

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 2 (1929)
Heft: I

Artikel: Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide
Autor: Wieland, Karl
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-109440>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 12.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide¹⁾

von K. Wieland.

(24. XII. 28.)

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

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

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

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

§ 1. Einleitung.

Die 3 mal 3-Verbindungsspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide (in chemischen Formeln HgJ_2 , $HgBr_2$, $HgCl_2$; CdJ_2 , $CdBr_2$, $CdCl_2$; ZnJ_2 , $ZnBr_2$, $ZnCl_2$) sind bisher wenig oder gar nicht untersucht worden. Einige ungenaue Messungen an den im Geisslerrohr erzeugten Quecksilberhalogenidspektren stammen von JONES²⁾, sehr viel sorgfältigere, aber mit Beschränkung auf Glasoptik, von LOHNMEYER³⁾. Neuerdings hat TERENIN⁴⁾ einige

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

²⁾ A. C. JONES, Wied. Ann. **62**, 30, 1897.

³⁾ J. LOHNMEYER, Zeitschr. f. wiss. Phot. **4**, 367, 1904.

⁴⁾ A. TERENIN, Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927.

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

Es gibt heutzutage eine ganze Reihe umfassender Abhandlungen über Bandenspektren¹⁾, so dass sich hier eine gedrängte Form der Darstellung wohl rechtfertigt. Auf ergänzende Spezialliteratur wird im Laufe der Arbeit verwiesen werden.

§ 2. Apparatur.

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

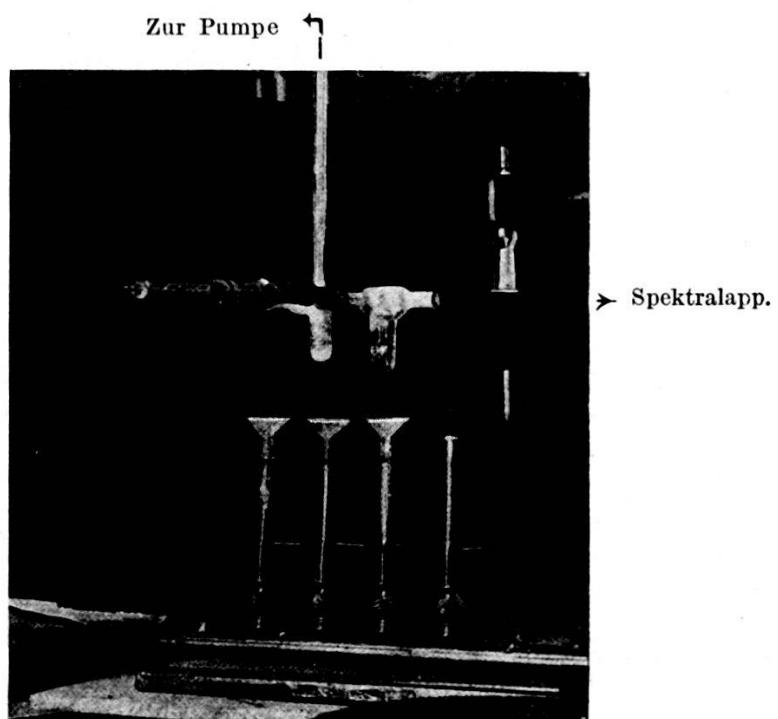


Fig. 1. Das Geisslerrohr aus Quarz.

aus Quarz gefertigtes *Geisslerrohr* konstruiert²⁾, das allen Anforderungen genügte. Figur 1 lässt links die Elektrodenzuführungen, (Normalschliff Glas/Quarz), rechts, für sich, eine in Glas einge-

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

²⁾ Unter freundl. Mithilfe von Dr. M. WEHRLI.

schmolzene Elektrode erkennen. Die hochvakuumdichten Glasdurchführungen sind mit Chromnickeldrähten¹⁾ hergestellt worden, an die sich Eisenbölzchen leicht aufschrauben lassen. Photographiert wird in Richtung der (durch die Elektroden verdeckten) Kapillare. Die beiden Säcke dienen zur Aufnahme des zu untersuchenden Salzes und werden von unten durch Bunsenbrenner erhitzt, teilweise bis auf helle Rotglut. Zur Anregung der Entladung wurde ein grosses Klingelfuss-Induktorium verwendet, welchem Sekundärströme von über 0,1 Amp. entnommen werden können. Bei noch höheren, einer Gleichstrom-Hochspannungsmaschine entstammenden Stromstärken (bis 0,5 Amp.) tritt leicht Dissoziation der Salze ein. Ausserdem machen sich dann die von den Eisenelektroden emittierten Atomlinien störend bemerkbar.

Der Spektralapparat. Sämtliche Spektralaufnahmen sind mit dem nach Angaben von Prof. A. HAGENBACH konstruierten Universalspektrograph²⁾ photographiert worden. Dieser gestattet mit einem Glasprisma konstanter Ablenkung (HEELE), mit einem oder drei Quarzprismen und schliesslich auch mit einem kleinen Rowland'schen Plangitter (bis in die 3. Ordnung) in Reflexion zu photographieren. Lichtstärke und Auflösungsvermögen sind dank erstklassigen Achromaten hervorragend. Die wesentlichen Daten des Spektralapparates finden sich in Tabelle 1 zusammengestellt. In der letzten Kolonne wird eine mittlere Expositionzeit für die in Frage kommenden Bandenspektren angegeben.

Tabelle 1.
Universalspektrograph.

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

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

²⁾ A. HAGENBACH, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **28**, 369, 1908.

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

Experimentelles. Im sichtbaren Spektralgebiet wurden teils panchromatische Lumièreplatten (Chroma VR), teils mit Pinachromblau¹⁾ (für Rot-Gelb) oder mit Pinaverdol¹⁾ (für Gelb-Grün) selbst sensibilisierte Hauffplatten benutzt. Letztere waren merklich empfindlicher. Im Ultraviolet gelangten gewöhnliche Hauffplatten und Commercial Eastmann-Filme zur Verwendung. Als Vergleichsspektrum dienten die Eisenbogenlinien.

Zur spektroskopischen Untersuchung wurden die mit purissime bezeichneten, chemisch zweiwertigen Salze²⁾ verwendet. (Die einwertigen Merkurosalze geben aber spektroskopisch dasselbe.)

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

Dass tatsächlich sämtliche Bandensysteme Verbindungsspektren der untersuchten Metallhalogenide zuzuschreiben sind, wird dadurch wahrscheinlich gemacht, dass kein Bandensystem bei zwei verschiedenen Salzen (von den 9 hier untersuchten) auftritt. Dagegen emittiert jedes der 9 Halogensalze zwei oder drei verschiedene Bandenspektren. Die Zuordnung dieser Spektren, denen dasselbe chemische Salz (nämlich das zweiwertige MeHal₂) als Ausgangsmaterial zu Grunde liegt, zu verschiedenen Molekülträgern (Klasse I, II und III) basiert lediglich auf dem spektroskopischen Befund (vgl. § 3).

§ 3. Messungen und Resultate.

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

Die Einteilung der Banden in drei Klassen I, II und III ist nach folgenden Gesichtspunkten vorgenommen worden. Bandensysteme der Klasse I genügen den Bandkantengesetzen³⁾ zweiatomiger Moleküle (im folgenden dem MeHal zuerkannt), Ban-

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

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

³⁾ Auflösung in Bandenlinien wird nirgends beobachtet.

Tabelle 2.
Übersicht über das Beobachtungsmaterial.

Salz	Bandensystem	Auss. ¹⁾	Absch.	Klasse	Bemerkung	Photogr. mit
HgJ ₂	λ 4500~3400 3100—2800 2800—2650(?) 2700(?)—2530	diff. s s s	R ? V V R	III II (I) ?	Lohnmeyer ²⁾ zeigt Gesetzm. überlagern sich gegenseitig	Gitter (3. Ord.) 1 und 3 Quarzpr.
HgBr ₂	5000~3200 2900—2650 2700—2450	diff. s s	R ? V V	III II I	Lohnmeyer zeigt Gesetzm. analysiert	1 und 3 Quarzpr.
HgCl ₂	6000~3100 2800—2700 2650—2400	diff. s s	R V V	III II I	Lohnmeyer zeigt Gesetzm. analysiert	1 und 3 Quarzpr.
CdJ ₂	6600~3600 3500—3250 2550—2350	diff. s ms	R V R	III I II	analysiert zeigt Gesetzm.	Gitter (2. Ord.) Glasprisma 1 und 3 Quarzpr.
CdBr ₂	ca. 6400~3300 3250—3100	diff. s	R ? V	III I	analysiert	Hilger ³⁾ 1 u. 3 Quarzpr.
CdCl ₂	ca. 6400~3300 (3400—3300)	diff. (s)	R V	III (I)	von III überschattet	Hilger 1 u. 3 Quarzpr.
ZnJ ₂	ca. 6400~3500 3350—3250 2450—2250	diff. s ms	R V R	III I II	analysiert zeigt Gesetzm.	Hilger 1 und 3 Quarzpr.
ZnBr ₂	ca. 6400~3300 3100—2900	diff. s	R V	III (I)	(z. T. aufgelöst) linienartige Kanten	Hilger 1 u. 3 Quarzpr.
ZnCl ₂	ca. 6400~3200 (3100—2900)	diff. us	R V	III (I)	z. T. aufgelöst zweifelhaft	Hilger 1 u. 3 Quarzpr.

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

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

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

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

³⁾ Im Hilger (D_2) beobachtet.

I. Bandensysteme der Klasse I (zweiatomige Spektren).

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

An über 40 Kanten kann die *Chlorisotopenaufspaltung* nachgewiesen werden. Für die stärkeren Kanten (HgCl³⁵) gilt folgende, empirisch aufgestellte Kantenformel:

$$\nu_{n', n''} = 39700,5 + 341,4(n' + \frac{1}{2}) - 292,5(n'' + \frac{1}{2}) - 1,71(n' + \frac{1}{2})^2 + 1,69(n'' + \frac{1}{2})^2 - 0,0096(n' + \frac{1}{2})^3 + 0,0092(n'' + \frac{1}{2})^3 \quad \text{HgCl}^{35}$$

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

Unter Benützung der Atomgewichte $M_1 = 35$, $M_2 = 37$ für Chlor und $M' = 200,6$ für Quecksilber wird der Isotopenkoeffizient¹⁾

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

Die damit berechnete Kantenformel für HgCl³⁷ lautet:

$$\nu_{n', n''} = 39700,5 + 333,5(n' + \frac{1}{2}) - 285,8(n'' + \frac{1}{2}) - 1,63(n' + \frac{1}{2})^2 + 1,61(n'' + \frac{1}{2})^2 - 0,0090(n' + \frac{1}{2})^3 + 0,0086(n'' + \frac{1}{2})^3 \quad \text{HgCl}^{37}$$

Zur *halbzahligen Quantennumerierung* ist folgendes zu bemerken. Notwendig wird diese nur, wenn die ($n' = 0, n'' = 0$) Kante (im folgenden einfach (0,0) geschrieben) eine Isotopenaufspaltung zeigt, wie dies MULLIKEN an *BO* hat nachweisen können²⁾. Seitdem WORDERING auch bei *SiN*³⁾, das anfänglich als Gegenbeispiel gegolten hat⁴⁾, bessere Übereinstimmung mit halben Quantenzahlen, nirgends aber das Gegenteil gefunden hat, wird man diesen den Vorzug geben.

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

¹⁾ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. (2) **25**, 119, 1925.

²⁾ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. (2) **25**, 137, 1925.

³⁾ E. WORDERING, Naturw. **15**, 265, 1927.

⁴⁾ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. (2) **26**, 319, 1926.

Tabelle 3. HgCl.

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

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

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	$\nu \text{HgCl}(35)$	Max.	beob. - ber.	J	S	λ	$\nu \text{HgCl}(37)$	Max.	beob. - ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob. ber.	Bemerkung		
0	5	1	ms	26 09,15	38 315,0			+1	0	us	26 07,0	38 347,0		+2	32,0	30,6	ν^{37} undeutl.
1	6	2	8	04,65	381,5	+2	0	0									
2	7	3	8	00,15	448,0	0											
3	8	3	8	25 95,6	51,5,0	+2	-1	1	ms	25 89,6	38 604,5		-1	22,5	22,6		
4	9	2	8	91,1	582,0	-1	0										
5	10	2	8	83,5	650,5	0											
0	4	3	8	25 90,5	38 590,5	+2	+1										
1	5	4	ms	86,3	653,5	+1	2		ms	25 84,8	38 676,0	+3	+1	22,5	22,8		
2	6	4	8	82,2	71,5,0	+1	-1	2	ms	80,7	38 737,0		0	22,0	21,0		
3	7	3	8	77,9	779,5	+1	+1	1	ms	76,7	797,5		-1	18,0	19,3		
4	8	2	8	73,75	842,0	0	0		ms	72,55	860,5		+1	18,5	17,5		
5	9	2	us	69,45	907,0	+1											
0	3	4	8	25 72,0	38 868,5	+3	0	3	ms	25 70,75	38 887,5		0	18,5	18,6		
1	4	4	8	68,1	927,5	+2	0	3	ms	66,9	945,5		+1	18,0	17,9		
2	5	3	8	64,2	987,0	+2	0	1	ms	63,2	39 001,5		-1	14,5	15,2		
3	6	3	8	60,3	39 046,0	+2	0	2	ms	59,45	058,5		-2	12,5	13,6		
4	7	2	ms	56,4	106,0	+2	0	1	ms	55,6	118,0		0	12,0	11,9		
5	8	2	ms	52,45	166,5	0											auch [0,2] ³⁷
0	2	6	8	25 53,45	39 151,0	+2	+1		us	25 49,15	[39 162,5]						
1	3	5	8	49,85	206,5	+3	0	2	us	45,5	39 217,0		0	10,5	10,8		
2	4	4	ms	46,2	262,5	+2	+1	2	us	42,1	273,0		+2	10,5	9,4		
3	5	2	ms	42,6	318,0	0	0	1	ms	326,0	326,0		0	8,0	7,8		
0	1	7	8	35,0	39 436,0												
1	2	6	8	31,6	489,0												
2	3	2	ms	28,25	541,0												
0	1	7	8	35,0	39 436,0												
1	2	3	2	ms	28,25												
2																	

verdeckt

verdeckt

verdeckt

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	ν HgCl(35)	Max.	beob. -ber.	J	S	λ	ν HgCl(37)	Max.	beob. -ber.	$\nu^{37} - \nu^{35}$ beob. ber.	Bemerkung
3	4	2	ms	25 24,8	39 594,5		+1								
4	5	3	s	21,6	645,5		0								
5	6	2	ms	18,35	696,5	+2	-1								
0	0	6	s	25 16,55	39 724,5	+3	0							- 0,6	
		7	s	16,45	727,0										Max. von [0,0]
1	1														[1,1] fehlt
2	2	5	s	25 10,4	822,5	+2	0								oder:
3	3	5	s	07,4	870,0	+3	-2								Max. = $[n', n'']^{35}$
4	4	3	ms	04,4	917,5	+4	-2								Kante = $[n', n'']^{37}$
5	5	2	s	01,15	969,5		+1								
1	0	7	us	24 95,4	40 062,0	+4	-1	5	s	24 95,8	40 055,0	(+2)	0	- 6,5 - 8,3	
2	1	5	ms	92,6	106,5	+4	-2	3		93,15	40 098,0	△	-1	- 8,5 - 9,4	ν^{37} undeutl.
3	2	2		89,9	150,0	+4	-3								
4	3			fehlt											
5	4			verdeckt	[243,6]										
6	5	3	s	24 81,3	289,0*		0	2	us	24 84,7	40 231,0		0	- 12,3	
7	6	3	s	78,75	330,5*	(+6)	-3								
2	0	5	ms	24 74,65	40 397,5	+4	0	3	ms	24 75,75	40 379,5	+5	-2	- 18,0 - 15,9	
3	1	5	ms	72,1	439,0	+4	0	3	us	72,8	423,0	+4	+1	- 16,0 - 16,8	
4	2	4	ms	69,6	480,0	+4	-1	2	us	70,7	462,0	△	-1	- 18,0 - 17,5	
5	3	3	us	67,1	521,0	+4	-1	2	us	68,15	504,0	△	0	- 17,0 - 18,5	
6	4	1	us	64,5	564,0		+1								

* In Unterbanden aufgelöst!

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

n'	n''	J	S	λ	$\nu \text{HgCl}(35)$	Max.	beob. ber.	J	S	λ	$\nu \text{HgCl}(37)$	Max.	beob. ber.	$\frac{\nu^{37} - \nu^{35}}{\text{ber.}}$	Bemerkung
3	0	3	ms	24 54,6	40 727,5	+5	-1	1	ns	24 55,9	40 706,0	+4	+1	-21,5	-23,3
4	1	4	ms	52,3	765,5	+5	-1	3	ms	53,8	40 741,0	\wedge	-1	-24,5	-24,0
5	2	4	ms	50,05	803,0	+4	-1	3	ns	51,55	778,5	\wedge	-1	-24,5	-24,6
6	3	4	ms	47,8	840,5	+4	-2	2	ns	49,3	40 815,0	\wedge	-2	-25,5	-25,4
7	4	3	ms	45,6	877,5	+4	-2	1	ms	[40 853,6]	verdeckt	\wedge	+2	-25,0	-26,0
8	5	2	ms	24 43,2	917,5	+3	+1	1	ms	40 892,5	24 44,7	+4	+1	-24,5	-26,8
9	6	2	s	41,1	952,5	+3	-2	1	ns	42,6	928,0	\wedge	-1	-24,5	-27,6
10	7	2	ms	38,8	991,0	+2	0	0	ns	40,55	962,0	\wedge	-1	-29,0	-28,3
11	8	0	us	36,7	41 026,5	-1									aus [4,0] ³⁷
12	9	0	us	34,45	65,0	+1									sehr undeutl.
13	10	0	us	32,3	101,0	+1									
4	0	0	ns	24 35,1	41 055,0				0	0	verdeckt	[41 025,0]			
5	1	1	ns	33,0	089,0				-1	0	2434,7	41 059,5	+1	-29,5	-30,5
6	2	3	ms	30,9	124,5	+4		0	ns	32,7	41 094,0	\wedge	-1	-31,1	-31,6
7	3	4	ms	28,95	157,5	+5		-1			[41 126,0]	159,5			
8	4	3	ms	26,85	193,0	+3		+1				192,0			
9	5	4	ms	24,95	225,5	+5		0				225,0			
10	6	4	ms	24 23,0	258,5	+5		0				257,0			
11	7	4	ms	21,1	290,5	+4		-1				289,5			
12	8	3	ms	19,25	322,5	+4		-1							
13	9	2	ns	17,3	355,5	+4		-1							
14	10	2	ns	15,4	388,5	+4		0							
15	11	1	ns	13,6	419,5	+5		0							
16	12	0	ns	11,5	455,5	+4									

\wedge
 \wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

\wedge
 \wedge

$\wedge</$

Tabelle 3 HgCl (Fortsetzung).

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

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

zahlige Numerierung erklärt werden, möglicherweise aber durch das Vorhandensein eines P - und eines Q -Zweiges¹⁾, entsprechend den in Fig. 2 skizzierten Verhältnissen. Dann müssen sämtliche Kanten des Systems eine Aufspaltung von dieser Größenordnung aufweisen. Eine deutliche Trennung in zwei scharfe Kanten kann allerdings nur bei der $(0,0)$ Kante festgestellt werden²⁾. Hingegen zeigen die stärkeren Banden fast durchwegs eine Differenz zwischen Bandenmaximum und Kante³⁾ (Tabelle 3, 6. Kolonne), was im Sinne von Figur 2 ausgelegt werden mag. Nach dieser Deutung wäre es korrekter, statt der Kanten (Scheitel der P -Zweige) die

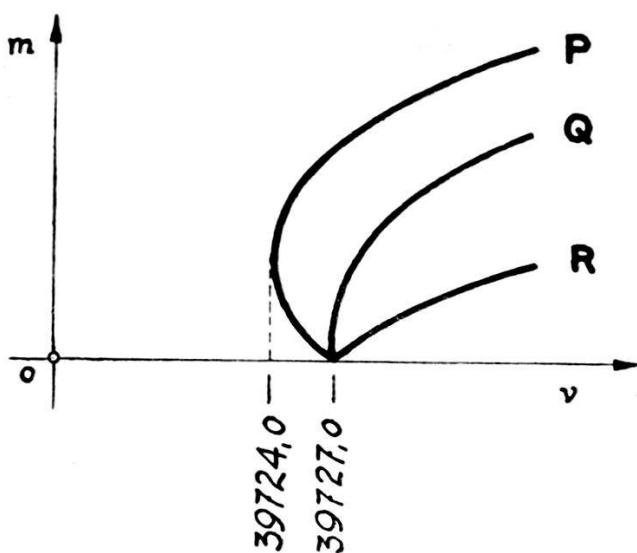


Fig. 2. Zur Aufspaltung der $(0,0)$ Kante.

Maxima (Scheitel der Q -Zweige, die mit den Nulllinien der Banden zusammenfallen) zur Berechnung heranzuziehen⁴⁾. Abgesehen aber von der Unsicherheit dieser Nulllinienkorrektur haben auch praktische Gründe für die Bevorzugung der scharf definierten Kanten gesprochen.

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

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

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

³⁾ Vgl. R. RITSCHL, loc. cit., p. 176 (CuJ-Banden).

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

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

Figur 3 gibt eine *graphische Darstellung der Chlorisotopenaufspaltung Δv in Abhängigkeit von den Quantenzahlen n' und*

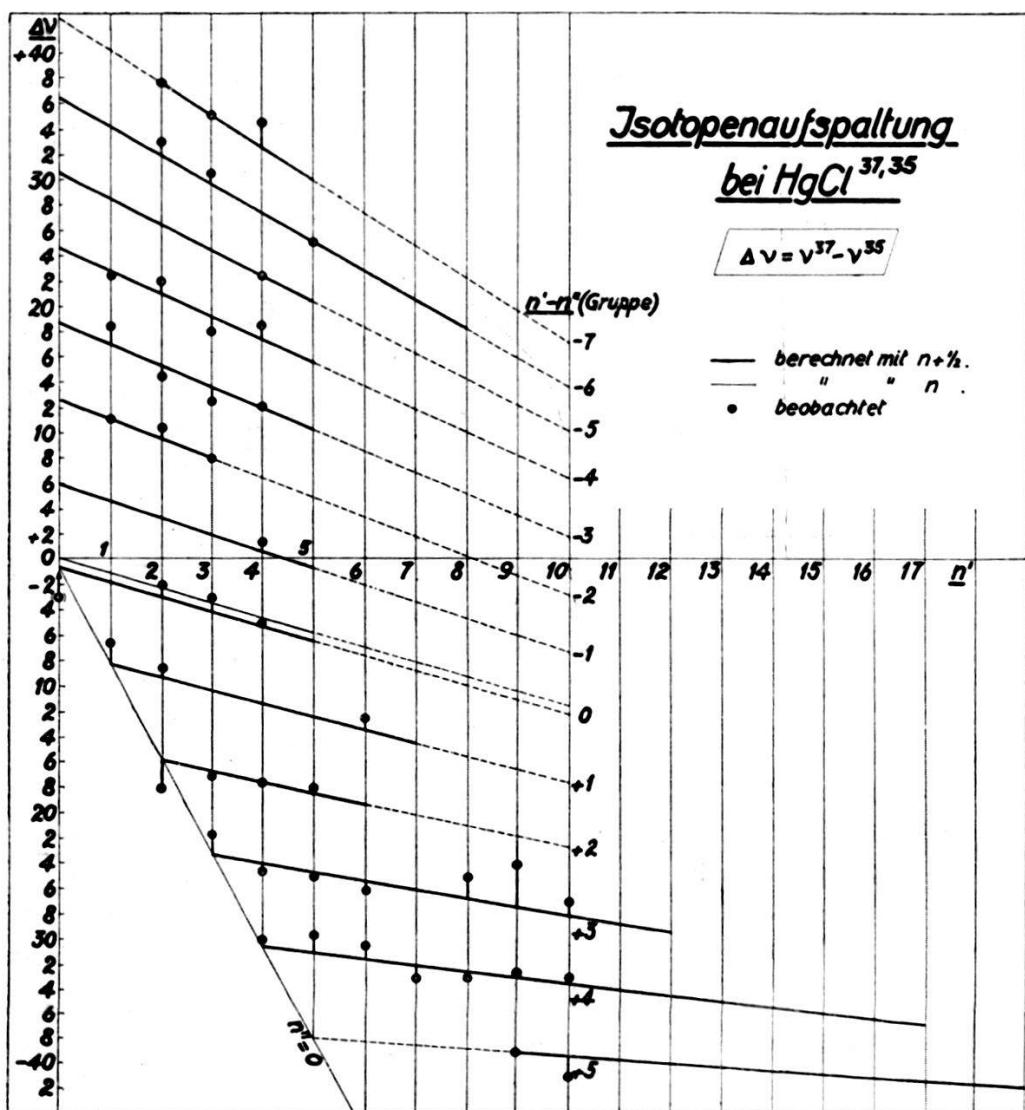


Fig. 3. Isotopenaufspaltung bei $\text{HgCl}^{35,37}$.

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

Der Quecksilberisotopeneffekt konnte bei HgCl nicht mehr nachgewiesen werden. Quecksilber hat die 6 Atomgewichte¹⁾: 198_d , 199_c , 200_b , 201_e , 202_a und 204_f . Hg^{204} ist aber so schwach, dass jedenfalls nur die Isotopenendifferenz ($202 - 198$) in Frage kommt. Der damit errechnete Wert $\varrho - 1 = 0,0015$ ist rund 15 mal kleiner als derjenige von $\text{HgCl}^{35,37}$ ($\varrho - 1 = 0,023$). Bei den äussersten Banden macht sich die Isotopenaufspaltung des

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

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

Quecksilbers lediglich durch eine Verbreiterung der Kanten bemerkbar²⁾.

Der Aufbau des Bandensystems spiegelt sich in dem in Figur 4 dargestellten *Intensitätskantenschema* wieder, in welchem die Zahlenwerte den okular geschätzten Intensitäten der HgCl^{35} -Kanten entsprechen. Ein Versuch, auf photometrischem Wege³⁾ genauere Werte für die Intensitäten zu erhalten, scheiterte an

¹⁾ F. W. ASTON, Proc. Roy. Soc. Lond. **115 A**, 487, 1927.

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

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

der Überbelichtung der Filme. Aber auch die okular geschätzten Werte lassen die parabelförmige Anordnung der Kanten, die theoretisch von CONDON gefordert wird¹⁾, deutlich erkennen.

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

Tabelle 4.
Vergleich zwischen $AuCl$ und $HgCl$.

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

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

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

Die *Isotopenaufspaltung* von $HgBr^{79,81}$ ist mehr als 3 mal kleiner als diejenige von $HgCl^{35,37}$. Da aber die Bromisotopen gleiche Stärke besitzen³⁾, lassen sie sich auch bei den schwachen, am Ende des Systems gelegenen Kanten nachweisen. Über die

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

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

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

Tabelle 5 HgBr.

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

* Bedeutet $Hg(198)Br$

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

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

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

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

Tabelle 5 HgBr (Fortsetzung).

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

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

Unidentifizierte Kanten: $\lambda\lambda$ 26 22,2 (1) [5,9 ?], 26 18,7 (2) [6,10 ?], 26 04,1 (2), 25 86,0 (1). Ferner erscheinen sämtliche Quecksilverbogenlinien.

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

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

Tabelle 6.
Isotopenfaktor bei HgCl und HgBr .

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

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

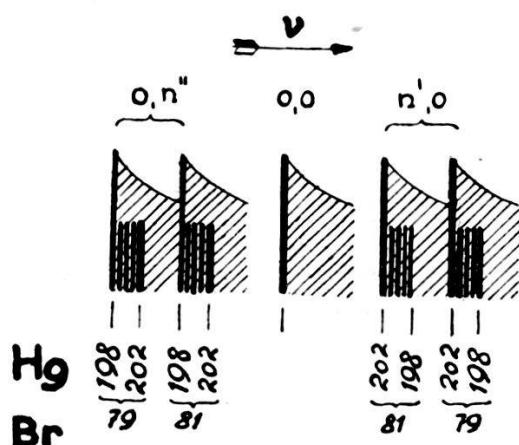


Fig. 5. Zur Quecksilberisotopie von HgBr .

der Kanten. An den Banden der äussersten Gruppe ($n' - n'' = +7$) schliesslich lassen sich zwei Maxima¹⁾ feststellen, die den Quecksilberisotopen 202 und 198 zuerkannt werden (vgl. Tabelle 4). Für eine Berücksichtigung der Quecksilberisotopie spricht auch der Umstand, dass sich dann die in n kubische Kantenformel auf eine quadratische vereinfachen lässt. Figur 5 soll dies erläutern. In stark übertriebenen Verhältnissen ist für je eine Kante links und rechts der (0,0) Kante die Isotopenaufspaltung dargestellt worden. Diesem Schema entsprechend müssen alle rechts von $\nu_{0,0}$ liegenden Kanten ($\nu > \nu_{0,0}$) mit Hg^{202}Br , die links von $\nu_{0,0}$ liegenden ($\nu < \nu_{0,0}$) aber mit Hg^{198}Br (in Tab. 4 durch * mar-

¹⁾ Scharfe Enden einer breiten Kante.

kiert) identifiziert werden¹⁾. Die Berechtigung dieser Annahme bestätigt sich in den Kantenformeln. Sämtliche Kanten, deren $r > r_{0,0}$ sind, lassen sich befriedigend durch quadratische Gleichungen (eine für $\text{Hg}^{202}\text{Br}^{79}$ und eine für $\text{Hg}^{202}\text{Br}^{81}$) wiedergeben. Wollte man diese Formeln auch auf die übrigen Kanten ($r < r_{0,0}$) ausdehnen, so würde man durchwegs zu grossen Werten errechnen. Die Abweichungen lassen sich zwar durch Einführung von kubischen Gliedern (n^3) beheben, viel einfacher aber durch Umrechnung von Hg^{202}Br auf Hg^{198}Br .

Aus der empirisch ermittelten Kantenformel:

$$r_{n', n''} = 38574,4 + 228,5 (n' + \frac{1}{2}) - 186,25 (n'' + \frac{1}{2}) \left. \begin{array}{l} \\ - 0,950 (n' + \frac{1}{2})^2 - 0,975 (n'' + \frac{1}{2})^2 \end{array} \right\} \text{Hg}^{202}\text{Br}^{81}$$

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

Tabelle 7.
Kantenformeln für HgBr .

Hg	Br	Berechnet mit	a'	a''	b'	b''	r_e
202	81	empirisch	228,5	186,25	0,950	0,975	
*198	81	$\varrho_1 = 1,0029$	229,15	186,78	0,955	0,981	
202	79	$\varrho_{II} = 1,0089$	230,53	187,91	0,967	0,993	
*198	79	$\varrho_1, \varrho_{II} = 1,0117$	231,18	188,43	0,973	0,998	

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

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

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

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

Regelmässigkeiten aufweisen, verlieren sich in den Ausläufern eines bei $\lambda 3100 \text{ \AA}$ beginnenden, nach Violett abschattierten Spektrums der Klasse II (vgl. unter Abschnitt II). Von einer Wiedergabe der gemessenen Werte wird abgesehen.

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

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

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

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

Die Bandkanten genügen der Gleichung:

$$r_{n', n''} = 29530,0 + 196,6 (n' + \frac{1}{2}) - 178,5 (n'' + \frac{1}{2}) - 0,70 (n' + \frac{1}{2})^2 + 0,625 (n'' + \frac{1}{2})^2 \quad \left. \right\} \text{CdJ.}$$

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

Tabelle 8. CdJ.

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

Tabelle 8 CdJ (Fortsetzung).

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

Tabelle 8 CdJ (Fortsetzung).

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

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

Ferner erscheinen alle Cadmiumbogenlinien.

kann. Die Cadmiumisotopen¹⁾ haben, was Zahl und Stärkeverteilung anbelangt, fast den gleichen Aufbau wie die Quecksilberisotopen. Obwohl die Aufspaltung für Cd^{110,114}J diejenige für Hg^{198,202}Br etwa dreimal übertrifft (vgl. Fig. 10), äussert sie sich nur qualitativ in einer Unschärfe der Bandkanten. Zum Teil ist dies auf die merklich kleinere Dispersion der Quarzprismen zurückzuführen, zum Teil aber auch auf das Bandensystem selbst, dessen äussere Kanten im Vergleich zu den entsprechenden Partien von HgBr und HgCl nur undeutlich erscheinen.

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

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

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	→ n''
0	7	5																						
1	5	2	3	2																				
2	2	6	—	4	4	2																		
3	3	5	1	2	3	2																		
4	1	3	4	2	1	2	3	3																
5	2	4	2	3	0	2	2	4																
6	2	4	1	3	0	1	2	3																
7	3	3	—	3	0	0	1	3	[Cd]	()														
8	3	3	—	2	1		1	2	[Cd]	()														
9	3	2	—	2	1			1	1	3	[Cd]													
10		2	1	1	1				2	3	1	1												
11		1	2	0	2					2	2	1												
12			1	2		3					1	2	2											
13					1							(3)	1											
14						1						(3)	1											
15						0																		
16						0																		
↓																								
n'																								

Figur 7. Intensitätskantenschema von CdJ.

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

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

Tabelle 9. CdBr.

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

Tabelle 9 CdBr (Fortsetzung).

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

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

Ferner erscheinen alle Cadmiumbogenlinien.

Die Kantenformel lautet:

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

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

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

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

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

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

Tabelle 10. ZnJ.

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

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

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

Ferner erscheinen alle Zinkbogenlinien.

	0	1	2	3	4	5	6	7	→ n''
0	9	8	4	1					
1	7	8	6	5	2				
2	2	5	3	4	3	2			
3		3	3		2	3	1		
4			1	0			1		
↓									
n'									

Fig. 8.

Intensitätskantenschema von CdBr.

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9 → n'
0	10	8	4	0						
1	7	7	6	6	1					
2	0	6		5	5	2				
3		1	5		4	5	3			
4			1			1	3	1		
5				1		2	1	1		
6						0	0			
↓										
n'										

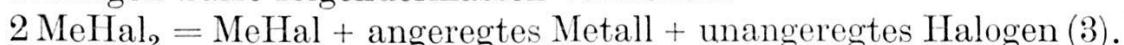
Fig. 9.

Intensitätskantenschema von ZnJ.

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

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

Bandenträger. Da sowohl Kanten- wie Isotopenformel auf der Annahme zweiatomiger Moleküle beruhen, kommt als Träger dieser Banden der Klasse I das zweiatomige Metallhalogenid in Frage. In Anlehnung an Untersuchungen von MULLIKEN¹⁾ und von TERENIN²⁾ wird man sich den Zerfall der chemisch dreiatomigen Salze folgendermassen vorstellen:



Dass die Bandensysteme der Quecksilber-Cadmium- und Zinkhalogenide, so weit sie hier analysiert werden konnten, nach Violett abschattiert sind, bestätigt sehr schön eine von LUDLOFF aufgefundene Regel³⁾. Nach dieser müssen nämlich die Spektren von Molekülen mit ungerader Elektronenzahl Violett-abschattierung zeigen und vice-versa.

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

¹⁾ R. S. MULLIKEN, Phys. Rev. (2) **26**, 1, 1925.

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

³⁾ H. LUDLOFF, Naturw. **14**, 981, 1926, und **15**, 409, 1927.

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

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

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

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

Der Isotopenfaktor ϱ berechnet sich aus den Aston'schen Massenspektrogrammen, die Konstanten a' aus den Kantenformeln. Für 5 von 9 Salzen, nämlich für HgCl, HgBr, CdJ, CdBr und ZnJ kennen wir diese Formeln und damit auch die zugehörigen a' . Um aber auch die Werte der übrigen 4 Salze wenigstens ungefähr zu erhalten, kann man folgendermassen vorgehen. Nach KRATZER²⁾ ist die Kernschwingungskonstante $a = \frac{a}{\sqrt{\mu}}$, wo a ein Proportionalitätsfaktor und $\mu = \frac{1}{M} + \frac{1}{M'}$ (M und M' sind die Gewichte der Molekülkomponenten) bedeutet. Unter der Annahme, dass der Faktor a für ähnliche Salze angenähert konstant bleibt, gilt dann:

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

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

Tabelle 11.

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

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

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

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

Der Fehler wird maximal 10% betragen, bei a_{ZnCl} sicher erheblich weniger¹⁾.

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

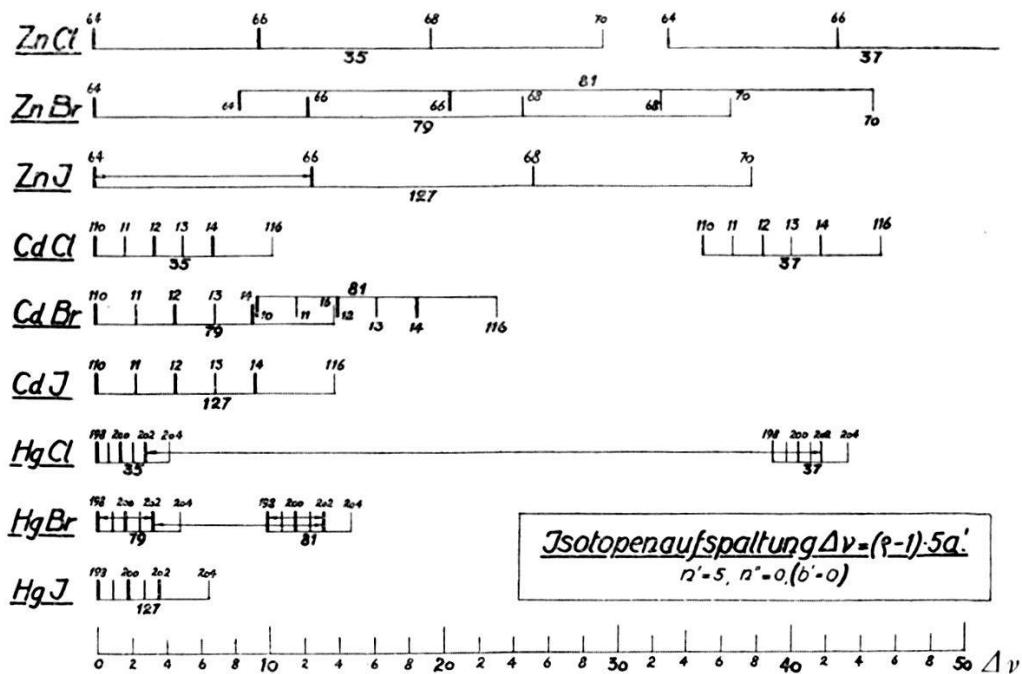


Fig. 10. Isotopenaufspaltungen bei den Hg-, Cd- und Zn-Halogeniden.

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

(Schluss folgt.)

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

Erläuterung zu Tafel I. (Spektren der Klasse I.)

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

Fig. 1.

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

Fig. 2.

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

Fig. 3.

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

Fig. 4.

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

TAFEL I

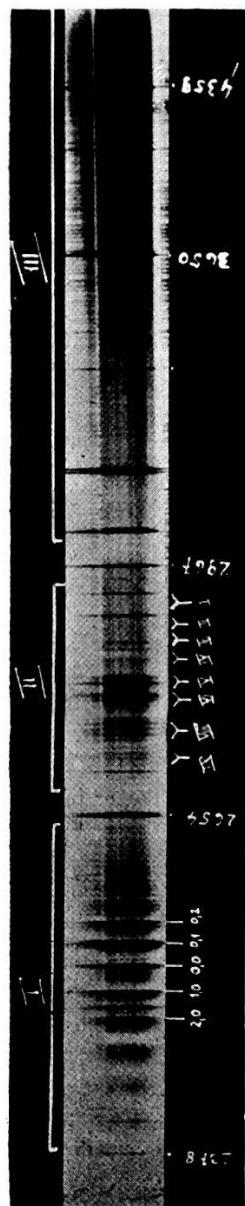


Fig. 1

