

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 9 (1936)
Heft: III

Artikel: Die Bandenspektren der Tellurhalogenide und der Isotopeneffekt in Elektronenspektren mehratomiger Moleküle
Autor: Wehrli, M.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-110624>

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: 16.01.2026

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

Die Bandenspektren der Tellurhalogenide und der Isotopen- effekt in Elektronenspektren mehratomiger Moleküle¹⁾

von M. Wehrli.

(26. II. 36.)

Es werden die im Gebiete 6500 bis 4700 Å.E. liegenden, diskreten Absorptionspektren der Moleküle TeCl_2 und TeBr_2 genauer untersucht. Beide Spektren erweisen sich als unscharf. Da sie von einem Kontinuum überlagert sind und weder in Emission noch in Fluoreszenz erscheinen, dürfte Prädissoziation des angeregten Zustandes vorliegen. Im Dampfe über der Substanz TeJ_2 kann lediglich das Jodspektrum nachgewiesen werden.

Trotz der Unschärfe lässt sich bei TeCl_2 unter Verwendung eines 3 m Konkavgitters der End-Isotopeneffekt des Chlors feststellen.

Über das Verhalten der Isotopieaufspaltungen in Elektronenbandenspektren mehratomiger Moleküle werden einige Gesetzmässigkeiten abgeleitet, die sich in günstigen Fällen als wesentliches Hilfsmittel zur Strukturanalyse der Spektren erweisen. Beim linearen, 3-atomigen, symmetrischen Molekül ergibt sich eine direkte, experimentelle Bestimmung der Isotopiefaktoren f der verschiedenen Schwingungen.

Für TeCl_2 sind die experimentellen Werte von $f = 0,0144$ bzw. $0,0090$, die theoretischen $0,0139$ bzw. $0,00903$. Aus dieser guten Übereinstimmung kann man schliessen, dass das TeCl_2 -Molekül im Grundzustande und im angeregten Zustand linear oder annähernd linear ist. An Hand des Isotopeneffektes wird die Schwingungsanalyse teilweise durchgeführt.

§ 1. Die Zahl bekannter Elektronenbandenspektren 3-atomiger Moleküle ist klein, wurden doch erst etwa 15 solcher Spektren²⁾ mit genau angebbaren Trägern aufgefunden. Die Verfahren zur Strukturanalyse dieser Spektren sind wenig ausgebaut, die Schwingungsanalyse dürfte nur bei CO_2 , SO_2 und ClO_2 mit einiger Sicherheit durchgeführt sein. Die Schwierigkeit röhrt davon her, dass man entsprechend den 3 Normalschwingungen²⁾ des 3-atomigen Moleküls einer einzigen Bande 6 Schwingungsquantenzahlen, 3 im Anfangs- und 3 im Endzustand, zuordnen muss. Schon bei den 2-atomigen Molekülen genügt die Angabe der Wellenzahl und der geschätzten Intensität der Bandenkanten meistens zur eindeutigen Analyse nicht, sondern man ist auf weitere Beobachtungen angewiesen. Das gilt in viel höherem Masse bei den 3-atomigen Molekülen. Am einfachsten lassen sich weitere Messdaten gewinnen, wenn eines der 3 Atome des Moleküls spektroskopisch leicht feststellbare Isotopen hat. Die Isotopieaufspaltungen werden im all-

gemeinen für die verschiedenen Schwingungen verschieden gross sein und damit die Zuordnung der Quantenzahlen erleichtern.

Die vorliegende Arbeit befasst sich deshalb mit der Frage, inwiefern der Isotopeneffekt ein Verfahren zur Strukturanalyse von Elektronenbandenspektren 3-atomiger Moleküle liefert. Das experimentelle Material ist in dieser Hinsicht noch sehr spärlich, scheint doch der Isotopeneffekt erst im Bandenspektrum eines einzigen 3-atomigen Moleküls, des ClO_2 , bekannt zu sein. Dabei handelt es sich um den Isotopeneffekt des Zentralatoms Cl. Es schien deshalb lohnend, die Elektronenbandenspektren der Dämpfe von TeCl_2 und TeBr_2 genauer zu untersuchen, da diese den Isotopeneffekt der Endatome Cl bzw. Br zeigen müssen. Sie können auch nach dem Verfahren von CLEMENTS³⁾ untersucht werden. Für die Aufklärung der Molekülstruktur der Dämpfe sind diese Spektren wichtig, da infolge der notwendigen, hohen Temperatur der Absorptionsrohre die Erzeugung der Ultrarotspektren Schwierigkeiten bereiten dürfte.

Das TeCl_2 -Spektrum ist zuerst von GERNEZ⁴⁾ beobachtet und von WÜLLNER⁵⁾ sowie FRIEDERICH⁶⁾ ausgemessen worden. Das TeBr_2 -Spektrum wird ebenfalls von GERNEZ erwähnt. Ganz kürzlich hat LARIONOW⁷⁾ beide Spektren in 2 Arbeiten*) näher untersucht.

§ 2. Die verwendeten Apparate und Messmethoden sind in früheren Arbeiten⁸⁾ beschrieben worden, so dass sie hier nur kurz behandelt werden. Im Sichtbaren gelangen der von HAGENBACH⁹⁾ konstruierte Universalspektrograph mit Flintglasprisma und das 3 m ROWLAND Konkavgitter des Instituts in II. Ordnung zur Verwendung. Zum Abblenden höherer Gitterordnungen dient ein Wratten K2-Filter. Im Ultravioletten wird ein Hilger E₃-Quarzspektrograph benutzt.

Für die Absorptionsversuche werden die von der Firma Dr. TH. SCHUCHARDT, Görlitz, bezogenen Substanzen im Hochvakuum in entgaste Quarzrohre destilliert. Diese haben Planfenster, einen Durchmesser von 2 cm und einen Ansatz für die Substanz. Die mittels Thermoelementen gemessenen Temperaturen an der Substanz und am Rohr lassen sich unabhängig voneinander regulieren. Bei den Fluoreszenzversuchen werden die gleichen Rohre wie bei der Absorption verwendet. Eine Auto-

*) Für die Übersendung dieser Arbeiten möchte ich Herrn Dr. L. LARIONOW bestens danken. Sie waren mir während der experimentellen Durchführung dieser Arbeit noch unbekannt.

lampe, eine Osram Punktlampe und eine Wasserstofflampe dienen als Lichtquellen für die Absorptionsaufnahmen.

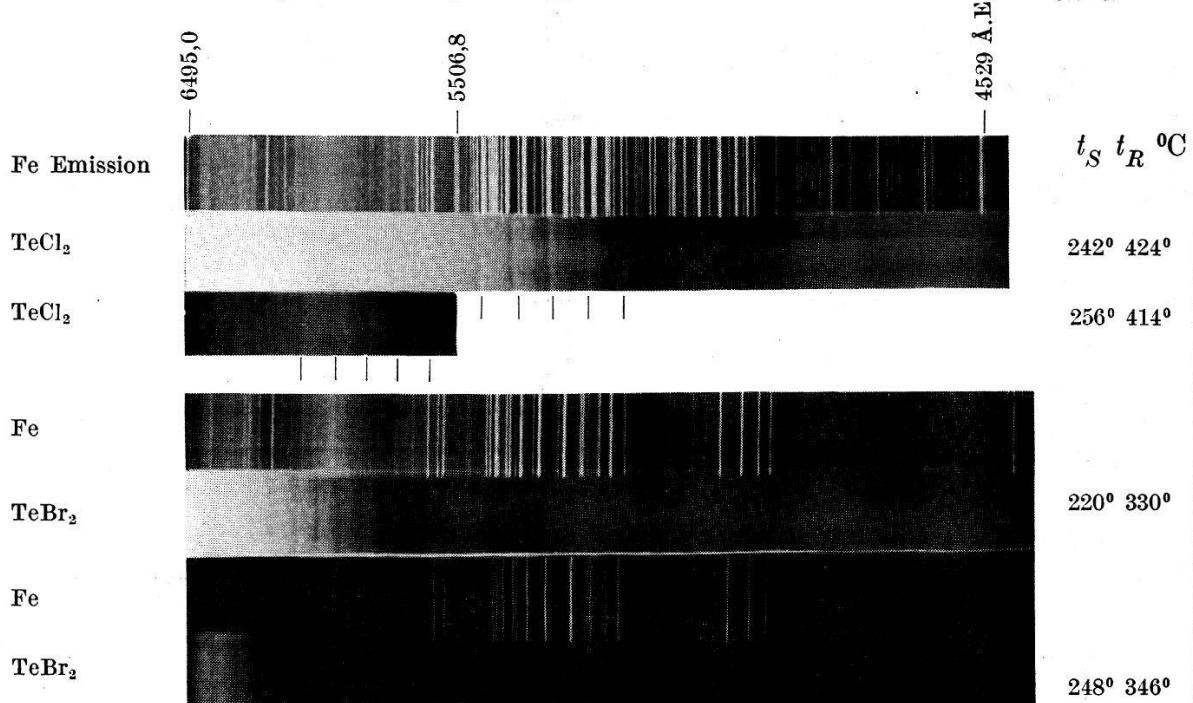
Bei den Emissionsversuchen gelangt ein Quarzgeisslerrohr mit Aussenelektroden und Hochfrequenzzerregung im elektrischen Ofen zur Benützung. Im Sichtbaren wird auf Agfa Superpanplatten und Isopan-Superspezialfilmen, im Ultravioletten auf Lumière Lumichromeplatten photographiert.

Experimentelle Ergebnisse.

§ 3. TeCl_2 : Die Fig. 1 enthält am Prismenspektrographen gewonnene Absorptionsaufnahmen bei einer Schichtlänge von 5 cm. Das ganze Spektrum ist unscharf. Bei langen Wellen sind die Banden rot abschattiert, bei kürzeren Wellen werden sie beidseitig diffus, ausserdem überlagert sich dem Spektrum ein Kontinuum. Am kurzwelligen Ende treten breite, diffuse Bänder auf.

Auch bei den Gitteraufnahmen mit einer Schichtlänge von 60 cm bleibt das ganze Spektrum unscharf (s. Fig. 2). Viele Kanten sind aber wesentlich schärfer als bei den Prismenaufnahmen, so dass im allgemeinen die Rotabschattierung der Banden deutlich erkannt werden kann. Oft zeigen die Banden eine Aufspaltung in 2 Komponenten.

Da unter dem Mikroskop die Kanten in den Gitterspektren infolge der Unschärfe sehr verwaschen erscheinen, geschieht die Ausmessung in folgender Weise: Die Kanten werden ohne Verwendung einer Lupe mit einer feinen Spitze markiert, worauf dann die Lage der Marken gegen die Eisenlinien unter Benützung des Messmikroskopes bestimmt wird. Bei den beidseitig diffusen Banden wird stets die kurzwellige Grenze markiert und ausgemessen. Tabelle 1 enthält die Messungen und zum Vergleiche die früheren Werte von WÜLLNER und FRIEDERICHS. Die Wellenzahlen ν mit Angabe der Zehntel cm^{-1} entstammen Gitter-, die übrigen Prismenaufnahmen. Die Kolonne I_1 enthält die geschätzten Intensitäten einer Gitteraufnahme mit $t_s = 162^\circ$ und $t_R = 210^\circ \text{ C}$ bzw. einer Prismenaufnahme mit $t_s = 236^\circ$ und $t_R = 382^\circ \text{ C}$. Analog entsprechen die Intensitäten in Kolonne I_2 den Temperaturen: bei der Gitteraufnahme $t_s = 188^\circ$ und $t_R = 225^\circ \text{ C}$, bei der Prismenaufnahme 256° und 414° C . Die Abschätzung der Messgenauigkeit ist schwierig. Bei den Gitteraufnahmen beträgt die Dispersion $2,82 \text{ Å.E./mm}$; rechnet man mit einer Genauigkeit der Marken von 0,1 mm, so erhält man für die Wellenlänge die Genauigkeit $\pm 0,3 \text{ Å.E.}$ und bei 6000 Å.E. für die Wellenzahlen $\pm 0,8 \text{ cm}^{-1}$. Für Relativmessungen schärferer Kanten dürfte



t_S, t_R = Temperatur der Substanz bzw. des Rohres.

Fig. 1.
Absorptionsaufnahmen des TeCl_2 und TeBr_2 .

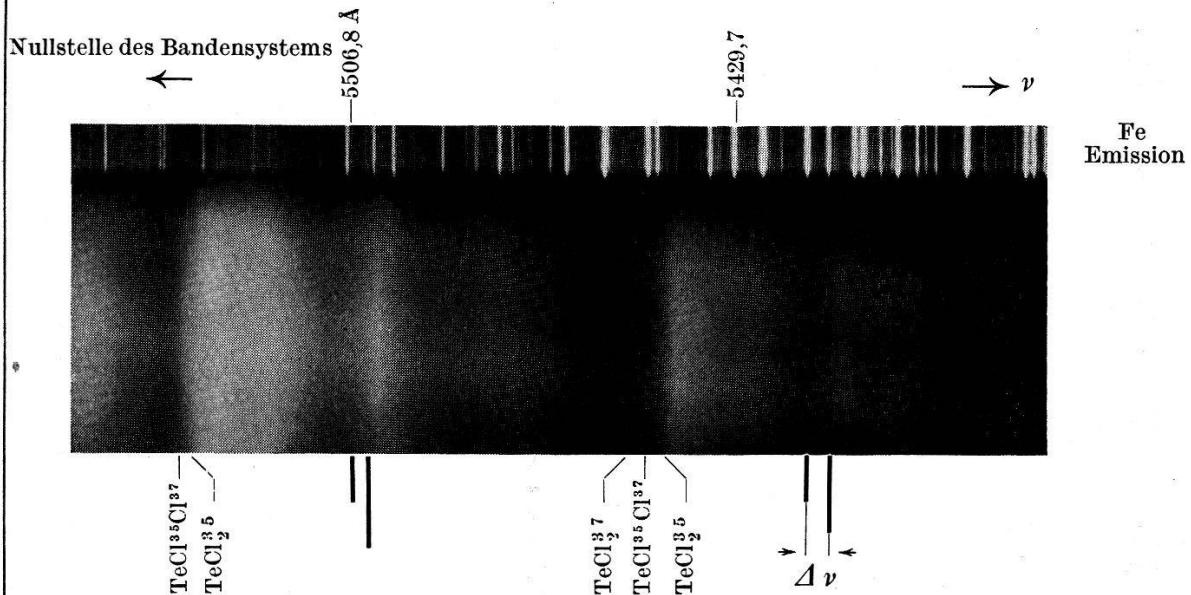


Fig. 2.
Teil des Absorptionsspektrums von TeCl_2 .

Tabelle 1.

 TeCl_2

Wellenlänge A.E.			$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I_1	I_2	Nr.	Molekül
Wüllner	Friederichs	Wehrli					
		6420	6400	15621	1	1	*
		6290	6282	15914	2	2	*
		6210	6223	16065	0	3	*
		6160	6189	16153	1	4	*
		6120	6138,9	16285,1	2d	5	*
			6125,9	16319,6	0d	6	
			6093,1	16407,5	3d	7	
			6048,0	16529,8	3d	8	
			6033,5	16569,6	0d	9	
		6000	6022,5	16599,8	1d	10	
			5998,2	16667,1	5	11	
			5977,6	16724,5	1d	12	
			5955,6	16786,3	3	13	
			5935,1	16844,3	0	14	
		5890	5913,8	16904,9	3d	15	
			5887,9	16979,3	4	16	
			5866,5	17041,3	2	17	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
			5864,8	17046,2	5	18	
			5847,6	17096,3	3	19	
			5830,0	17147,9	1	20	
			5822,9	17168,8	2	21	
			5808,4	17211,7	3d	22	
			5800,4	17235,4	2	23	
			5785,8	17278,9	3d	24	
			5761,8	17350,8	3	25	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
	5758	5758	5758,6	17360,5	3	26	
			5742,6	17408,9	2	27	
			5736,4	17427,7	3	28	
			5725,3	17461,5	3	29	
	5722		5720,0	17477,7	2	30	
			5704,4	17525,5	2	31	
			5696,5	17549,8	2	32	
	5685		5683,1	17591,2	4	33	
	5659 A		5659,1	17665,8	2	34	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
			5656,1	17675,1	3	35	
	5636		5636,5	17736,7	4	36	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
			5634,3	17743,5	3	37	
			5621,5	17783,8	1	38	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
			5619,2	17791,2	4	39	
	5603		5603,9	17839,8	1	40	
			5597,3	17860,8	1d	41	
	5586		5584,3	17902,4	1d	42	
	5563		5563,1	17970,6	2d	43	
			5539,8	18046,3	3	44	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
	5538 A		5536,4	18057,3	5	45	
	5504		5504,4	18162,2	0	46	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
			5501,2	18172,8	2	47	

*) Die nicht bezeichneten Kanten gehören zu TeCl_2^{35} . d = diffus.

Tabelle 1. (Fortsetzung.)

 TeCl_2

Wellenlänge A.E.			$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I_1	I_2	Nr.	Molekül
Wüllner	Friederichs	Wehrli					
5490	5487	5488,9	18213,5	1d		48	*
		5481,0	18239,8	1		49	
		5477,0	18253,1	0		50	
		5465	18281,5	1d		51	
		5451,2	18339,4	0		52	TeCl_2^{37}
	5443 A	5447,3	18352,6	3		53	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
		5443,4	18365,8	7		54	
		5430,6	18409,1	0		55	
		5426,3	18423,7	0		56	
		5417	18465,4	2		57	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
5390		5409,6	18480,5	2		58	
		5392,0	18540,8	1		59	
5370		5385,2	18564,3	0d		60	
		5377,8	18589,8	0d		61	
		5362,0	18644,6	0		62	TeC_2^{37}
	5354	5358,0	18658,5	2		63	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
		5353,6	18673,8	6		64	
		5326,0	18770,7	2		65	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
		5320,9	18788,6	2		66	
		5314,2	18812,3	2d		67	
		5295,1	18880,2	3d		68	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
5290		5290,0	18898,3	3		69	
		5276,7	18945,8	0		70	TeCl_2^{37}
5270		5272,5	18961,0	3		71	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
		5267,5	18979,0	5		72	
5220		5252,5	19033,3	2		73	
5210		5241,2	19074,4	3		74	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
		5235,2	19096,2	2		75	
	5170	5228,4	19121,0	3d		76	
		5208,2	19195,2	3d		77	
		5189,6	19263,6	2		78	$\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
		5183,5	19286,6	4		79	
		5170,7	19334,4	1		80	
		5160,8	19371,5	3		81	
		5153,1	19400,4	2d		82	
		5148,4	19418,1	2d		83	
		5126	19503	3		84	
		5103	19591	4		85	
		5065	19738	0d		86	
		5047	19808	2d		87	
		5029	19879	3d		88	
		4957	20168	0d		89	
		4891	20440	0d		90	
		4863	20558	0d		91	
		4792	20862	0d		92	
		4725	21158	0d		93	

*) Die nicht bezeichneten Kanten gehören zu TeCl_2^{35} . d = diffus.

diese Genauigkeit sicher erreicht sein. Bei den diffusen Banden ist sie wesentlich geringer. Die Prismenaufnahmen ergeben höchstens eine Genauigkeit von ± 2 Å.E.

§ 4. TeBr_2 : Die Fig. 1 enthält 2 Absorptionsaufnahmen, die bei einer Schichtlänge von 10 cm mit dem Prismenspektrographen aufgenommen sind. Man erkennt, dass sich das TeBr_2 -Spektrum ganz analog wie das TeCl_2 -Spektrum verhält. Das ganze Spektrum ist unscharf, zeigt bei langen Wellen Rotabschattierung der Banden, gegen kurze Wellen diffuse Maxima, Überlagerung eines Kontinuums und schliesslich breite, verwaschene Bänder. Tabelle 2 enthält die Messergebnisse, wobei I die geschätzte Intensität bedeutet.

Tabelle 2.

 TeBr_2 .

Wellenlänge λ A.E.		Δ	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$ Wehrli	I
Larionow	Wehrli			
6529	6512	17	15352	3
6502	6495	7	15392	3
6473	6471	2	15449	00
6411	6407	4	15602	3
6389	6384	5	15660	2
6334	6320	14	15818	3
6307	6299	8	15871	4
6225	6216	9	16083	5
6200	6194	6	16140	3
6146	6142	4	16277	5
6123	6117	6	16343	5
6068	6060	8	16497	5
6046	6037	9	16560	6
6021	6010	11	16634	2
5996	5984	12	16707	4
5971	5957	14	16782	7
5946	5937	9	16839	3
5921	5915	6	16901	5
5896	5888	8	16979	8
5873	5868	5	17037	3
5847	5842	5	17113	6
5825	5816	9	17189	9
5774	5768	6	17332	6
5754	5744	10	17405	9
5705	5698	7	17545	6d
5686	5676	10	17613	8d
5626	5615	11	17805	6d
5563	5560	3	17981	5d
5504	5492	12	18203	3d
5447	5431	16	18408	3d
5385	5373	12	18606	2d
5323	5323	0	18781	0d

 $\Delta = \lambda_{\text{LARIONOW}} - \lambda_{\text{WEHRLI}}$.

Zum Vergleiche sind in Tabelle 2 auch die Wellenlängen nach LARIONOW⁷⁾ angegeben, und in der Kolonne 4 die Differenzen. Man erkennt, dass 4 stets positiv ist und teilweise 10 Å.E. übersteigt. Diese systematischen Abweichungen röhren davon her, dass LARIONOW die Mitten der Banden gemessen hat, während in dieser Arbeit die Lage der mehr oder weniger diffusen, kurzwelligen Grenzen bzw. Kanten der Banden bestimmt worden ist. Ähnliche Abweichungen sind auch beim TeCl_2 -Spektrum vorhanden; im Gegensatz dazu betragen die Differenzen gegen die Werte von FRIEDERICHSEN im Maximum 3 Å.E.

§ 5. TeJ_2 : Die von der Firma Dr. TH. SCHUCHARDT als TeJ_2 gelieferte Substanz ergibt, im Absorptionsrohr verdampft, nur das Bandenspektrum des Jods. Dieses erscheint, falls im Absorptionsrohr überschüssiges Tellur vorhanden ist, erst oberhalb 100° C. Bei 170° C absorbiert der Joddampf fast alle Strahlung, so dass er etwa Atmosphärendruck aufweisen dürfte. Irgend ein anderes Spektrum, das dem TeJ_2 -Molekül angehören könnte, kann nicht festgestellt werden. Das Fehlen des TeJ_2 -Spektrums steht in Übereinstimmung mit den Angaben von DAMIENS¹⁰⁾, der aus thermischen Untersuchungen des Systems Te-J geschlossen hat, dass kein stabiles Gasmolekül TeJ_2 existiert.

Diskussion.

§ 6. Über die Träger der untersuchten Spektren lässt sich folgendes aussagen: Das komplizierte Aussehen der Spektren und bei TeCl_2 der in § 14 untersuchte Isotopeneffekt schliessen als Träger 2-atomige Moleküle aus. Von den mehratomigen Molekülen kommen in Frage: TeCl_2 , TeCl_4 , TeBr_2 und TeBr_4 . Die Absorptionsspektren von TeCl_4 und TeBr_4 hat SHARMA¹¹⁾ untersucht. Sie zeigen nur Kontinua, so dass die diskreten Bandenspektren den Molekülen TeCl_2 und TeBr_2 angehören müssen. Damit steht in Übereinstimmung, dass nach YOST und HATCHER¹²⁾ der Dampf von TeBr_2 im Temperaturgebiete von 458 bis 750° C nur aus TeBr_2 -Molekülen besteht.

§ 7. Für die allgemeine Unschärfe der Spektren von TeCl_2 und TeBr_2 sowie das Fehlen jeder Feinstruktur bei den Gitteraufnahmen kommen 3 Ursachen in Betracht:

1. Der Isotopeneffekt bedingt eine Aufspaltung der Kanten, die, wenn noch nicht aufgelöst, eine Unschärfe der Kanten vor-

täuscht. In den Molekülen TeCl_2 und TeBr_2 ist nicht nur Cl und Br ein Isotopengemisch, sondern auch Te, das aus 7 Isotopen¹³⁾ besteht.

2. Die Prädissoziation des angeregten Zustandes, d. h. der Übergang des Moleküls von einem stabilen in einen instabilen Zustand.

3. Der Übergang von einem stabilen Zustande in einen benachbarten ebenfalls stabilen durch Stöße, was zu einer druckabhängigen Unschärfe führt, wie FRANCK, SPONER und TELLER¹⁴⁾ im Falle des SO_2 gezeigt haben.

Wenn die Unschärfe nur durch den Isotopeneffekt vortäuscht wird, kann man die Spektren auch in Emission oder Fluoreszenz erwarten. Der Emissionsversuch mit TeBr_2 im Geisslerrohr ergibt keine Spur des in Absorption auftretenden Bandenspektrums*). Auch alle Fluoreszenzversuche an TeCl_2 und TeBr_2 verlaufen ohne Resultat. Als Strahlungsquellen werden dabei benutzt: Der Fe- und der C-Bogen (Kontinuum der Anode), der kondensierte Funken mit den Metallen Cd, Zn, Al, Fe, Cu und Mg, ferner bei TeCl_2 der Sb-Funken und der Co-C-Bogen, welcher starke Linien, die mit Absorptionsbanden des TeCl_2 zusammenfallen, aufweist. Die Unschärfe der Spektren kann also nicht nur vom Isotopeneffekt herrühren; es liegt vielmehr im angeregten Zustand der beiden Moleküle TeCl_2 und TeBr_2 Prädissoziation oder Stoßübergang nach 3) vor**). Das zwischen den Bandenkanten beobachtete Kontinuum weist auf Prädissoziation hin.

Die gemessenen Isotopieaufspaltungen des TeCl_2 -Spektrums.

§ 8. In Fig. 2 ist ein Teil des TeCl_2 -Spektrums abgebildet***). Man erkennt die erwähnte Aufspaltung der Kanten, die sich, wie im folgenden gezeigt werden kann, als Chlor-Isotopeneffekt erweist. Zur experimentellen Auswertung der Aufspaltungen wird das Filmmaterial nach der oben beschriebenen Methode erneut

*) Es mag erwähnt werden, dass von 6700 bis 2100 Å.E. auch kein dem hypothetischen Molekül TeBr angehörendes Emissionsspektrum festgestellt worden ist.

**) Es soll hier noch auf eine weitere Erklärungsmöglichkeit der Unschärfe hingewiesen werden, nämlich auf die von HERZBERG und SPINKS¹⁵⁾ beschriebene Druckverbreiterung der Linien im Infrarotspektrum von HCN. Dieser Effekt scheint bei TeCl_2 möglich zu sein, da nach § 17 die Grundfrequenz der Deformationsschwingung ω_3'' nur 125 cm^{-1} beträgt.

***) Vergleiche auch die Figur in den Naturwissenschaften¹⁾.

ausgemessen, wobei jede Kante an mindestens je 4 Stellen markiert und wenn möglich auf 3 verschiedenen Filmen ausgemessen wird. In Tabelle 3 sind die Mittelwerte der Messungen eingetragen. Kolonne 2 und 4 enthalten die Aufspaltungen in Wellenlängen und Wellenzahlen, Kolonne 1 die Nummern der entsprechenden Komponenten und Kolonne 3 die Wellenzahlen ν der Hauptkanten nach Tabelle 1. Die meisten Aufspaltbilder sind Dublette, nur bei den stärksten Kanten 54, 64 und 72 ist noch eine dritte sehr schwache Komponente zu beobachten. Die zu diesen Komponenten gehörenden Aufspaltungen sind in Tabelle 3 eingeklammert. Grob betrachtet, nehmen die Dublettaufspaltungen $\Delta \nu$ mit wachsender

Tabelle 3.
Beobachtete Isotopieaufspaltungen des $TeCl_2$.

Nr.	$\Delta \lambda$ A.E.	ν (Hauptkante)	$\Delta \nu_{cm^{-1}}$	Bemerkungen
17/18	1,68	17046,2	4,9	
25/26	3,22	17360,5	9,7	
34/35	2,98	17675,1	9,3	
36/37	2,16	17743,5	6,8	
38/39	2,34	17791,2	7,4	diffus
44/45	3,36	18057,3	11,0	
46/47	3,24	18172,8	10,6	
52/54	(7,81)	{ 18365,8	(26,4)	
53/54	3,92	{ 18365,8	13,2	
57/58	4,44	18480,5	15,1	*
62/64	(8,38)	{ 18673,8	(29,2)	
63/64	4,38	{ 18673,8	15,3	
65/66	5,08	18788,6	17,9	*
68/69	5,08	18898,3	18,1	diffus
70/72	(9,20)	{ 18979,0	(33,2)	
71/72	5,00	{ 18979,0	18,0	
74/75	5,98	19096,2	21,8	*
78/79	6,10	19286,6	23,0	diffus

$\Delta \lambda$, $\Delta \nu$ Aufspaltungen in Å.E., bzw. cm^{-1} .

Frequenz ν zu, und die langwellige Komponente hat meistens eine kleinere Intensität als die kurzwellige*). Dieses Verhalten entspricht einem Isotopeneffekt des Chlors, falls die entsprechenden Banden im Frequenzmaßstab oberhalb der Nullstelle des Bandensystems liegen, was man bei einem Absorptionsspektrum erwarten muss.

*) Bei den mit * bezeichneten Aufspaltungen haben die beiden Komponenten annähernd gleiche Intensität, so dass ihre Zuordnung als Isotopeneffekt weniger gesichert ist.

**Die Isotopieaufspaltungen in Elektronenbandenspektrien
mehratomiger Moleküle.**

§ 9. Allgemeines. Bevor die speziellen Isotopieaufspaltungen des TeCl_2 weiter ausgewertet werden, sollen einige allgemeine Angaben über das Verhalten der Isotopieaufspaltungen $\Delta \nu$ als Funktion der Frequenzen ν der zugehörigen Hauptkanten in Elektronenbandenspektrien mehratomiger Moleküle gemacht werden. Das betrachtete Molekül möge nur kleine Atomschwingungen ausführen, d. h. die Schwingungsquantenzahlen v' im angeregten und v'' im unangeregten Zustand seien so klein, dass harmonisch gerechnet werden darf. Das Molekül bestehe aus N Atomen. Dann ist die Zahl seiner Normalschwingungen $n = 3N - 5$ bzw. $3N - 6$, je nachdem, ob es linear ist oder nicht. Die Kantenformel eines Bandensystems lautet in diesem Falle:

$$\nu = \nu_e + \sum_{l=1}^n (v_l' + \frac{1}{2}) \omega_l' - \sum_{l=1}^n (v_l'' + \frac{1}{2}) \omega_l'' \quad (1)$$

ν_e bedeutet dabei den Ursprung des Bandensystems, v_l und ω_l die Quantenzahl bzw. Grundfrequenz der l -ten Normalschwingung. Die Grundfrequenzen ω_l hängen von den Atommassen ab und zwar derart, dass sie mit wachsenden Massen abnehmen. Auf dieser Abhängigkeit beruht der Isotopeneffekt. Man kennzeichnet die Änderung der Grundfrequenzen infolge Einführung der Isotopen durch Isotopiefaktoren f_l nach der Beziehung:

$$f_l = \frac{\omega_l^i}{\omega_l} - 1. \quad (2)$$

ω_l^i ist die Grundfrequenz der l -ten Normalschwingung, wenn im Molekül einzelne Atome durch Isotope ersetzt sind. Aus Gleichung (1) und (2) erhält man für die Isotopieaufspaltungen:

$$\Delta \nu = \nu^i - \nu = \sum_1^n (v_l' + \frac{1}{2}) \omega_l' f_l' - \sum_1^n (v_l'' + \frac{1}{2}) \omega_l'' f_l'', \quad (3)$$

wenn ν^i die beobachteten Frequenzen der Bandenkanten des isotopen Moleküls bezeichnet. Für die Nullkante (alle $v_l = 0$) und ihre Aufspaltung mögen die Abkürzungen ν_0 und $\Delta \nu_0$ eingeführt werden. Gleichung (1) und (3) erhalten dann die Form:

$$\nu = \nu_0 + \sum_1^n (v_l' \omega_l' - v_l'' \omega_l'') \quad (4)$$

und

$$\Delta \nu = \Delta \nu_0 + \sum_1^n (v_l' \omega_l' f_l' - v_l'' \omega_l'' f_l'') \quad (5)$$

worin

$$\nu_0 = \nu_e + \frac{1}{2} \sum_1^n (\omega_i' - \omega_i'') \quad (6)$$

und

$$\Delta \nu_0 = \frac{1}{2} \sum_1^n (\omega_i' f_i' - \omega_i'' f_i''). \quad (7)$$

Die Isotopiefaktoren f_i' und f_i'' hängen, abgesehen von den Atommassen, noch von Bindungs- bzw. Deformationskonstanten und von der Form des Moleküls ab. Sie werden deshalb im angeregten und unangeregten Molekül im allgemeinen verschieden sein, so dass $2n$ Isotopiefaktoren f vorhanden sind.

Trägt man die Isotopieaufspaltungen $\Delta \nu$ als Funktion der Frequenzen ν auf, so bilden die Punkte der einzelnen Banden nach den Gl. (4) und (5) ein diskretes Punktsystem. Über die gegenseitige Lage dieser experimentell erhaltenen Punkte lassen sich einige Gesetzmäßigkeiten gewinnen (s. Fig. 4a). Der Punkt A irgend einer Bande habe als Ordinate die Aufspaltung $\Delta \nu_A$ und als Abszisse die Frequenz der Hauptbande ν_A ; der Punkt B einer andern Bande das Wertepaar $\Delta \nu_B, \nu_B$. Falls sich die beiden Banden nur in einer Quantenzahl z. B. v_i' unterscheiden, so folgt aus den Gl. (4) und (5) die Beziehung:

$$\frac{\Delta \nu_A - \Delta \nu_B}{\nu_A - \nu_B} = f_i' \quad (8)$$

d. h. die Punkte A und B liegen auf einer Geraden mit der Neigung f_i' . Dabei kann die Differenz der Quantenzahlen v_i' beliebig sein. Ändern beim Übergang vom Punkte A zu B gleichzeitig mehrere Quantenzahlen ihre Werte, so kann man die Änderungen nacheinander ausgeführt denken, und es ergibt sich dann aus Gl. (8) der Satz: Der Vektor zwischen 2 beliebigen Punkten im $(\Delta \nu, \nu)$ -Diagramm ist die Summe von Vektoren, von denen jeder eine der Neigungen f_i' bzw. f_i'' hat. Man kann diese Vektoren noch weiter in die kleinsten möglichen Vektoren zerlegen, nämlich in solche, bei denen die Quantenzahl nur um ± 1 ändert. Zu jeder Quantenzahl v_i' bzw. v_i'' gehört ein derartiger Grundvektor mit der ν -Komponente ω_i' bzw. ω_i'' , der $\Delta \nu$ -Komponente $\omega_i' f_i'$ bzw. $\omega_i'' f_i''$ und der Neigung f_i' bzw. f_i'' , sodass $2n$ Grundvektoren vorhanden sind. Die Gesamtheit aller Punkte im $(\Delta \nu, \nu)$ -Diagramm liegt auf den Knotenpunkten eines Netzes, das aus den Grundvektoren aufgebaut werden kann.

§ 10. Die Sektoren verschiedener Quantenzahlkombinationen.
Es möge das $(\Delta \nu, \nu)$ -Netz schrittweise konstruiert werden. Der

Punkt derjenigen Bande, deren Quantenzahlen verschwinden, ist der Zentralpunkt des Netzes mit dem Wertepaar $\Delta v_0, v_0$. Wächst nun nur eine einzige bestimmte Quantenzahl z. B. v_i'' , so liegen alle entsprechenden Punkte gemäss Gl. (8) auf einem geraden Strahl, der vom Zentralpunkt ausgeht. Seine Gleichung ist:

$$\Delta v = \Delta v_0 + f_i''(v - v_0) \quad v < v_0. \quad (9)$$

Solche Strahlen, die jeweils durch ihre Neigung f bezeichnet werden, gibt es so viele wie Isotopiefaktoren f im allgemeinen $2n$. Sie teilen das $(\Delta v, v)$ -Netz in Sektoren ein, in denen Punkte mit ganz bestimmten Quantenzahlenkombinationen auftreten. Diejenigen Punkte, in deren Quantenzahlkombinationen nur 2 Quantenzahlen z. B. v_i' und v_{i+x} von Null verschieden sind, liegen, wie man leicht einsieht, im kleineren Sektor (Sektorwinkel $< \pi$) zwischen den 2 Strahlen f_i' und f_{i+x}' . Schliessen die 2 Strahlen den Winkel π ein, so liegen die Punkte auf den beiden Strahlen selbst.

Weichen in der Quantenzahlkombination mehrere Quantenzahlen von Null ab, so liegen die zugehörigen Punkte in demjenigen Sektor, der alle Strahlen f enthält, die den nicht verschwindenden Quantenzahlen entsprechen. Für den Fall eines 3-atomigen Moleküls ($N = 3, 2n = 6$) sind in Fig. 3 die 6 Strahlen f mit den Sek-

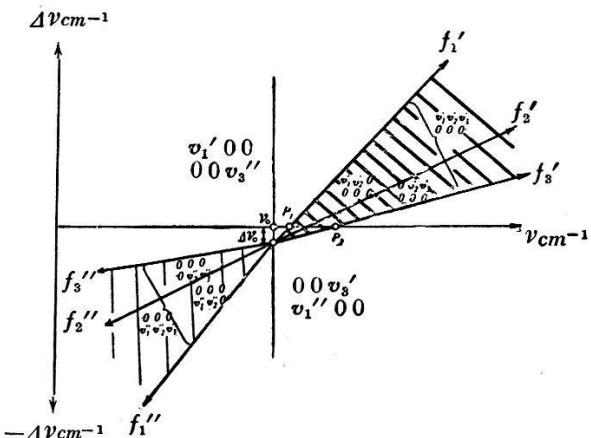


Fig. 3.

Die Sektoren verschiedener Quantenzahlkombinationen eines 3 atomigen Moleküls. toren unter Angabe einiger Quantenzahlkombinationen einge- zeichnet. Auch wenn man die Isotopieaufspaltungen Δv und damit die Lage eines Punktes im $(\Delta v, v)$ -Diagramm nicht genau kennt, kann dennoch für die entsprechende Bande die Zahl der möglichen Quantenzahlkombinationen stark eingeschränkt werden, falls man nur den Sektor feststellen kann, in dem der Punkt liegt.

Von besonderem Interesse sind die Quantenzahlkombinationen, in denen alle Quantenzahlen des unangeregten Zustandes v_i'' ver-

schwinden, da die zugehörigen Banden besonders stark in Absorptionspektren auftreten und ihr gegenseitiges Intensitätsverhältnis temperaturunabhängig ist. Die entsprechenden Punkte im $(\Delta\nu, \nu)$ -Netz liegen im Sektor zwischen den Strahlen f_1' und f_n' , in Fig. 3 stark schraffiert. Banden, deren Punkte ausserhalb dieses Sektors liegen, müssen relativ zu den soeben behandelten stets eine temperaturabhängige Intensität aufweisen.

Analog liegen die Punkte, bei denen alle Quantenzahlen des angeregten (obern) Zustandes ν_i' verschwinden und deren Banden mehr in Emissionsspektren bzw. Fluoreszenzspektren auftreten, im Sektor zwischen den Strahlen f_1'' und f_n'' , in Fig. 3 schwach schraffiert.

§ 11. Spezielle Fälle: Die Schwierigkeit der Auswertung der gemessenen Isotopieaufspaltungen besteht darin, dass man die Strahlen f nach Gl. (9) und damit die Sektoren verschiedener Quantenzahlkombinationen zum voraus nicht aufzeichnen kann; denn man kennt im allgemeinen weder die Lage der Nullkante noch die Grösse der Isotopiefaktoren f . Man will ja aus den Isotopieaufspaltungen erst etwas über die Nullkante und die Molekularstruktur, z. B. über die Form des Moleküls, erfahren. Von dieser Form hängen aber die Isotopiefaktoren im allgemeinen wieder ab.

In vielen Fällen ergeben sich jedoch ganz bedeutende Vereinfachungen, wie im Folgenden gezeigt werden möge:

Fall a) Alle Isotopiefaktoren sollen gleiche Vorzeichen haben. Sind sie positiv, dann liegen alle Strahlen f' im ersten und alle Strahlen f'' im 3. Quadranten des $(\Delta\nu, \nu)$ -Diagramms, falls der Ursprung des Koordinatensystems in den Punkt $(\Delta\nu_0, \nu_0)$ verlegt wird. Sind alle f dagegen negativ, so liegen die f' -Strahlen im 4. und die f'' -Strahlen im 2. Quadranten. Der Fall a) tritt dann ein, wenn alle Massenveränderungen im isotopen Molekül relativ zum Bezugsmolekül dasselbe Vorzeichen haben, speziell, wenn nur eine Atomart durch gleiche Isotope ersetzt wird.

Fall b) Ein weiterer, sehr häufig vorliegender Fall besteht darin, dass alle Massendifferenzen der Atome des isotopen Moleküls und des Bezugsmoleküls kleiner sind als die entsprechenden absoluten Massen der Atome. In diesem Fall ersieht man aus der Taylorentwicklung von ω^i in Gl. (2), wie übrigens schon TELLER²⁾ angibt, dass sich die Isotopiefaktoren additiv verhalten, d. h. es gilt:

$$f = \sum_{m=1}^N f_m \approx \frac{1}{2} \sum_{m=1}^N \left[\left(\frac{\omega_m^i}{\omega} \right)^2 - 1 \right] \quad (10)$$

f_m bedeutet dabei den Isotopiefaktor und ω_m^i die Grundfrequenz, wenn von den N -Atomen lediglich das m -te Atom durch ein Isotop ersetzt wird. Der Term rechts ist genau bis auf $\frac{1}{2}f^2$. Aus Gl. (5), (7) und (10) folgt, dass sich auch die Isotopenaufspaltungen $\Delta\nu$ additiv verhalten. Man kann also ein Isotop nach dem andern in das Molekül einführen, und die Gesamtaufspaltungen sind dann einfach die Summen der Einzelaufspaltungen.

Fall c) Die Isotopiefaktoren f sollen lediglich von den Massen der Atome des Bezugsmoleküls und des isotopen Moleküls abhängen und nicht von Bindungskonstanten und Winkeln im Molekül. Dann werden die f im angeregten und im unangeregten Zustande gleich, d. h. $f_i' = f_i'' = f_i$, da sich ja die Massen bei der Anregung nicht ändern. Die Strahlen f_i' und f_i'' nach Gl. (9) fallen auf dieselben Geraden f_i . Die Massen der Atome und ihrer Isotopen sind meistens bekannt, so dass einer jener günstigen Fälle vorliegt, bei denen die Isotopiefaktoren und damit die Neigungen der f -Strahlen zum voraus berechnet werden können. Damit ist aber auch die Sektoreneinteilung gegeben, nur die Lage des Zentralpunktes $(\Delta\nu_0, \nu_0)$ bleibt noch unbestimmt. Die Gl. (8), welche die Frequenz ν_0 der Nullkante nicht enthält, kann jedoch direkt am Experimente geprüft werden.

Wenn gleichzeitig Fall a) und Fall c) vorliegen, ergibt sich aus den Gl. (6), (7) und (9), dass der Ursprung ν_e des Bandensystems zwischen den Schnittpunkten der ν -Achse mit den Strahlen f_1 und f_n liegt, in Fig. 3 zwischen P_1 und P_2 .

§ 12. Spezielle Moleküle. a) Das 2-atomige Molekül. In diesem Fall ($n = 1$) gibt es nur einen Isotopiefaktor mit dem bekannten Werte:

$$f_0 = \sqrt{\frac{(M + m + \Delta m)m}{(M + m)(m + \Delta m)}} - 1 \approx \frac{-M\Delta m}{2(M + m)(m + \Delta m)} \quad (11)$$

M ist dabei die Masse des einen und m die Masse des andern Atoms. Dieses letztere erfahre im isotopen Molekül die Massenänderung Δm . Die Punkte im $(\Delta\nu, \nu)$ -Diagramm liegen auf einer Geraden mit der Gleichung

$$\Delta\nu = f_0(\nu - \nu_e), \quad (12)$$

und der Ursprung des Bandensystems ν_e ist an der Stelle $\Delta\nu = 0$.

b) Das 3-atomige, lineare, symmetrische Molekül ist das einfachste mehratomige Molekül. Sein Isotopeneffekt ist von SALANT und ROSENTHAL¹⁶⁾ gerechnet worden. Es soll hier eine einfache, direkte Ableitung der Formeln dieser Autoren an-

gegeben werden. Man kann dabei rein klassisch verfahren. Die Aufgabe besteht darin, die Frequenzen der einzelnen Normalschwingungen als Funktionen der Atommassen und der Elastizitätskonstanten zu bestimmen und dann nach Gl. (2) die Isotopiefaktoren f_l zu berechnen. Das Molekül hat 4 Normalschwingungen, wovon die beiden senkrecht zur Molekülachse infolge Entartung in eine zusammengefasst werden können.

Die symmetrische Valenzschwingung ω_1 (s. Fig. 4b) ist dadurch gekennzeichnet, dass die beiden äusseren Atome mit der Masse m symmetrisch gegen das ruhende Mittelatom M schwingen. Da hier die Masse des ruhenden Zentralatoms keine Rolle spielt, kann man diese Schwingung offenbar in 2 von einander unabhängige Oszillatorschwingungen zerlegen mit der Frequenz:*)

$$\omega_1 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{m}} \quad (l=1) \quad (13)$$

k bedeutet dabei die Elastizitätskonstante der Bindung. Man hat nun beim Isotopeneffekt zu unterscheiden zwischen dem Zentral- und dem End-Isotopeneffekt, je nachdem das Zentralatom oder ein bzw. beide Endatome durch Isotope ersetzt sind. Die entsprechenden Isotopiefaktoren werden mit f_z bzw. f_e bezeichnet. Nach den Gl. (2) und (13) ist:

$$f_{1z} = 0 \quad (14)$$

da ja Gl. (13) die Masse des Zentralatoms nicht enthält. f_{1e} wird gemäss den Gl. (2), (10) und (13), falls beide Endatome m durch gleiche Isotope ($m + \Delta m$) ersetzt sind (Index II):

$$f_{1e}^{\text{II}} = \sqrt{\frac{m}{(m + \Delta m)}} - 1 \approx \frac{-\Delta m}{2(m + \Delta m)}. \quad (15)$$

Wenn nur für ein Endatom ein Isotop ($m + \Delta m$) eingeführt ist (Index I), so wird in erster Näherung, solange $\Delta m \ll m$, nach Gl. (10):

$$f_{1e}^{\text{I}} \approx \frac{-\Delta m}{4(m + \Delta m)} \quad (16)$$

weil die Symmetrie in diesem Falle annähernd erhalten bleibt.

Bei der antisymmetrischen Valenzschwingung ω_2 (s. Fig. 4b) bleibt der Abstand der beiden Endatome m konstant. Ihre gleichartige Bewegung um die Gleichgewichtslage in der Richtung der Molekülachse sei:

$$x_m = x_m^0 \sin 2\pi c \omega_2 t, \quad t = \text{Zeit} \quad x_m^0 = \text{Amplitude}. \quad (17)$$

*) Diese wird stets in Wellenzahlen angeführt. c bedeutet die Lichtgeschwindigkeit.

Das Zentralatom M bewegt sich nach dem Impulssatze gegenphasig, d. h.:

$$x_M = -x_M^0 \sin 2\pi c \omega_2 t, \quad x_M^0 = \text{Amplitude} \quad (18)$$

und die Impulsgleichung ergibt damit:

$$2m x_m^0 - M x_M^0 = 0. \quad (19)$$

Die Kraft, die an m angreift, ist:

$$(x_M - x_m) k = m \frac{d^2 x_m}{dt^2} \quad \text{oder} \quad (x_M^0 + x_m^0) k = m x_m^0 (2\pi c \omega_2)^2. \quad (20)$$

Aus den Gl. (19) und (20) folgt die Beziehung:

$$\omega_2 = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k(2m + M)}{Mm}} \quad (l = 2) \quad (21)$$

und daraus für den Zentral-Isotopeneffekt nach Gl. (2):

$$f_{2z} = \sqrt{\frac{(2m + M + \Delta M)M}{(2m + M)(M + \Delta M)}} - 1 \approx \frac{-m \Delta M}{(2m + M)(M + \Delta M)} \quad (22)$$

Für die Isotopiefaktoren des End-Isotopeneffektes ergeben sich analog die beiden Gleichungen:

$$f_{2e}^{\text{II}} = \sqrt{\frac{[M + 2(m + \Delta m)]m}{(m + \Delta m)(M + 2m)}} - 1 \approx \frac{-M \Delta m}{2(2m + M)(m + \Delta m)} \quad (23)$$

und

$$f_{2e}^{\text{I}} \approx \frac{-M \Delta m}{4(2m + M)(m + \Delta m)}. \quad (24)$$

In f_{2e}^{II} sind beide, in f_{2e}^{I} nur eines der beiden Endatome durch ein Isotop ($m + \Delta m$) ersetzt.

Für die Deformationsschwingungen ω_3 (s. Fig. 4b) gelten genau die gleichen Überlegungen wie für ω_2 , nur ist die Schwingungsrichtung x senkrecht zur Moleküllachse, und der Wert von k , das jetzt die Bedeutung einer Biegungskonstanten hat, ist viel kleiner. Da die Gl. (22), (23) und (24) das k nicht enthalten, werden die Isotopiefaktoren f_3 identisch mit den f_2 , d. h. es gelten die Beziehungen:

$$f_{2z} = f_{3z}, \quad f_{2e}^{\text{II}} = f_{3e}^{\text{II}} \quad \text{und} \quad f_{2e}^{\text{I}} = f_{3e}^{\text{I}}. \quad (25)$$

Die rechte Seite von Formel (22) ist mit dem Ergebnis von SALANT und ROSENTHAL identisch. Die Näherungsformeln (16)

und (24) weichen von den Resultaten obiger Autoren im Nenner um die kleine Grösse Δm ab, denn ihre Gleichungen lauten:

$$f_{1e}^I = \frac{-\Delta m}{2(2m + \Delta m)} \quad \text{und} \quad f_{2e}^I = \frac{-M \Delta m}{2(2m+M)(2m+\Delta m)}, \quad (26)$$

Für $\Delta m \ll m$ ist die Differenz zu vernachlässigen.

Die Auswertung der gemessenen Isotopieaufspaltungen des TeCl_2 .

§ 13. Die berechneten Isotopiefaktoren des TeCl_2 . Nach den Erfahrungen der Chemiker*) kann die unsymmetrische Reihenfolge der Atome, nämlich Te-Cl-Cl als sehr unwahrscheinlich ausgeschlossen werden, da die Eigenschaften des TeCl_2 -Moleküls, z. B. seine Stabilität, für ein normales Halogenid des 2-wertigen Tellurs sprechen. Von den 3-atomigen Metallhalogeniden sind nur die Quecksilberhalogenide HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 genauer auf ihre Struktur untersucht. Ihre Form ist nach BRAUNE und KNOKE¹⁷⁾ linear. W. GRETHER¹⁸⁾ hat an den Dämpfen TeCl_2 und TeBr_2 Elektronenbeugungsversuche ausgeführt, die ebenfalls mit einem linearen Molekül vollständig erklärt werden können. Es soll deshalb zur Auswertung der Versuchsergebnisse angenommen werden, das Molekül TeCl_2 sei im angeregten und im unangeregten Zustande linear oder nahezu linear. Dann ergeben sich die Isotopiefaktoren aus den Gleichungen des § 12, und da Fall c) des § 11 vorliegt, wird $f' = f'' = f$ gesetzt. Das TeCl_2 -Molekül muss in Bezug auf Te den Zentral-, in Bezug auf Cl den End-Isotopeneffekt aufweisen. Ta-

Tabelle 4.

Häufigkeit H und berechnete Isotopiefaktoren f der isotopen Moleküle von TeCl_2 .

Molekül	H	ΣH	f_1	$f_2 = f_3$	Bezugs-molekül
$\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$	1,0		—	—	—
$\text{Te}^{128}\text{Cl}_2^{35}$	1,0	3,0†	0 (f_{1z})	0,00273(f_{2z})	$\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$
$\text{Te}^{126}\text{Cl}_2^{35}$	0,58		0 (f_{1z})	0,00555(f_{2z})	$\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$
$\text{Te}^{130}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$	0,32		-0,0139 (f_{1e}^I)	-0,00903(f_{2e}^I)	$\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$
$\text{Te}^{128}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$	0,32	1,0	0 (f_{1z})	0,00278(f_{2z})	$\text{Te}^{130}\text{Cl}^{35}\text{Cl}^{37}$
$\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{37}$	0,10	0,3	-0,0270 (f_{1e}^{II})	-0,0176(f_{2e}^{II})	$\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$
TeCl^{37}	0,32	—	$f_0 = -0,0211$	—	$\text{TeCl}^{35}\dagger\dagger$

†) $\Sigma H = 1 + 1 + 0,58 + 0,18 + 0,14 + 0,09 = 3,0$. ††) hypothetisch.

*) Den Herren Proff. H. ERLENMEYER, Basel und E. BANDERET, Mulhouse bin ich für fördernde Diskussionen zu Dank verpflichtet.

belle 4 enthält die nach den Formeln von SALANT und ROSENTHAL, [Gl. (14), (15), (22), (23), (25) und (26)], berechneten Isotopiefaktoren f und die Häufigkeit H der isotopen Moleküle, wobei die seltenen Isotope nicht berücksichtigt sind. Die Mengenverhältnisse¹⁸⁾ betragen:

$$\text{Cl}^{35} : \text{Cl}^{37} = 1 : 0,32 \quad \text{und}$$

$$\text{Te}^{130} : \text{Te}^{128} : \text{Te}^{126} : \text{Te}^{125} : \text{Te}^{124} : \text{Te}^{122} = 1 : 1 : 0,58 : 0,18 : 0,14 : 0,09.$$

Die Häufigkeit von $\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$ ist als 1 angenommen. Man erkennt aus Tabelle 4, dass die Isotopiefaktoren für den End-Isotopeneffekt des Cl ganz allgemein grösser sind als für den Zentral-Isotopeneffekt des Te, d. h. $f_e > f_z$. Es wird deshalb für eine Bande meistens*) der Isotopeneffekt des Cl grösser als derjenige des Te. Solange in den Aufnahmen wohl der Cl- aber noch nicht der Te-Isotopeneffekt aufgelöst erscheint, ist die Intensität der Banden proportional der Summe aller Moleküle mit der gleichen Cl-Besetzung, in Tabelle 4 mit ΣH bezeichnet. Wenn auch der Te-Isotopeneffekt aufgelöst ist, wird die Intensität der Banden nur noch proportional H . Infolge dieser Intensitätsabnahme kann der Te-Effekt**) in den bis jetzt vorliegenden Aufnahmen nicht beobachtet werden. Er täuscht lediglich ein Diffuswerden einzelner Kanten vor. Selbst der Chloreffekt lässt sich nur bei den stärksten Banden beobachten.

§ 14. Zum Vergleich der berechneten mit den gemessenen Isotopiefaktoren sind die beobachteten Aufspaltungen aus Tabelle 3 in Fig. 4a als Funktion der Frequenz aufgetragen. Die Nummern der Messpunkte entsprechen den Nummern der Hauptkanten in Tabelle 3. Da alle Beobachtungen in den 4. Quadranten fallen, wird die negative $\Delta\nu$ -Achse nach oben genommen. Mittels Gl. (8) kann jetzt entschieden werden, in wiefern die Isotopiefaktoren nach Tabelle 4 den Beobachtungen entsprechen. Zu diesem Zwecke sind durch den beliebigen Frequenzpunkt $15\,500 \text{ cm}^{-1}$ drei Gerade mit den der Tabelle 4 entnommenen Neigungen $f_{2e}^I = f_{3e}^I = -0,00903$, $f_{1e}^I = -0,0139$ und $f_0 = -0,0211$ gezeichnet.

*) Nach Gleichung (5) tritt das praktisch immer ein, wenn die Aufspaltung $\Delta\nu_0$ noch nicht beobachtet werden kann, wie das in der vorliegenden Untersuchung der Fall ist.

**) Der Te-Effekt lässt sich unter der Annahme, dass er für die Nullkante vernachlässigt werden kann, abschätzen. Die Moleküle $\text{Te}^{128}\text{Cl}_2^{35}$ bzw. $\text{Te}^{126}\text{Cl}_2^{35}$ ergeben bei der Wellenzahl $19\,000 \text{ cm}^{-1}$ relativ zum Molekül $\text{Te}^{130}\text{Cl}_2^{35}$ im günstigsten Falle eine Isotopenaufspaltung von 6 bzw. 12 cm^{-1} . Verstärkt man durch Anwendung einer grösseren Schichtlänge die Intensität der Banden, so dürfte dieser Effekt oberhalb $19\,000 \text{ cm}^{-1}$ feststellbar sein.

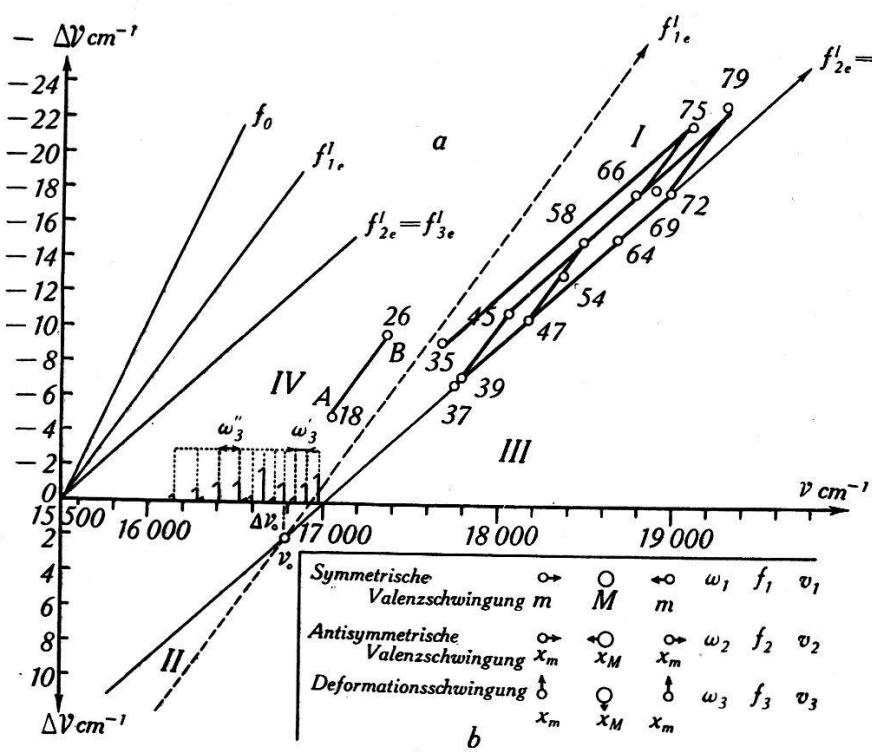


Fig. 4.

Isotopeneffekt bei TeCl_2 .

Tabelle 5.

Experimentell und theoretisch erhaltene Isotopiefaktoren von TeCl_2 .

Experimentelle Werte					Theorie
Verbindungslien $A \rightarrow B$	18 \rightarrow 26	37 \rightarrow 45	47 \rightarrow 58	66 \rightarrow 75	
$\nu_A - \nu_B \text{ cm}^{-1}$	314	314	308	308	Mittelwert $f_{1e}^I = 0,0144 \pm 0,0006$
f_{1e}^I	0,015	0,013	0,015	0,013	für $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
Verbindungslien $72 \rightarrow 79$					
$\nu_A - \nu_B \text{ cm}^{-1}$	306				
f_{1e}^I	0,016				
Verbindungslien $35 \rightarrow 75$	37 \rightarrow 47	39 \rightarrow 47	47 \rightarrow 64		
$\nu_A - \nu_B \text{ cm}^{-1}$	1421	429	382	501	Mittelwert $f_{2e}^I = 0,0090 \pm 0,0002$
$f_{2e}^I = f_{3e}^I$	0,0088	0,0089	0,0084	0,0094	für $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$
Verbindungslien $64 \rightarrow 72$	45 \rightarrow 58	58 \rightarrow 66			
$\nu_A - \nu_B \text{ cm}^{-1}$	305	423	308		
$f_{2e}^I = f_{3e}^I$	0,0089	0,0097	0,0091		

Wenn die Aufspaltungen vom Molekül TeCl herrühren, müssen die Messpunkte nach Gl. (8) oder (12) auf einer Geraden mit der Neigung f_0 liegen. Das ist nach Fig. 4a auch nicht annähernd der Fall, sodass TeCl als Träger des Spektrums ausgeschlossen werden muss.

Dagegen lassen sich die meisten Messpunkte in Fig. 4a derart verbinden, dass ihre Verbindungslinien (in der Figur stark ausgezogen), parallel zu den Geraden f_{1e}^I oder f_{2e}^I liegen, z. B. geht die Verbindung 18—26 parallel f_{1e}^I und die Linie 37—47—72 parallel f_{2e}^I . Gl. (8) ist also dann erfüllt, wenn man für f_i' die Werte f_{1e}^I und f_{2e}^I aus Tabelle 4 benutzt, die dem End-Isotopeneffekt des linearen Moleküls TeCl_2 entsprechen. Setzt man die gemessenen $\Delta\nu$ und ν der Endpunkte der Verbindungslinien nach Fig. 4a in Gl. (8) ein, so erhält man die in Tabelle 5 zusammengestellten experimentellen Werte der Isotopiefaktoren f_{1e}^I und f_{2e}^I . Man erkennt aus den letzten 2 Spalten, dass zwischen den gemessenen und den berechneten Werten eine sehr gute Übereinstimmung besteht. Daraus folgt, dass die beobachteten Aufspaltungen wirklich vom End-Isotopeneffekt des Chlors herrühren. Dann muss aber im Aufspaltbild der Banden noch eine 3. Komponente vorhanden sein, die zum Molekül $\text{Te}^{130}\text{Cl}^{37}$ gehört. Diese weist nach Tabelle 4 nur $\frac{1}{10}$ der Intensität der Hauptkante auf, und die entsprechenden Isotopiefaktoren f_e^{II} sind nahezu doppelt so gross wie die f_e^I , sodass auch die zugehörigen Aufspaltungen doppelt so gross sein müssen. Tatsächlich zeigen die stärksten Banden 54, 64 und 72 an der geforderten Stelle eine sehr schwache Komponente, die dem Molekül TeCl_2^{37} zugeordnet werden kann. Die entsprechenden Aufspaltungen sind in Tabelle 3 angeführt (s. auch Fig. 2 und Tabelle 1).

Es scheint bisher nur im Elektronenbandenspektrum eines einzigen 3-atomigen Moleküls ein Isotopeneffekt bekannt zu sein. Es handelt sich dabei um den Isotopeneffekt des Chlors im Molekül ClO_2 , der von GOODEVEN und STEIN¹⁹⁾ gefunden und inzwischen noch von mehreren Forschern¹⁹⁾ untersucht worden ist. Während bei ClO_2 der Zentral-Isotopeneffekt vorliegt, ist jetzt bei TeCl_2 auch der End-Isotopeneffekt nachgewiesen.

Im weiteren darf aus der guten Übereinstimmung zwischen den gemessenen und berechneten Isotopiefaktoren geschlossen werden, dass das TeCl_2 -Molekül im Grundzustand und im angeregten Zustand linear oder nahezu linear ist. Dieses Ergebnis steht in bezug auf den Grundzustand in Einklang mit der Arbeit von W. GRETHER¹⁸⁾, es scheint dagegen der Erwartung von LARIONOW⁷⁾ zu widersprechen.

§ 15. Zur Schwingungsanalyse des TeCl_2 . LARIONOW hat seine Wellenzahlen rein empirisch in Folgen gleicher Wellenzahldifferenzen geordnet. Er findet oft die Differenzen 250 und 295 cm^{-1} und erklärt sie als die Grundfrequenzen der symmetrischen Valenzschwingung, ohne jedoch die üblichen Quantenzahlen einzuführen.

Wenn man das Verhalten des Chlor-Isotopeneffektes unter Berücksichtigung der in den §§ 9—11 angegebenen Gesetzmässigkeiten bezieht, lassen sich Aussagen über die Schwingungsquantenzahlen und die Grundfrequenzen gewinnen. Jeder Bande sind 6 Schwingungsquantenzahlen nach dem Schema $\begin{bmatrix} v_1' & v_2' & v_3' \\ v_1'' & v_2'' & v_3'' \end{bmatrix}$ zuzuordnen (s. Fig. 4b). Die Zahlen v'' gehören zum Grundzustand, die Zahlen v' zum angeregten Zustande.

Das $(\Delta\nu, \nu)$ -Netz ist für TeCl_2 als lineares, symmetrisches Molekül besonders einfach. Es treten nur 4 Sektoren verschiedener Quantenzahlkombinationen auf, die in Fig. 4a mit I, II, III und IV bezeichnet sind. Denn nach Gl. (25) sind die Isotopiefaktoren f_{2e}^I und f_{3e}^I identisch, so dass die 2 Sektoren zwischen den Strahlen f_2 und f_3 in eine einzige Gerade degenerieren. Auf diese Gerade, welche die Sektorengrenze I/III bildet, kommen alle Punkte mit den Quantenzahlkombinationen $\begin{bmatrix} 0 & v_2' & v_3' \\ 0 & v_2'' & v_3'' \end{bmatrix}$ zu liegen, sie wird deshalb eine starke Besetzung aufweisen. In Fig. 4a sind 2 Gerade parallel f_{2e}^I vorhanden, die 5 Messpunkte enthalten, die Linie 37—72 und 45—79. Eine von diesen soll als Sektorengrenze angenommen werden. Da ein Absorptionsspektrum vorliegt, müssen nach § 10 alle intensiven Banden im Sektor I, der alle Kombinationen $\begin{bmatrix} v_1' & v_2' & v_3' \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}$ enthält, liegen. Experimentell ergibt sich, dass mit wachsendem Drucke des TeCl_2 -Dampfes zuerst die Banden 54, 64, 72, 79 und dann 45 erscheinen. Damit diese intensivsten Kanten, die alle den Cl-Isotopeneffekt zeigen, in den Sektor I kommen, muss, wie man aus Fig. 4a erkennt, die Linie 37—72 die Sektorengrenze I/III sein. Die Grenze I/IV hat die Neigung f_{1e}^I ; auf ihr liegen nur Punkte mit den Kombinationen $\begin{bmatrix} v_1' & 0 & 0 \\ v_1'' & 0 & 0 \end{bmatrix}$. Ihre Besetzung mit Messpunkten dürfte deshalb kleiner sein als diejenige der Grenze I/IV. Dem entsprechend sind in Fig. 4a keine Geraden parallel f_{1e}^I vorhanden, die mehrere Messpunkte aufweisen. Die Lage der Grenze I/IV kann noch nicht bestimmt werden.

Im übrigen besteht das ganze $(\Delta\nu, \nu)$ -Netz nur aus zweierlei Netzgeraden. Die einen haben die Neigung f_{1e}^I und enthalten 2 parallele Grundvektoren, da auf ihnen gemäss Gl. (8) die 2 Quantenzahlen v_1' und v_1'' ändern können. Die andern Netzgeraden haben

die Neigung f_{2e}^I , sie enthalten 4 parallele Grundvektoren, weil wegen der Gleichheit von f_{2e}^I mit f_{3e}^I auf ihnen nach Gl. (8) die 4 Quantenzahlen v_2' , v_2'' , v_3' und v_3'' ihre Werte ändern können. Experimentell steht damit in Übereinstimmung, dass nach Tabelle 5 auf den Verbindungslien parallel f_{2e}^I , die Teile von Netzgeraden darstellen, ganz verschiedene Wellenzahldifferenzen $\nu_A - \nu_B$ auftreten, während auf den Verbindungslien parallel f_{1e}^I alle $(\nu_A - \nu_B)$ -Werte nahe an 310 cm^{-1} herankommen. Eine kleinere Differenz kommt dabei nicht vor, und man wird deshalb vermuten, dass 310 cm^{-1} eine der Grundfrequenzen der symmetrischen Valenzschwingung ω_1' oder ω_1'' ist, was in Gl. (8) der kleinsten möglichen Quantenzahländerung 1 entspricht. Da nach Fig. 4a gerade die intensivsten Banden z. B. 72 und 79 diese Differenz aufweisen, so kann es sich dabei nur um ω_1' handeln, denn im Absorptionsspektrum gehören grössere Wellenzahldifferenzen der stärksten Banden stets zum angeregten Zustand*). Eine andere Wellenzahldifferenz $\nu_A - \nu_B$, die dem ω_1'' entsprechen könnte, tritt in Tabelle 5 nicht auf. Das ist verständlich, wenn $\omega_1' < \omega_1''$, was man aber entsprechend der Rotabschattierung der Banden erwarten muss (s. § 16). Dass die Wellenzahl 310 cm^{-1} dem ω_1' und nicht dem ω_1'' entspricht, wird im weiteren dadurch bestätigt, dass die Differenz 310 cm^{-1} im Absorptionsspektrum oberhalb $\nu = 16667,1$ (Kante 11) sehr häufig ist, während sie unterhalb fehlt.

§ 16. Die Lage der Nullkante ν_0 kann an Hand des Cl-Isotopeneffektes bestimmt werden. Die Sektorengrenzen schneiden sich, entsprechend der Fig. 3, bei der gesuchten Frequenz ν_0 und die Nullkante liegt deshalb nahe am Schnittpunkte der bekannten Sektorengrenze I/III mit der ν -Achse, falls die Aufspaltung $\Delta\nu_0$ klein ist. Das ist aber, analog wie bei den 2-atomigen Molekülen, der Fall**). Aus Fig. 4a erkennt man, dass die mit wachsendem Dampfdrucke zuerst erscheinenden Kanten 54, 64, 72 und 79 unbedingt bei wesentlich höhern Wellenzahlen als die Nullkante liegen. Aus dieser Tatsache und der Rotabschattierung der Banden folgt, dass die mittleren Abstände Te bis Cl im angeregten Zustand des Moleküls wesentlich grösser als im Grundzustand sind. Dann darf aber die für 2-atomige Moleküle gut erfüllte

*) Intensive Banden aus hohen Schwingungstermen des Grundzustandes sind unmöglich, da die Zahl der Moleküle in diesen Termen nach dem BOLTZMANN'schen Satze klein wird.

**) Setzt man als Maximalwerte $\omega_1'' - \omega_1' = 300$, $\omega_2'' - \omega_2' = 400$ und $\omega_3'' - \omega_3' = 100 \text{ cm}^{-1}$, so erhält man nach Gl. (7) als obere Grenze von $\Delta\nu_0$ $4,3 \text{ cm}^{-1}$.

Regel*) von MECKE²⁾ angewendet werden, die in diesem Falle aussagt, dass die Bindung im angeregten Zustande lockerer ist als im unangeregten, bzw. $\omega_1' < \omega_1''$, $\omega_2' < \omega_2''$ und $\omega_3' < \omega_3''$ ist. Nach Gl. (7) wird dann $\Delta\nu_0 > 0$, d. h. der Schnittpunkt der beiden Sektorenengrenzen ($\Delta\nu_0$, ν_0) liegt in Fig. 4a unterhalb der ν -Achse, so dass $\nu_0 < 17000 \text{ cm}^{-1}$ ist. Nimmt man als obere Grenze von $\Delta\nu_0$ den Wert $4,3 \text{ cm}^{-1}$, so wird nach Fig. 4a $\nu_0 > 16520 \text{ cm}^{-1}$. Die Lage der Nullkante ergibt sich damit zu $\nu_0 = 16760 \pm 240 \text{ cm}^{-1}$.

Damit steht in Übereinstimmung, dass, wie oben erwähnt, unterhalb $16667,1 \text{ cm}^{-1}$ die Grundfrequenz ω_1' nicht mehr beobachtet wird; denn die Nullkante ist im Absorptionsspektrum dadurch gekennzeichnet, dass sie die untere Grenze von Bandenfolgen mit den Wellenzahldifferenzen ω_i' darstellt.

§ 17. Die Grundfrequenzen. Es werden mit dem vorliegenden Zahlenmaterial zwei Schwingungsanalysen durchgeführt. Bei der einen wird als Nullkante die intensivere Kante 11 mit $\nu = 16667,1 \text{ cm}^{-1}$ und bei der andern die schwächere Kante 13 mit $\nu = 16786,3 \text{ cm}^{-1}$ genommen. In beiden Fällen lassen sich alle in dieser Arbeit gemessenen Kanten einordnen, d. h. mit 6 passenden Schwingungsquantenzahlen versehen. Weder in bezug auf Lage und Intensität der Banden noch in bezug auf ihre Isotopieaufspaltungen entsteht ein entscheidender Widerspruch zwischen den zwei Möglichkeiten. Übereinstimmend gelangen beide Analysen zu den folgenden Grundfrequenzen: $\omega_1' = 310 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_3' = 60 \text{ cm}^{-1}$ und $\omega_3'' = 125 \text{ cm}^{-1}$. Die Grundfrequenzen der Deformationsschwingungen ω_3' und ω_3'' sind in Fig. 4a eingezeichnet. Ihre Größenordnung ist die gleiche wie bei HgCl_2 , das nach BRAUNE und KNOKE¹⁷⁾ für ω_3'' den Wert 71 cm^{-1} hat. In der Grundfrequenz der antisymmetrischen Valenzschwingung ω_2' weichen die beiden Analysen voneinander ab. Die eine ergibt den Wert 430, die andere den Wert 382 cm^{-1} . Da die symmetrische und die antisymmetrische Valenzschwingung in der Moleküllachse erfolgen, ist für beide Schwingungen die gleiche Elastizitätskonstante k massgebend. Die beiden Grundfrequenzen ω_1 und ω_2 stehen deshalb in einer festen Beziehung zueinander. Sie lautet nach den Gl. (13) und (21):

$$\omega_2 = \omega_1 \sqrt{\frac{2m + M}{M}}. \quad (27)$$

*) Abweichungen von der MECKE'schen Regel ergeben sich nur, wenn die mittlern Abstände der Atome im angeregten und unangeregten Zustande nahezu identisch sind.

Diese bekannte Gleichung¹⁷⁾ ist für den Grundzustand der Moleküle CO₂ bis auf 4% und CS₂ bis auf 8% erfüllt. Sie soll deshalb auf den angeregten Zustand von TeCl₂ angewendet werden. Aus $\omega_1' = 310 \text{ cm}^{-1}$ folgt damit für ω_2' der Wert 386 cm⁻¹, welcher mit dem oben angegebenen Werte 382 cm⁻¹ der zweiten Analyse recht gut übereinstimmt*). Immerhin führt der andere Wert 430 cm⁻¹ nur auf eine Abweichung von 10%. Diese ist zu klein um 430 cm⁻¹ vollständig auszuschliessen. Mit der Angabe einer Kantenformel möge zugewartet werden, bis weiteres experimentelles Material vorliegt.

Allgemein ergibt sich, dass die Experimente am TeCl₂-Dampf das in den §§ 9—11 rechnerisch abgeleitete Verhalten der Isotopieaufspaltungen in Elektronenbandenspektren mehratomiger Moleküle bestätigen. In günstigen Fällen führen die Isotopieaufspaltungen zu einem Erfolg versprechenden Verfahren zur Schwingungsanalyse dieser komplizierten Spektren.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht zu danken Herrn Prof. Dr. A. HAGENBACH für die freundliche Überlassung der Institutsmittel, dem ALUMINIUMFONDS NEUHAUSEN für finanzielle Unterstützung und meinen Freunden P.-D. Dr. E. MIESCHER und Dr. K. WIELAND für wertvolle Ratschläge.

Basel, Physikal. Anstalt der Universität.

*) In Fig. 4a ist deshalb zur Einzeichnung der Sektorengrenze I/IV die Bande 13 als Nullbande angenommen worden.

Literatur-Verzeichnis.

- ¹⁾ Zwei kurze Notizen über einen Teil dieser Arbeit sind erschienen in Helv. Phys. Acta **8**, 487, 1935 und in Naturw. **24**, 14, 1936.
 - ²⁾ Siehe die zusammenfassenden Darstellungen:
D. DENNISON: Rev. Mod. Phys. **3**, 280, 1931.
W. WEIZEL, Bandenspektren in WIEN-HARMS Handb. d. Experimentalphysik, ferner die Artikel von E. TELLER und von R. MECKE in Handb. d. chem. Physik v. EUCKEN-WOLF **9**, II, 1934.
H. SPONER, Molekülspektren I und II, 1935/36.
 - ³⁾ J. CLEMENTS, Phys. Rev. **47**, 221, 1935.
 - ⁴⁾ M. GERNEZ, C. R. **74**, 1190, 1872.
 - ⁵⁾ s. H. KAYSER, Hdb. d. Spectroscopie **3**, 372, 1905.
 - ⁶⁾ W. FRIEDERICHS, Bonner Diss. 1905.
 - ⁷⁾ L. LARIONOW, Acta Physicochimica U. R. S. S. **2**, 67, **3**, 11, 1935.
 - ⁸⁾ M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. phys. Acta **7**, 298, 1934.
 - ⁹⁾ A. HAGENBACH, Z. S. f. Instrumentenkunde **28**, 369, 1908.
 - ¹⁰⁾ A. DAMIENS, C. R. **171**, 1141, 1920, **172**, 447, 1921.
 - ¹¹⁾ R. SHARMA, Bull. Acad. Sc. Allahabad **3**, 87, 1933.
 - ¹²⁾ M. YOST und J. HATCHER, J. Amer. Chem. Soc. **54**, 151, 1932.
 - ¹³⁾ LANDOLT-BÖRNSTEIN: J. MATTAUCH, III. Ergbd. 29, 1935.
 - ¹⁴⁾ J. FRANCK, H. SPONER und E. TELLER, Z. S. f. physikal. Chemie B **18**, 88, 1932.
 - ¹⁵⁾ G. HERZBERG und J. SPINKS, Proc. Roy. Soc. A, **147**, 434, 1934.
 - ¹⁶⁾ E. SALANT und J. ROSENTHAL, Phys. Rev. **42**, 812, 1932.
 - ¹⁷⁾ H. BRAUNE und S. KNOKE, Z.S. f. physikal. Chemie B **23**, 163, 1933.
 - ¹⁸⁾ W. GRETHE, Ann. d. Phys., 1936. Im Drucke. Für die Mitteilung der Ergebnisse bin ich den Herren Prof. Dr. W. KAST und W. GRETHE, Freiburg, zu Dank verpflichtet.
 - ¹⁹⁾ C. GOODEVEN und C. STEIN, Trans. Faraday Soc. **25**, 738, 1929.
H. UREY und H. JOHNSTON, Phys. Rev. **38**, 2131, 1931.
Z. KU, Phys. Rev. **44**, 376, 1933.
-