein Schnitt der 1I_1 -Kurve mit einem abstossenden Term statt. Dieser Term dürfte auch zur Entstehung der in § 4 dieser Arbeit und in § 4 von Arbeit I erwähnten Kontinua im kurzwelligen Teil der Spektren von GaCl und InCl führen. Wir möchten die Tatsache, dass nach Butkow der 1I_1 des TlCl eine ganz aussergewöhnlich grosse Anharmonizität (vgl. Tabelle 14) aufweist, damit in Zusammenhang bringen, dass hier eine Störung durch denselben Term, der bei den Chloriden von Ga und In Prädissoziation bewirkt, vorliegt.

§ 17. Anhang: Ein Spektrum des Galliumoxyds.

Anlässlich der Versuche mit Gallium wurde ein neues Spektrum gefunden, dessen Träger sehr wahrscheinlich das Molekül GaO ist. Wird metallisches Ga in die Knallgasflamme gebracht, so verbrennt es unter violetterm Leuchten. Man erhält im Spektrum neben den intensiven violetten Linien des Ga (4172, 4033 Å.-E.) im Gebiet 4130 — 3580 Å.-E. ein System von ziemlich intensiven nach rot abgeschattierten Banden. In Tabelle 17 ist das Ergebnis von Aufnahmen am Quarzspektrographen enthalten.

Tabelle 18 gibt das Kantenschema mit den Intensitäten. Die Kanten lassen sich durch die folgende Formel darstellen:

$$\begin{aligned} \nu = & 25714,5 + 764,0 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 6,8 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ & - 778,0 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 9,1 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned}$$

Tabelle 17.
Spektrum des GaO.

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	ν', ν''	ber. — beob.
3581,4	27914	3, 0	— 1
3676,0	27196	2, 0	0
3778,3	26495	1, 0	0
3888,6	25709	0, 0	0
3968,0	25195	0, 10	— 2
3975,0	25150	8, 9	— 2
3981,7	25108	7, 8	— 2
3987,5	25071	6, 7	0
3992,7	25039	5, 6	0
3997,7	25007	4, 5	+5
4001,2	24985	3, 4	— 4
4004,0	24968	2, 3	+3
4099,0	24389	5, 7	0
4106,5	24345	4, 6	— 2
4113,8	24302	3, 5	0
4120,1	24264	2, 4	+2
4125,0	24236	1, 3	— 1
4129,2	24211	0, 2	— 3

Tabelle 18.
Kantenschema GaO.

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	10	•	1				/				
1	8	—	—	1							
2	7	—	—	8	1						
3	3	—	—	•	5	1					
4		—	—	—	—	3	1				
5		—	—	—	—	—	2	0			
6								1			
7									1		
8										0	
9											0

• = Konvergenzstelle in den Kantengruppen.

Das Spektrum weist enge Gruppenstruktur auf, da die Kernfrequenzen nahe gleich sind, und hat Konvergenzstellen in diesen Gruppen, deren Lagen im Kantenschema mit • bezeichnet sind. In den Diagonalgruppen $\Delta \nu = \nu' - \nu'' = 3, 2, 1$ und 0 können nur die ersten Glieder beobachtet werden, da die weiteren durch

die Abschattierung verdeckt sind. In den Gruppen $\Delta v = -1$ und -2 wird die Konvergenzstelle überschritten, so dass man eine ganze Reihe von Banden sieht.

Aus den Erregungsbedingungen und der Grösse der Kernfrequenz (778 cm^{-1}) darf man schliessen, dass das Spektrum dem Molekül GaO angehört. Das System dürfte den $^2\Sigma - ^2\Sigma$ Übergang bilden.

Zum Schlusse ist es uns wiederum eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH für die gütige Überlassung der Institutsmittel bestens zu danken. Ebenso danken wir dem Aluminiumfonds Neuhausen für finanzielle Unterstützung.

Basel, Physikalische Anstalt.