

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 11 (1938)  
**Heft:** IV  
  
**Artikel:** Elektronenbandenspektren der linearen Moleküle HgCl<sub>2</sub>, HgBr<sub>2</sub>, HgJ<sub>2</sub> und TeCl<sub>2</sub>  
**Autor:** Wehrli, M.  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-110857>

### **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>**

# Elektronenbandenspektren der linearen Moleküle $\text{HgCl}_2$ , $\text{HgBr}_2$ , $\text{HgJ}_2$ und $\text{TeCl}_2$ <sup>1)</sup>

von M. Wehrli.

(8. III. 38.)

*Inhalt.* Es werden die Bandensysteme von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ -Dampf, von denen die beiden ersten im Schumanngebiete liegen, mit einem 1 m Vakuumgitter in Absorption untersucht. Dabei erscheinen die Energiestufen der Deformationsschwingungen getrennt, wodurch die Analyse der Schwingungsstruktur ermöglicht wird. Der einfache Aufbau der Systeme führt auf die Werte der Elektronenterme und der je 6 Grundfrequenzen der Moleküle (siehe die Zusammenstellung in Tabelle 4). Damit wird die Zuordnung der Spektren zu den 3-atomigen Molekülen bestätigt. Die Deutung der Beobachtungen ergibt folgende Aussagen: Bei der Absorption bleiben die Moleküle linear symmetrisch; darauf zerfallen sie infolge Prädissoziation. Die von der Theorie geforderte Auswahlregel, die verlangt, dass die Quantenzahlen der Deformationsschwingung nur um gerade Zahlen springen dürfen, wird experimentell bestätigt. Der Elektronenübergang der drei analogen Bandensysteme ist erlaubt. Daraus folgt, dass die Elektroneneigenfunktion bei der Absorption ihre Symmetrie relativ zum Symmetriezentrum ändert.

Im Gegensatz dazu gehört das Bandensystem des  $\text{TeCl}_2$  zu einem verbotenen Elektronenübergang, bei dem die Symmetrie der Elektroneneigenfunktion erhalten bleibt. Dieses ergibt sich aus der Tatsache, dass die Intensitätsverteilung im System des  $\text{TeCl}_2$  grundsätzlich von derjenigen der Quecksilberhalogenide abweicht. In bezug auf die beiden Valenzschwingungen erscheinen entsprechende Banden im einen Falle intensiv, im andern schwach; d. h. die erlaubten Übergänge der Quecksilberhalogenide sind bei  $\text{TeCl}_2$  verboten und umgekehrt.

§ 1. Über die diskreten Elektronenbandenspektren linearer, dreiatomiger Moleküle ist noch wenig bekannt, obschon man bei diesen einfachsten, mehratomigen Molekülen in günstigen Fällen einfache Verhältnisse erwarten kann. Eine vollständige Schwingungsanalyse eines solchen Spektrums scheint noch zu fehlen. WIELAND<sup>2)</sup> hat bei Absorptionsuntersuchungen der Dämpfe von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  diskrete Bandensysteme beobachtet, die er den dreiatomigen Molekülen zuordnet. Denn sie verhalten sich bei Druck- und Temperaturänderungen analog wie gleichzeitig auftretende, kontinuierliche Spektren, von denen er beweisen kann,

<sup>1)</sup> Kurze Notizen über Teile dieser Arbeit sind erschienen in *Helv. Phys. Acta* **10**, 163, 258, 1937 und in *Naturwissenschaften* **25**, 734, 1937.

<sup>2)</sup> K. WIELAND, *Z. S. f. Phys.* **76**, 801, **77**, 157, 1932.

dass sie zu den dreiatomigen Molekülen gehören. OESER<sup>1)</sup> findet bei einzelnen dreiatomigen Cd- und Zn-Halogeniden, die chemisch den Quecksilberhalogeniden sehr ähnlich sind, ebenfalls diskontinuierliche Spektren. Er nimmt jedoch an, dass diese von zweiatomigen Molekülen oder von Verunreinigungen herrühren. Es scheint deshalb von Interesse die Bandensysteme von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ -Dampf mit einer derartigen Verfeinerung zu untersuchen, dass eine gründliche Schwingungsanalyse ermöglicht wird. Falls die Träger die dreiatomigen Moleküle sind, so ist ein Erfolg nur dann zu erwarten, wenn es gelingt, die kleinen Energiestufen der Deformationsschwingungen<sup>2)</sup> einwandfrei aufzulösen.

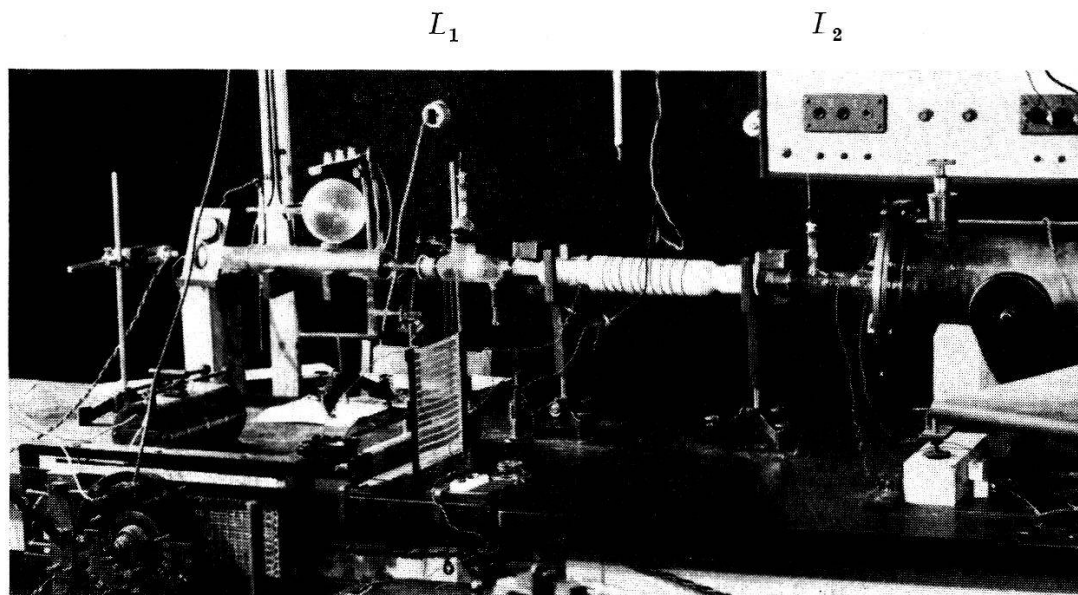


Fig. 1.  
Versuchsanordnung.

§ 2. *Die Versuchsmethodik.* Die diskreten Bandenspektren der Dämpfe von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  liegen im Schumanngebiete. Bei der ganzen Untersuchung wird deshalb ein 1m-Vakuumgitterspektrograph verwendet, der in der Physikalischen Anstalt Basel hergestellt worden ist. Das Konkavgitter stammt von R. W. WOOD. Es ergibt in I. Ordnung eine Dispersion von 8,32 ÅE./mm. In der Fig. 1 ist die Versuchsanordnung für die *Absorptionsexperimente* abgebildet: Links die Wasserstofflampe nach BAY und STEINER, in der Mitte der elektrische Ofen aus Porzellan und rechts der

<sup>1)</sup> E. OESER, Z. S. f. Phys. **95**, 699, 1935.

<sup>2)</sup> Die linearen, symmetrischen, dreiatomigen Moleküle weisen 3 Normal-schwingungen auf, die symmetrische Valenzschwingung ( $\circ \rightarrow \circ \leftarrow \circ$ ), die anti-symmetrische Valenzschwingung ( $\circ \rightarrow \leftarrow \circ \rightarrow \circ$ ) und die Deformationsschwingung ( $\varphi \uparrow \varphi$ ). Die Energiestufen der letzteren sind stets die kleinsten. Im vorliegenden Falle erwartet man etwa  $50 \text{ cm}^{-1}$ .

Vakuumspektrograph<sup>1)</sup>. Als Absorptionsrohre werden die üblichen bei Rotglut entgasten und evakuierten Quarzrohre mit dünnen, eingezogenen Fenstern verwendet. In einem Ansatz befindet sich die Substanz, deren Temperatur  $t_s$  mit einem Thermoelement gemessen wird. Da die optisch durchlässige Öffnung der Rohre nur 3–4 mm Durchmesser hat, muss, um volle Ausleuchtung des Spektrographen zu erreichen, mit der Flusspatlinse  $L_1$  im Absorptionsrohr ein Bild der Wasserstofflampe erzeugt werden. Dieses Bild wird mit der Linse  $L_2$  auf den Spalt des Spektrographen abgebildet.  $L_1$  und  $L_2$  können zur Erleichterung der Justierung unter Vakuum mittels Fettschliffe hin und her und auf und ab bewegt werden. Die Expositionszeit dauert bei Verwendung von HILGER Schumannplatten etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde.

Zuerst wird das Gitter auf den Bereich 1300 bis 2600 ÅE eingestellt und mit dem  $\text{H}_2$ -Spektrum von LYMAN<sup>2)</sup> sowie den Funkenlinien von *Cd* und *Al* geeicht. Es zeigt sich, dass die Dispersion bei einer Genauigkeit von  $\pm 0,2$  ÅE innerhalb 200 ÅE als konstant angenommen werden kann. Das Bandensystem von  $\text{HgCl}_2$  liegt zwischen 1670 und 1730 ÅE. Es fällt, wie aus Fig. 2 ersichtlich, teilweise ins Gebiet der  $\text{H}_2$ -Linien. Diese erscheinen auf den Absorptionsspektren bei kleinen Dampfdrücken ganz automatisch, und sie werden deshalb als Bezugslinien benützt. Bei  $\text{HgBr}_2$ , dessen System von 1813 bis 1861 ÅE reicht, gelangt neben dem  $\text{H}_2$ -Emissionsspektrum der Wasserstofflampe als Bezugsspektrum noch das  $\text{O}_2$ -Absorptionsspektrum zur Anwendung. Letzteres wird durch eine Exposition vor dem Auspumpen des Spektrographen erhalten, d. h. mit Luft bei Atmosphärendruck. Bei der vorliegenden Schichtlänge von etwa  $2\frac{1}{2}$  m erscheinen die  $\text{O}_2$ -Linien in der Gegend von 1919 bis 1946 ÅE, die von CURRY und HERZBERG<sup>3)</sup> recht genau ausgemessen sind, sehr deutlich, so dass sie sich als Bezugslinien gut eignen. Das  $\text{HgBr}_2$ -Spektrum wird nach dem Auspumpen ohne Plattenverschiebung aufgenommen, da die Luft unterhalb 1880 ÅE vollkommen absorbiert und deshalb die Platte an der Stelle der  $\text{HgBr}_2$ -Banden noch unbelichtet ist. Das

<sup>1)</sup> Eine Beschreibung des Spektrographen soll an anderer Stelle veröffentlicht werden. Die Herren Dr. H. W. B. SKINNER (Bristol) und Prof. G. HERZBERG (Saskatoon) haben uns in freundlicher Weise Detailzeichnungen bzw. Photographien ihrer Vakuumspektrographen zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen hiemit den besten Dank ausspreche. Im weitem danke ich meinem Freunde Dr. K. WIELAND und unserm Mechaniker W. LOTZ für tatkräftige Mitarbeit bei der Konstruktion.

<sup>2)</sup> TH. LYMAN, *Astrophys. Journal* **23**, 181, 1906. — E. WITMER, *Phys. Rev.* **28**, 1226, 1926. — G. DIEKE and J. HOPFIELD, *Phys. Rev.* **30**, 400, 1927.

<sup>3)</sup> J. CURRY und G. HERZBERG, *Ann. d. Phys.* **19**, 800, 1934.



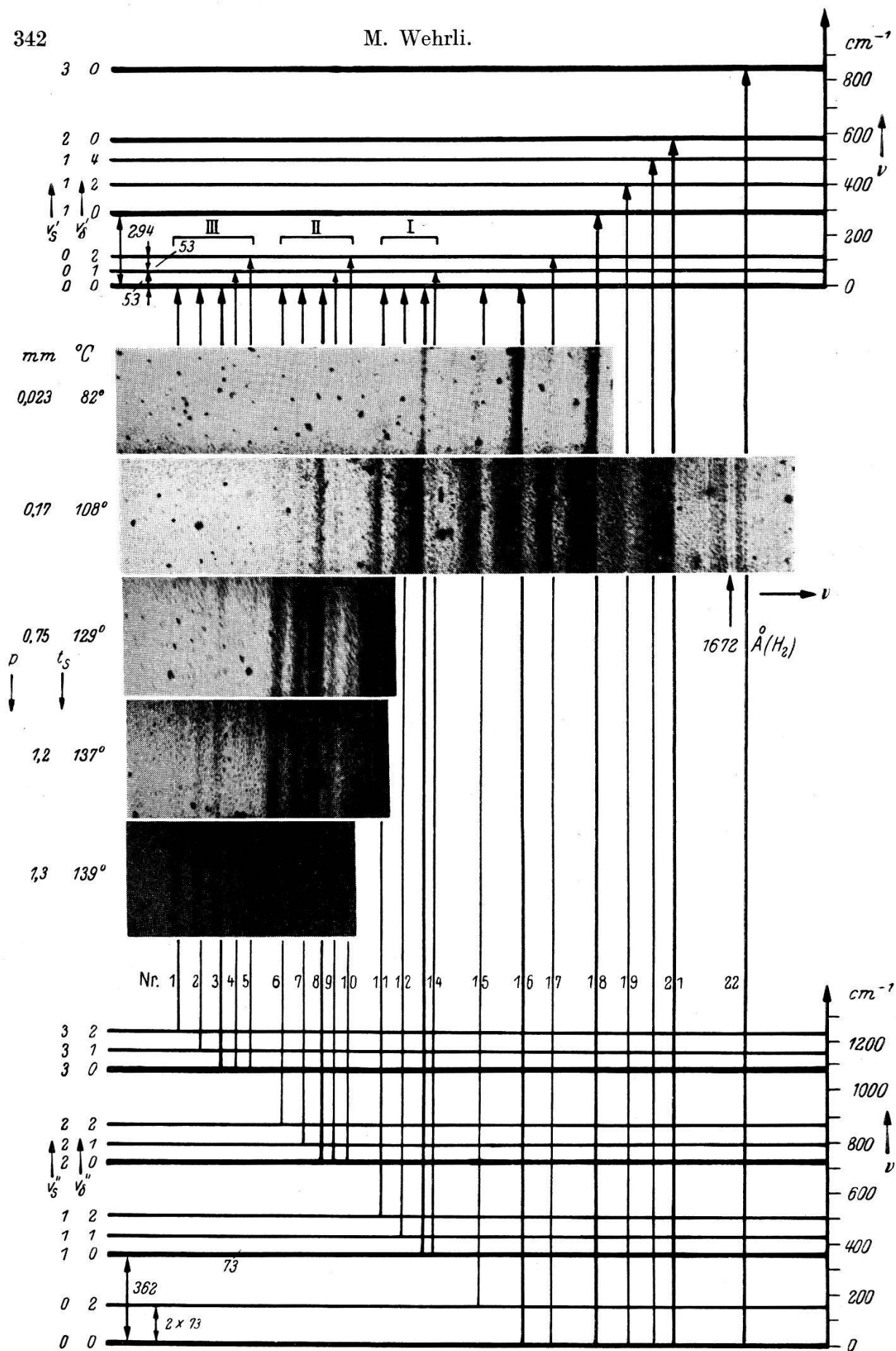


Fig. 2.

Bandensystem von  $\text{HgCl}_2$  im Schumanngebiet und zugehöriges Termschema.

$v_s', v_s''$  Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.

$v_\delta', v_\delta''$  Quantenzahlen der Deformationsschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.

Die Quantenzahlen der antisymmetrischen Valenzschwingung sind weggelassen, da sie stets den Wert Null haben.

$\nu$  Wellenzahl,  $p$ ,  $t_s$  Druck, Temperatur der Substanz.

System von  $\text{HgJ}_2$  befindet sich zwischen 2066 und 2108 ÅE. Es kann ohne Vakuum untersucht werden. Als Bezugslinien dienen die  $\text{O}_2$ -Linien und die Funkenlinien von Cd.

Für die *Emissionsversuche* wird ein Geisslerrohr aus Pyrex mit Aussenelektroden und Hochfrequenzerregung benützt. Mit einem Übergangsstück Quarz-Pyrex ist daran ein dünnes Quarzfenster, durchlässig bis 1580 ÅE, angeschmolzen. Dieses Fenster taucht so tief in die Entladung ein, dass es infolge Erwärmung nie mit Substanz beschlagen werden kann. Die Heizung des Geisslerrohres und der Substanz geschieht mit einem kurzen Gasofen.

### Resultate über die Quecksilberhalogenide.

§ 3. *Experimentelle Ergebnisse:  $\text{HgCl}_2$ .* In Absorption kann das Bandensystem mit einer Schichtlänge von 4,22 cm bei einem Drucke<sup>1)</sup> oberhalb 0,004 mm Hg nachgewiesen werden. Die Figur 2 zeigt einige Absorptionsaufnahmen mit wachsendem Drucke und steigender Temperatur. Man erkennt, dass die Banden im allgemeinen rot abschattiert sind. Bei kleinen Drucken erscheinen die Kanten scharf; mit Zunahme des Druckes und der Temperatur werden sie unscharf.

*$\text{HgBr}_2$ :* Die Kanten sind merklich diffuser als bei  $\text{HgCl}_2$ , und das Bandensystem wird mit einer Schichtlänge von 5,2 cm erst bei Drucken oberhalb 0,1 mm festgestellt, d. h. bei einer Dichte, die etwa 30mal grösser ist als für  $\text{HgCl}_2$ . Einige Banden (in Tab. 2 die Nr. 17 und 18) sehen schmal aus wie Linien. Im übrigen ist der Aufbau des Bandensystems sehr ähnlich demjenigen von  $\text{HgCl}_2$ .

*$\text{HgJ}_2$ :* Das entsprechende Bandensystem tritt mit einer Schichtlänge von 4,4 cm oberhalb 0,1 mm Druck auf. Seine Kanten sind noch wesentlich diffuser als bei  $\text{HgBr}_2$ , so dass die Rotabschattierung nicht sicher nachgewiesen werden kann. Die einfache Stufe der Deformationsschwingung des angeregten Zustandes ist nicht mehr aufgelöst. Selbst die Ermittlung der doppelten Stufe<sup>2)</sup> von  $36\text{ cm}^{-1}$  erfordert eine systematische, von einander unabhängige Variation des Dampfdruckes und der Temperatur des Absorptionsrohres. Zu diesem Zwecke wird der Ansatz mit der Substanz von einem zweiten, kleinen elektrischen Ofen umgeben.

<sup>1)</sup> Die Sättigungsdrucke sind den Tabellen von LANDOLT-BÖRNSTEIN, Eg. II, 1297 entnommen.

<sup>2)</sup> Die in § 5 besprochene Auswahlregel (5) lässt diese Stufe deutlich hervortreten.

**Tabelle 1.**  
Kanten von  $\text{HgCl}_2$ .

Nr.	Wellen- länge ÅE	Wellen- zahl cm <sup>-1</sup>	Intensität geschätzt	Quantenzahlen			ber.-beob. cm <sup>-1</sup>	
				$v'_s$ $v''_s$	$v'_\delta$ $v''_\delta$	$v'_{as}$ $v''_{as}$		
1	1730,7	57780	0	000 320	200 500		4	2
2	1728,4	57857	1	000 310	100 400		0	2
3	1726,3	57926	2	000 300			4	
4	1724,9	57974	00 *	010 300			9	
5	1723,2	58030	0 d	020 300			6	
6	1719,9	58144	1 d	000 220	200 400		2	0
7	1717,5	58224	2 d	000 210	100 300		-5	-3
8	1715,4	58295	5	000 200			-3	
9	1713,8	58350	1	010 200			-5	
10	1712,1	58407	1	020 200			-9	
11	1709,3	58503	5	000 120	200 300		5	3
12	1707,0	58582	4 d	000 110	100 200		-1	1
13	1704,7	58661	8	000 100			-7	
14	1703,4	58706	1 *	010 100			1	
15	1698,7	58868	8	000 020	200 200		2	0
16	<b>1694,5</b>	<b>59014</b>	10	000 000			2	
17	1691,2	59130	6	020 000			-8	
18	1686,2	59305	9	100 000			2	
19	1683,2	59414	2 d	120 000	400 200		-1	6
20	1680,1	59520	2 d	140 000	200 010		-1	-1
21	1678,1	59591	7	200 000			1	
22	1670,5	59862	2 **	300 000			9	

\* Nur an einer Aufnahme gemessen. \*\* fällt auf  $\text{H}_2$ -Linien. d = diffus.

**Tabelle 2.**  
Kanten von HgBr<sub>2</sub>.

Nr.	Wellen- länge ÅE	Wellen- zahl cm <sup>-1</sup>	Intensität geschätzt	Quantenzahlen $v'_s v'_\delta v'_{as}$ $v''_s v''_\delta v''_{as}$	ber.-beob. cm <sup>-1</sup>
1	1861,8	53711	0	000 310	2
2	1859,8	53769	00 *	000 300	- 3
3	1856,5	53865	1	000 040 220 300	6 1
4	1855,1	53905	2	100 310	- 2
5	1854,0	53937	2	200 400	0
6	1852,8	53972	3	000 200	5
7	1851,5	54010	2	010 200	- 8
8	1848,8	54089	5	000 120	- 1
9	1846,4	54159	4	100 200	8
10	1845,3	54192	7	000 100	2
11	1843,8	54236	6	020 100	8
12	1841,1	54315	7	000 020	- 4
13	1837,7	54416	9	000 000	1
14	1836,0	54466	7 d	020 000	1
15	1831,4	54603	10	100 000	4
16	1830,5	54630	6 d	130 110	- 1
17	1828,8	54681	5 l	200 020	6
18	1827,7	54714	3 * l	210 020	- 2
19	1825,1	54792	6	200 000	1
20	1823,6	54837	5	220 000	6
21	1820,4	54933	2	400 100	- 3
22	1818,9	54978	4	300 000	- 3
23	1818,0	55005	2	330 010	- 8
24	1813,2	55151	0	400 000	2

\* Nur an einer Aufnahme gemessen. d = diffus. l = linienhaft.

**Tabelle 3.**  
Kanten von  $\text{HgJ}_2$ .

Nr.	Wellen- länge ÅE	Wellen- zahl $\text{cm}^{-1}$	Intensität geschätzt	Quantenzahlen			ber.-beob. $\text{cm}^{-1}$
				$v'_s$ $v''_s$	$v'_\delta$ $v''_\delta$	$v'_{as}$ $v''_{as}$	
1	2108,4	47414	00	000 300			- 1
2	2103,3	47529	0	000 210			- 4
3	2101,4	47572	0	000 200			- 1
4	2099,5	47615	0	020 200			- 8
5	2097,0	47672	00	000 110	200 300		9 - 5
6	2094,3	47733	2	000 100			- 6
7	2091,7	47793	1	000 020			- 2
8	<b>2087,8</b>	<b>47882</b>	5	000 000			1
9	2086,1	47921	5 <i>b</i>	020 000			- 2
10	2082,4	48006	4	100 000			3
11	2080,7	48045	4 <i>b</i>	120 000			0
12	2076,9	48133	3	200 000			2
13	2075,7	48161	2 <i>b</i>	300 020			8
14	2073,0	48224	1	300 010			- 9
15	2071,2	48266	1	300 000			- 5
16	2066,4	48378	00	400 000			9

*b* = meistens  $60 \text{ cm}^{-1}$  breite Bande.

In den Tabellen 1, 2 und 3 sind die Messdaten zusammengestellt, meistens Mittelwerte aus 2 bis 4 Aufnahmen. Es wurde stets die kurzwellige Grenze der Banden gemessen. Die Genauigkeit ist bei  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  etwa  $\pm 9 \text{ cm}^{-1}$ . Bei  $\text{HgJ}_2$  können die Aufnahmen infolge der Unschärfe nur mit 2-facher Vergrößerung ausgemessen werden, so dass hier die Genauigkeit lediglich  $\pm 15 \text{ cm}^{-1}$  beträgt.

Als Ursache der Unschärfe aller drei Bandensysteme kommt hauptsächlich Prädissoziation des angeregten Zustandes in Frage.

Auf beiden Seiten der Systeme liegen, wie WIELAND (l. c.) beobachtet hat, im Abstände 0,5 bis 1 Volt Kontinua<sup>1)</sup>, in deren zugehörige Abstossungsflächen die Prädissoziation erfolgen kann. Es wurde vergeblich versucht, die diskreten Bandensysteme auch in *Emission* zu erhalten, eine Tatsache, die ebenfalls bei Prädissoziation verständlich ist.

§ 4. *Auswertung und Deutung der Messungen an  $\text{HgCl}_2$ .* Dass es sich beim Bandensystem des  $\text{HgCl}_2$ -Dampfes um ein Spektrum des dreiatomigen Moleküles handelt, wird durch folgende Tatsache sehr wahrscheinlich gemacht: Die Grundfrequenz der symmetrischen Valenzschwingung des Moleküles  $\text{HgCl}_2$  im unangeregten Zustande  $\omega_s''$  ist aus Ramanspektren annähernd bekannt. Sie beträgt, abgesehen von der Anharmonizität,  $355 \text{ cm}^{-1}$ , wie BRAUNE und ENGELBRECHT<sup>2)</sup> gezeigt haben. Nach Fig. 2 oder Tabelle 1 treten im langwelligen Teil des Bandensystems von  $\text{HgCl}_2$ -Dampf als Wellenzahldifferenzen Werte auf, die nahe an  $355 \text{ cm}^{-1}$  herankommen. Zum Beispiel ergibt sich als Differenz Nr. 16—13  $353 \text{ cm}^{-1}$ , Nr. 13—8  $366 \text{ cm}^{-1}$  und Nr. 8—3  $369 \text{ cm}^{-1}$ . Diese Übereinstimmung spricht für das Molekül  $\text{HgCl}_2$  als Träger des Bandensystems.

Dann müssen sich die Kanten in die allgemeine Kantenformel für 3-atomige Moleküle einordnen lassen:

$$\nu = \nu_e + \omega_s' (v_s' + \frac{1}{2}) - \omega_s x_s' (v_s' + \frac{1}{2})^2 + \omega_\delta' (v_\delta' + \frac{1}{2}) + \omega_{as}' (v_{as}' + \frac{1}{2}) - [\omega_s'' (v_s'' + \frac{1}{2}) - \omega_s x_s'' (v_s'' + \frac{1}{2})^2 + \omega_\delta'' (v_\delta'' + \frac{1}{2}) + \omega_{as}'' (v_{as}'' + \frac{1}{2})]. \quad (1)$$

Es bedeuten:

$\nu$  beob. Frequenz,  $\nu_e$  Elektronentermdifferenz.

$\omega_s'$ ,  $\nu_s'$ ,  $\omega_s''$ ,  $\nu_s''$  Grundfrequenzen und Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.

$\omega_\delta'$ ,  $\nu_\delta'$ ,  $\omega_\delta''$ ,  $\nu_\delta''$  das gleiche für die Deformationsschwingungen.

$\omega_{as}'$ ,  $\nu_{as}'$ ,  $\omega_{as}''$ ,  $\nu_{as}''$  das gleiche für die antisymmetrischen Valenzschwingungen.

$\omega_s x_s'$ ,  $\omega_s x_s''$  die Anharmonizitäten der symmetrischen Valenzschwingungen<sup>3)</sup>.

Tatsächlich erfüllen alle beobachteten Kanten die Gleichung:

$$\nu = 59059 + 297 (v_s' + \frac{1}{2}) - 3 (v_s' + \frac{1}{2})^2 + 53 (v_\delta' + \frac{1}{2}) - [362 (v_s'' + \frac{1}{2}) + 73 (v_\delta'' + \frac{1}{2})]. \quad (2)$$

Die Tabelle 1 enthält die verwendeten Quantenzahlen. Die Grundfrequenzen  $\omega_{as}$  werden zur Deutung der Messdaten nicht

<sup>1)</sup> Die Kontinua *a*, *b* und *c* nach WIELAND werden bestätigt. Lediglich das Kontinuum *a* von  $\text{HgCl}_2$  wird bei 2050 statt bei 1850 ÅE gefunden.

<sup>2)</sup> H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Z. S. f. physikal. Chemie B **19**, 303, 1932.

<sup>3)</sup> Die übrigen Anharmonizitäten sind weggelassen, da sie mit den vorliegenden, experimentellen Daten nicht ermittelt werden können.



benötigt, so dass alle  $v_{as} = 0$  sind. Die letzte Kolonne zeigt die Differenzen der nach Gleichung (2) berechneten und der beobachteten Wellenzahlen, als Maximum  $9 \text{ cm}^{-1}$ , ein Wert, der etwa der Versuchsgenauigkeit entspricht. Man erkennt, dass eine grössere Zahl von Kanten auf zwei Arten in die Beziehung (2) eingeordnet werden kann. Diese Koinzidenzen beruhen auf der nahen Übereinstimmung der Termstufendifferenz der symmetrischen Valenzschwingungen<sup>1)</sup> von  $71 \text{ cm}^{-1}$  mit  $\omega_s''$  von  $73 \text{ cm}^{-1}$ , eine zufällige Tatsache, die z. B. beim analogen Spektrum von  $\text{HgBr}_2$  fehlt. Die Fig. 2 enthält das Termschema nach Gleichung (2), wobei nur die vordere Reihe der Quantenzahlen der Tabelle 1 berücksichtigt wurde. Man erkennt daraus, dass jeweils bei den stärksten Banden, deren Quantenzahlen in Tabelle 1 fett gedruckt sind, nur eine der beiden symmetrischen Valenzschwingungen angeregt ist. Die intensivste Bande des ganzen Systems Nr. 16 entspricht der Nullbande. Auf beiden Seiten dieser starken Banden treten mit steigendem Drucke schwächere auf, bei denen auch die Deformationsschwingungen angeregt sind; siehe in Fig. 2 die Gruppen I, II und III. Dieses durchsichtige Verhalten, das eine leichte Zuordnung der Quantenzahlen zu den Kanten ermöglicht, entspricht gerade den theoretischen Forderungen, die HERZBERG und TELLER<sup>2)</sup> für einen erlaubten Elektronensprung angeben. Dabei wird noch vorausgesetzt, dass die Symmetrie der Gleichgewichtslage beim Übergange in den angeregten Zustand erhalten bleibt. Da es sich um ein Absorptionsspektrum handelt, entspricht der unangeregte Zustand dem Grundzustand des Moleküls. Er ist nach den Elektronenbeugungsversuchen von BRAUNE, KNOKE, GREGG, HAMPSON, JENKINS und JONES<sup>3)</sup> bei den drei Molekülen  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  linear symmetrisch und zeigt dementsprechend nach BRAUNE und LINKE<sup>4)</sup> auch kein Dipolmoment. Da sich die Symmetrie bei der Absorption nicht ändert, muss auch der angeregte Zustand linear symmetrisch sein. Die Linearität von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ , welche 16 Valenzelektronen haben, entspricht im übrigen einer empirischen Gesetzmässigkeit, die von PENNEY und SUTHERLAND<sup>5)</sup> angegeben wird. Diese sagt aus, dass Moleküle mit 16 Valenzelektronen wie  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CS}_2$ ,  $\text{ClCN}$ ,  $\text{NNO}$  usw. linear sind.

1)  $\omega_s'' - \omega_s' + 2\omega_s x_s' = 362 - 297 + 6 = 71$ . S. Tabelle 4.

2) G. HERZBERG und E. TELLER, Z. S. physikal. Chemie B **21**, 410, 1933.

3) H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. S. physikal. Chemie B **23**, 163, 1933.  
A. GREGG, G. HAMPSON, G. JENKINS, P. JONES, Trans. Farad. Soc. **33**, 852, 1937.

4) H. BRAUNE und R. LINKE, Z. S. f. physikal. Chemie, B **31**, 12, 1936.

5) W. PENNEY und G. SUTHERLAND, Proc. Roy. Soc. A **156**, 654, 1936.  
S. auch: R. MULLIKEN, Journ. Chem. Physics **3**, 720, 1935.

Durch Koeffizientenvergleich der Gleichungen (1) und (2) erhält man sofort die 4 Grundfrequenzen:  $\omega_s' = 297 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_s' = 53 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_s'' = 362 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_s'' = 73 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die Anharmonizität  $\omega_s x_s' = 3 \text{ cm}^{-1}$ . Wie erwartet, stimmt das  $\omega_s''$  von  $362 \text{ cm}^{-1}$  nahezu mit der Ramanfrequenz  $355 \text{ cm}^{-1}$  überein, wodurch bestätigt wird, dass der untere Elektronenzustand mit dem Grundzustand identisch ist. Es möge erwähnt werden, dass zur Aufstellung der Kantenformel (2) die Kenntnis der Ramanfrequenz nicht notwendig ist. Für die noch unbekannten Größen  $\nu_e$ ,  $\omega_{as}'$  und  $\omega_{as}''$  liefern die Beziehungen (1) und (2) unter Berücksichtigung von  $\nu_{as} = 0$  lediglich die Gleichung:

$$\nu_e + (\omega_{as}' - \omega_{as}'') \frac{1}{2} = 59059. \quad (3)$$

Man kommt aber weiter, wenn man die linear symmetrische Form des Moleküls in Betracht zieht und die Gültigkeit des Valenzkraftmodells voraussetzt. Dann besteht zwischen  $\omega_{as}$  und  $\omega_s$  der Zusammenhang<sup>1)</sup>:

$$\omega_{as} = \omega_s \sqrt{\frac{2m+M}{M}} = 1,16 \cdot \omega_s \quad (4)$$

$m$  bedeutet dabei die Masse des Halogens und  $M$  die Masse des Quecksilberatoms. Die Formeln (4) und (3) ergeben aus den bekannten  $\omega_s$  die beiden Grundfrequenzen  $\omega_{as}' = 346 \text{ cm}^{-1}$  und  $\omega_{as}'' = 421 \text{ cm}^{-1}$ , sowie die Elektronentermdifferenz  $\nu_e = 59097 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ist die vollständige Schwingungsanalyse des Bandensystems von  $\text{HgCl}_2$  durchgeführt.

#### § 5. Auswahlregel für die nicht totalsymmetrischen Schwingungen.

HERZBERG und TELLER (l. c.) haben gezeigt, dass für die nicht totalsymmetrischen Schwingungen spezielle Auswahlregeln gelten, die ein bemerkenswertes Hilfsmittel zur Deutung der Elektronenbandenspektren mehratomiger Moleküle darstellen. Es soll deshalb das experimentelle Material zur Prüfung dieser Auswahlregeln verwendet werden. Gleichzeitig ergibt sich damit eine weitere Kontrolle der Richtigkeit der Schwingungsanalysen. Für den vorliegenden Fall des erlaubten Elektronenüberganges ohne Änderung der Symmetrie der Gleichgewichtslage gilt in erster Näherung die Auswahlregel:

$$v' - v'' = \pm 2n \quad n \text{ ganze Zahl} \quad (5)$$

d. h. die Quantenzahlen nicht totalsymmetrischer Schwingungen  $v$  dürfen nur um gerade Zahlen springen, wenn in beiden Elektronen-

<sup>1)</sup> S. die Arbeit von PENNEY und SUTHERLAND (l. c.).

zuständen nur eine nicht totalsymmetrische Schwingung angeregt ist. In bezug auf die nicht totalsymmetrischen Schwingungen entspricht nämlich der Elektronenübergang des mehratomigen Moleküls einem Energiesprunge eines zweiatomigen Moleküls, bei dem sich wohl die Grundfrequenz  $\omega$ , aber nicht der Abstand der Gleichgewichtslage ändert. Man sieht das für die Deformationsschwingung eines linearen Moleküles besonders leicht ein. Während Gleichung (5) bei den zweiatomigen Molekülen nur in speziellen Fällen<sup>1)</sup> bemerkbar wird, gilt sie in erster Näherung für die nicht totalsymmetrischen Schwingungen aller mehratomigen Moleküle.

Bei  $\text{HgCl}_2$  kann die Gültigkeit von Gleichung (5) für die Deformationsschwingung leicht festgestellt werden. Man erkennt z. B. aus Fig. 2 oder Tabelle 1, dass vom unangeregten Zustande 000 aus die Quantenzahl  $v_\delta$  nur die Sprünge  $0 \rightarrow 2$  und  $0 \rightarrow 4$  aufweist.  $0 \rightarrow 1$  und  $0 \rightarrow 3$  werden entsprechend der Auswahlregel (5) nicht beobachtet. Ebenso fehlt  $\begin{smallmatrix} 000 \\ 010 \end{smallmatrix}$ , während  $\begin{smallmatrix} 000 \\ 020 \end{smallmatrix}$  vorhanden ist. Allgemein äussert sich Gleichung (5) dadurch, dass bei den Bandenfolgen einer nicht totalsymmetrischen Schwingung jede zweite Bande ausfällt oder wenigstens schwächer auftritt.

Die antisymmetrische Valenzschwingung, die ebenfalls nicht totalsymmetrisch ist, wird empirisch bei keinem der Moleküle  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  oder  $\text{HgJ}_2$  festgestellt. Man kann das verstehen. Infolge der Beziehung (4) ist die Grundfrequenz  $\omega_{as}$  die grösste der 3 Normalschwingungen und die zugehörige Bandenfolge wird deshalb sehr weit. In den Folgen  $\begin{smallmatrix} 000 \\ 00 v_{as}'' \end{smallmatrix}$  oder  $\begin{smallmatrix} 00 v_{as}' \\ 000 \end{smallmatrix}$  liegt schon die vierte Bande  $\begin{smallmatrix} 000 \\ 004 \end{smallmatrix}$  bzw.  $\begin{smallmatrix} 004 \\ 000 \end{smallmatrix}$  bei allen drei Molekülen ausserhalb des Bereiches beobachteter Banden. Wegen der Gültigkeit der Auswahlregel (5) fällt jede zweite Bande aus, so dass überhaupt nur die Banden  $\begin{smallmatrix} 000 \\ 002 \end{smallmatrix}$  und  $\begin{smallmatrix} 002 \\ 000 \end{smallmatrix}$  gefunden werden könnten. Da selbst diese nur schwach auftreten, im Vergleich zu den Banden der symmetrischen Valenzschwingungen, ist es verständlich, dass sie der sichern Feststellung entgehen. Es mag hier erwähnt werden, dass die Gültigkeit der Auswahlregel (5) auch für die Deformationsschwingungen von  $\text{HgBr}_2$  deutlich nachgewiesen werden kann.

§ 6. Die Schwingungsanalyse von  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  lässt sich ganz entsprechend durchführen wie bei  $\text{HgCl}_2$ . Man erhält für  $\text{HgBr}_2$  die empirische Kantenformel:

$$\begin{aligned} \nu = & 54448 + 194 (v_s' + \tfrac{1}{2}) - 2 (v_s' + \tfrac{1}{2})^2 + 25 (v_\delta' + \tfrac{1}{2}) \\ & - [229 (v_s'' + \tfrac{1}{2}) - 3 (v_s'' + \tfrac{1}{2})^2 + 53 (v_\delta'' + \tfrac{1}{2})]. \end{aligned} \quad (6)$$

<sup>1)</sup> M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **7**, 617, 676, 1934 und **9**, 587, 1936.

Die Quantenzahlen sowie die Differenzen zwischen Rechnung und Beobachtung sind in Tabelle 2 angegeben. Die grösste Abweichung beträgt  $8 \text{ cm}^{-1}$ . Vergleicht man Tabelle 1 mit 2, so erkennt man ganz allgemein, dass sich die beiden Bandensysteme von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgBr}_2$  sehr ähnlich verhalten<sup>1)</sup>. Auch bei  $\text{HgBr}_2$  kommt man zum Schlusse, dass es sich um einen erlaubten Elektronensprung ohne Änderung der Symmetrie der Gleichgewichtslage handelt.

Die Kanten von  $\text{HgJ}_2$  lassen sich einordnen in die Formel:

$$\nu = 47912 + 126 (v_s' + \tfrac{1}{2}) + 18 (v_\delta' + \tfrac{1}{2}) - [156 (v_s'' + \tfrac{1}{2}) + 46 (v_\delta'' + \tfrac{1}{2})]. \quad (7)$$

Tabelle 3 enthält die Quantenzahlen. Aus ihrer letzten Kolonne erkennt man, dass Gleichung (7) mit den Beobachtungen gut übereinstimmt. Die Interpretation ist jedoch wesentlich weniger sicher als bei  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ , da bei der Aufstellung der Beziehung (7) eine weitgehende Analogie des Bandensystems von  $\text{HgJ}_2$  mit demjenigen von  $\text{HgCl}_2$  oder  $\text{HgBr}_2$  vorausgesetzt wurde. Die Auswertung der Kantenformeln (6) und (7) wird im übrigen wie bei  $\text{HgCl}_2$  ausgeführt.

Tabelle 4.

*Ergebnisse der Schwingungsanalyse*  
in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ )

Molekül	Elektronen- term $v_e$	Grundfrequenzen (in Klammer Anharmonizität)			Nullbande $\nu_{00}$
		$\omega_s (\omega_s x_s)$	$\omega_\delta$	$\omega_{as}$	
$\text{HgCl}_2$	59097	297 (3)	53	346	59016 $\text{cm}^{-1}$ 1694,5 ÅE
	0 {	362 (0)	73	421	
		355 Raman*	71 ber.*		
$\text{HgBr}_2$	54468	194 (2)	25	260	54418 $\text{cm}^{-1}$ 1837,7 ÅE
	0 {	229 (3)	53	307	
		220 Raman*	64 ber.*		
$\text{HgJ}_2$	47935	126	18	190	47883 $\text{cm}^{-1}$ 2087,8 ÅE
	0 {	156	46	235	
		155 Raman*	50 ber.*		

\* Nach BRAUNE, ENGELBRECHT, KNOKE.

<sup>1)</sup> Das  $\omega_\delta'$  von  $25 \text{ cm}^{-1}$  erscheint beim Vergleiche mit  $\text{HgCl}_2$  als klein. Der doppelte Wert  $50 \text{ cm}^{-1}$  würde jedoch für die Kanten Nr. 7, 16, 18 und 23 eine andere Erklärung erfordern, und die Auswahlregel (5) wäre dann vollständig durchbrochen. Eine analoge Bemerkung gilt für das Bandensystem von  $\text{HgJ}_2$ .

§ 7. *Zusammenstellung:* In der Tabelle 4 sind die Ergebnisse der Schwingungsanalysen zusammengestellt. Man sieht, dass sie für den Grundzustand mit den bekannten Ramanfrequenzen von BRAUNE und Mitarbeitern (l. c.) gut übereinstimmen. Bei  $\text{HgBr}_2$  muss die Ramanfrequenz mit der ersten Schwingungsstufe von  $223 \text{ cm}^{-1}$  verglichen werden. In der Tabelle sind ferner Werte von  $\omega_s''$  angeführt, die obige Autoren aus Dissoziationsgleichgewichten und Elektronenbeugungsversuchen berechnet haben. Diese Werte werden befriedigend bestätigt.

### Allgemeine Diskussion.

§ 8. *Die Bindungswerte.* Für den Grundzustand der Quecksilberhalogenide sollen die Bindungswerte  $k$  nach MECKE<sup>1)</sup> gerechnet werden nach der Gleichung:

$$k = 2 \pi^2 m r^2 \omega_s^2. \quad (8)$$

$m$  ist die Masse des Halogenatoms und  $r$  der Abstand Hg-Halogen, entnommen aus der Arbeit von GREGG, HAMPSON, JENKINS und JONES (l. c.). Die Tabelle 5 enthält die Ergebnisse

**Tabelle 5.**

Bindungswerte  $k$  in Volt.

Molekül	$\omega_s \text{ cm}^{-1}$	$r \text{ ÅE}$	$k \text{ Volt}$
$\text{HgCl}_2$	362	2,34	47
$\text{HgBr}_2$	229	2,44	46
$\text{HgJ}_2$	156	2,61	39
$\text{TlCl}^*$	284,8	2,55	29
$\text{TlBr}^*$	192,5	2,68	28
$\text{TlJ}^*$	150	2,87	27

\* In Formel (8) ist für  $m$  die reduzierte Masse eingesetzt.

und gleichzeitig die Daten für die Thalliumhalogenide, deren Radien  $r$  kürzlich von GRETHER<sup>2)</sup> gemessen worden sind. Wie man sieht, wird die Regel von MECKE, die aussagt, dass ähnliche Moleküle ähnliche  $k$ -Werte haben, bestätigt. Die Abnahme von  $k$  in der Richtung Chlorid-Bromid-Jodid ist eine Tatsache, die in beiden Molekülgruppen der Tabelle 5 die Messgenauigkeit übersteigt.

<sup>1)</sup> R. MECKE, Leipziger Vorträge 1931, S. 23.

<sup>2)</sup> W. GRETHER, Ann. d. Phys. **26**, 1, 1936.



§ 9. *Die Bandensysteme der Quecksilberhalogenide als erlaubte Elektronenübergänge.* Die untersuchten Bandensysteme liegen alle unterhalb 2100 ÅE. Oberhalb erscheinen in Absorption keine diskreten Elektronenbanden, sie sind selten. Im allgemeinen begründet man die Seltenheit diskreter Elektronenbandenspektren mehratomiger Moleküle, im Vergleiche zu den zweiatomigen, mit der reichern Termmannigfaltigkeit und der vergrößerten Möglichkeit einer Dissoziation dieser Moleküle. Es folgt daraus das Vorkommen sehr vieler instabiler Elektronenzustände. Die noch vorhandenen stabilen Zustände werden meistens gestört, indem sich ihre Potentialflächen überschneiden oder berühren mit Flächen instabiler Zustände. Die Quantelung wird dann infolge Prädissoziation verwischt. Diese Begründung führt bei den Quecksilberhalogeniden zu Schwierigkeiten. Denn bei diesen Molekülen fehlen vom Roten bis weit ins Ultraviolette hinein nicht nur die diskreten, sondern auch die kontinuierlichen Spektren; z. B. liegt für  $\text{HgCl}_2$  das Maximum des ersten Kontinuums bei 2050 ÅE. Analog verhält sich das  $\text{CO}_2$ , dessen langwelligstes Absorptionsspektrum nach LEIFSON<sup>1)</sup> unterhalb 1692 ÅE liegt.

Es soll daher eine andere Ursache in Betracht gezogen werden, die auch zu einer Abnahme der Zahl beobachtbarer Elektronenübergänge führt, ganz unabhängig, ob die zugehörigen Spektren diskontinuierlich oder kontinuierlich sind. Man kann damit die grossen, optisch durchlässigen Gebiete, wie sie z. B. obige Moleküle aufweisen, verständlich machen. Die Ursache ist die spezielle Symmetrie des Kerngerüsts gewisser mehratomiger Moleküle. Wie HERZBERG und TELLER (l. c.) gezeigt haben, gibt das Vorhandensein von Symmetrieelementen im Kerngerüst Anlass zu neuen Elektronenauswahlregeln. Übergänge vom Grundzustande in viele obere Terme werden damit verboten. Es entstehen Lücken im Spektrum, die bei nicht Vorhandensein der Symmetrieelemente fehlen würden. Die Moleküle  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$ ,  $\text{HgJ}_2$  und  $\text{CO}_2$  sind linear symmetrisch und besitzen somit als Symmetrieelement ein Symmetriezentrum. In diesem Falle gilt in erster Näherung die Auswahlregel: Es können nur Terme miteinander kombinieren, deren Elektroneneigenfunktionen relativ zum Symmetriezentrum verschiedene Symmetrie aufweisen. Es handelt sich bei den Bandensystemen von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$  um erlaubte Elektronenübergänge, wie in den §§ 4–6 aus der Intensitätsverteilung innerhalb der Bandensysteme gefolgert wurde. Bei der Absorption muss sich deshalb die Symmetrie der Elektroneneigenfunktion

<sup>1)</sup> S. LEIFSON, *Astrophysical Journ.* **63**, 73, 1926.



relativ zum Symmetriezentrum ändern. Ist sie im Grundzustande symmetrisch, so muss sie im angeregten Zustande antisymmetrisch sein oder umgekehrt.

Solche Auswahlregeln, die auf der Symmetrie des Kerngerüsts beruhen, können bei den mehratomigen Molekülen relativ leicht durchbrochen werden, da die Symmetrie der Elektroneneigenfunktionen durch die antisymmetrischen Schwingungen gestört wird. Es treten dann „verbotene“ Bandensysteme auf, deren Intensitätsverteilungen prinzipiell anders sind als bei den erlaubten Elektronenübergängen. Der experimentelle Nachweis eines solchen verbotenen Bandensystems ist von einigem Interesse, da es sich dabei um einen Effekt handelt, der bei den zweiatomigen Molekülen kein Analogon hat. Denn diese Moleküle können ja nie antisymmetrisch schwingen. Wie im Folgenden gezeigt werden soll, besitzt das Molekül  $\text{TeCl}_2$  ein verbotenes Bandensystem.

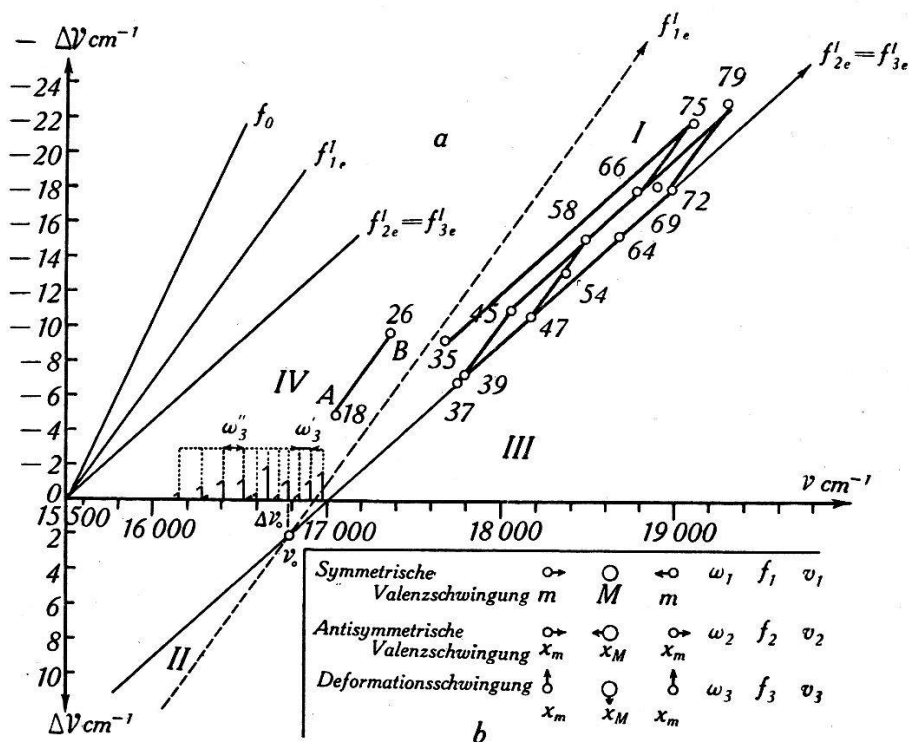


Fig. 3.

Chlor-Isotopeneffekt von  $\text{TeCl}_2$ .

§ 10. Das Bandensystem des  $\text{TeCl}_2$  als verbotener Elektronenübergang. Das Absorptionsspektrum von  $\text{TeCl}_2$ , das kürzlich vom Verfasser<sup>1)</sup> mit einem 3 m-Gitter untersucht worden ist, verhält sich wesentlich anders, als die Spektren von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  und  $\text{HgJ}_2$ , obwohl das Molekül  $\text{TeCl}_2$  sehr wahrscheinlich ebenfalls linear symmetrisch ist. Einmal fehlt hier ein grosses, optisch

<sup>1)</sup> M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **9**, 208, 1936. Arbeit I.

durchlässiges Gebiet. Schon bei 6500 ÅE beginnt ein diskretes Bandensystem, das sich bis 4700 ÅE ausdehnt und teilweise von einem Kontinuum überlagert ist. Die Intensitätsverteilung innerhalb des Bandensystems steht in schroffem Gegensatze zu derjenigen von  $\text{HgCl}_2$ ,  $\text{HgBr}_2$  oder  $\text{HgJ}_2$ . Man beweist das am leichtesten an Hand des Chlorisotopeneffektes.

Die Fig. 3, welche der Arbeit I entnommen ist, enthält die Wellenzahldifferenzen  $\Delta\nu$  zwischen den Kanten der Moleküle  $\text{TeCl}_2^{35}$  und  $\text{TeCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$  als Funktion der mittleren absoluten Wellenzahlen  $\nu$ . Diese Isotopenaufspaltung kann nur bei den intensivsten Banden nachgewiesen werden, da die Häufigkeit der Moleküle  $\text{TeCl}_2^{35}\text{Cl}^{37}$  nur  $\frac{1}{3}$  derjenigen von  $\text{TeCl}_2^{35}$  beträgt. Die numerierten Kreise sind die Messpunkte. Die Geraden  $f_{1e}^I$  und  $f_{2e}^I = f_{3e}^I$  entsprechen theoretisch gerechneten Aufspaltungen, die verschieden liegen, je nachdem das Molekül symmetrisch oder antisymmetrisch schwingt. Falls nur eine symmetrische Schwingung angeregt ist, d. h. bei den Übergängen  $\begin{smallmatrix} \nu_s' & 00 \\ 0 & 00 \end{smallmatrix}$  oder  $\begin{smallmatrix} 000 \\ \nu_s'' & 00 \end{smallmatrix}$ , müssen die Messpunkte auf der gestrichelten Geraden  $f_{1e}^I$  oder auf einer nahen Parallelen liegen. Man erkennt, dass das nicht der Fall ist. Bei  $\text{TeCl}_2$  entspricht deshalb keine der starken Banden den obigen Übergängen, die im Gegensatze dazu bei den Quecksilberhalogeniden (s. Fig. 2 oder Tab. 1—3) das intensive Gerüst der Bandensysteme darstellen. Wenn dagegen nur die antisymmetrischen Schwingungen angeregt sind, d. h. bei den Übergängen  $\begin{smallmatrix} 0 & \nu_\delta' & \nu_{as}' \\ 0 & 0 & 0 \end{smallmatrix}$ , müssen die Messkreise auf die ausgezogene Gerade  $f_{2e}^I = f_{3e}^I$  fallen. Wie man sieht, enthält diese Gerade eine ganze Reihe von Punkten (Nr. 37, 39, 47, 64 und 72). Nr. 64 und 72 gehören zu den allerstärksten Banden des Systems. Sie werden lediglich von Nr. 54 an Intensität übertroffen. Es folgt daraus, dass bei  $\text{TeCl}_2$  die Übergänge vom Grundzustande in Terme mit angeregten antisymmetrischen Schwingungen besonders stark sind, wiederum im Gegensatze zu den Quecksilberhalogeniden. Die übrigen Messpunkte entsprechen Kombinationsschwingungen, bei denen aber mindestens eine antisymmetrische Schwingung angeregt sein muss.

Man versteht dieses besondere, gegensätzliche oder komplementäre Verhalten der Bandensysteme, wenn man annimmt, dass es sich im Falle des  $\text{TeCl}_2$  um einen Elektronenübergang<sup>1)</sup> handelt, der nach der Symmetrie-Auswahlregel des letzten Paragraphen verboten ist. In diesem Falle verwandeln sich nämlich, wie schon HERZBERG und TELLER angeben, die Schwingungsaus-

<sup>1)</sup> Die Dampfdrucke, bei denen das System erscheint, können leider nicht angegeben werden, da die Sättigungsdrucke von  $\text{TeCl}_2$  noch unbekannt sind.

wahlregeln teilweise in ihr Gegenteil. Bei den linearen, symmetrischen Molekülen ändern sich die Regeln in bezug auf die Valenzschwingungen, die ja relativ zum Symmetriezentrum symmetrische ( $s$ ) oder antisymmetrische ( $as$ ) Eigenfunktionen haben<sup>1)</sup>. Beim erlaubten Elektronenübergang der Quecksilberhalogenide ist der Übergang  $s \rightarrow s$  erlaubt,  $s \rightarrow as$  dagegen angenähert verboten. Beim verbotenen Elektronenübergang ist es gerade umgekehrt: Es kombinieren  $s$  mit  $as$ , aber nicht  $s$  mit  $s$ , was mit dem experimentellen Befunde bei  $\text{TeCl}_2$  übereinstimmt. Da der Elektronenübergang verboten ist, müssen bei  $\text{TeCl}_2$  die Elektroneneigenfunktionen im angeregten Zustande dieselbe Symmetrie haben wie im Grundzustande. Es mag hier noch erwähnt werden, dass im  $\text{TeCl}_2$ -Spektrum ebenfalls Bandenfolgen mit dem Abstände  $\omega_{\delta'}$  auftreten (s. Fig. 3), die alternierende Intensität aufweisen. Die Auswahlregel (5) wird damit auch für die Deformationsschwingung von  $\text{TeCl}_2$  bestätigt.

Zum Schlusse ist es mir eine angenehme Pflicht meinen herzlichen Dank auszusprechen Herrn Prof. A. HAGENBACH für die sehr entgegenkommende 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, Physikalische Anstalt der Universität.

---

<sup>1)</sup> Massgebend für die Intensität einer Bande ist das Matrixelement:

$$\mathfrak{R} = \int m \psi_e' \psi_e'' \psi_v' \psi_v'' dV \approx \int m_e \psi_e' \psi_e'' dV_e \int \psi_v' \psi_v'' dV_v \quad (9)$$

$m$  elektrisches Moment,  $\psi_e'$ ,  $\psi_e''$ ,  $\psi_v'$ ,  $\psi_v''$  Eigenfunktionen der Elektronen bzw. der Kerne im oberen und unteren Zustande,  $dV$  entsprechende Volumenelemente.  $m$  und  $m_e$  sind antisymmetrisch ( $as$ ). Die beiden Integrale des Termes rechts verschwinden nur dann nicht, wenn  $\psi_e$  die Symmetrie wechselt und  $\psi_v$  sie beibehält. Falls aber  $\psi_e$  seine Symmetrie nicht wechselt, d. h. bei verbotenen Elektronenübergängen, ergibt sich für das  $\psi_v$  aus der strengeren Beziehung links  $(s)_v \rightleftharpoons (as)_v$  als erlaubt und  $(s)_v \rightarrow (s)_v$  als verboten.

---