

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 11 (1938)
Heft: IV

Artikel: Elektronenbandenspektren der linearen Moleküle HgCl₂, HgBr₂, HgJ₂ und TeCl₂
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 HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 und TeCl_2 ¹⁾

von M. Wehrli.

(8. III. 38.)

Inhalt. Es werden die Bandensysteme von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 -Dampf, von denen die beiden ersten im Schumanngebiete liegen, mit einem 1 m Vakuumgitter in Absorption untersucht. Dabei erscheinen die Energieniveaus 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 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 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 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. WIELAND²⁾ hat bei Absorptionsuntersuchungen der Dämpfe von HgCl_2 , HgBr_2 und 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,

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

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

dass sie zu den dreiatomigen Molekülen gehören. OESER¹⁾ 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 HgCl_2 , HgBr_2 und 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 Deformationsschwingungen²⁾ einwandfrei aufzulösen.

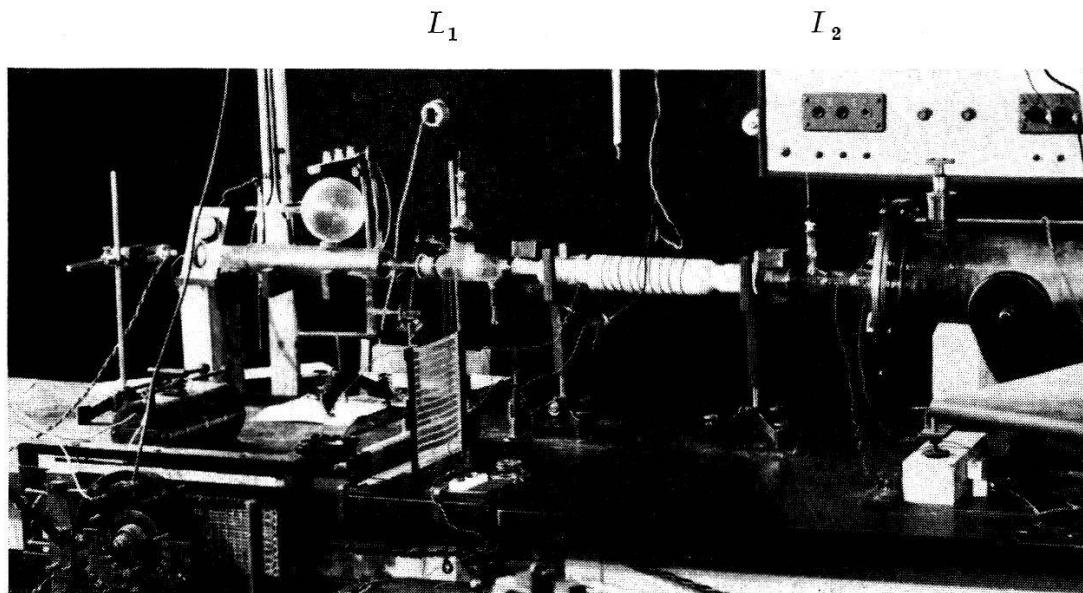


Fig. 1.
Versuchsanordnung.

§ 2. *Die Versuchsmethodik.* Die diskreten Bandenspektren der Dämpfe von HgCl_2 und 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 Wasserstoffflampe nach BAY und STEINER, in der Mitte der elektrische Ofen aus Porzellan und rechts der

¹⁾ E. OESER, Z. S. f. Phys. **95**, 699, 1935.

²⁾ Die linearen, symmetrischen, dreiatomigen Moleküle weisen 3 Normalschwingungen auf, die symmetrische Valenzschwingung ($\circ \rightarrow \circ \leftarrow \circ$), die antisymmetrische Valenzschwingung ($\circ \rightarrow \leftarrow \circ \rightarrow$) und die Deformationsschwingung ($\circ \uparrow \circ \downarrow \circ$). Die Energiestufen der letzteren sind stets die kleinsten. Im vorliegenden Falle erwartet man etwa 50 cm^{-1} .

Vakumspektrograph¹⁾). 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 Å eingestellt und mit dem H_2 -Spektrum von LYMAN²⁾ sowie den Funkenlinien von Cd und Al geeicht. Es zeigt sich, dass die Dispersion bei einer Genauigkeit von $\pm 0,2$ Å innerhalb 200 Å als konstant angenommen werden kann. Das Bandensystem von HgCl_2 liegt zwischen 1670 und 1730 Å. Es fällt, wie aus Fig. 2 ersichtlich, teilweise ins Gebiet der H_2 -Linien. Diese erscheinen auf den Absorptionsaufnahmen bei kleinen Dampfdrucken ganz automatisch, und sie werden deshalb als Bezugslinien benutzt. Bei HgBr_2 , dessen System von 1813 bis 1861 Å reicht, gelangt neben dem H_2 -Emissionsspektrum der Wasserstofflampe als Bezugsspektrum noch das 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 O_2 -Linien in der Gegend von 1919 bis 1946 Å, die von CURRY und HERZBERG³⁾ recht genau ausgemessen sind, sehr deutlich, so dass sie sich als Bezugslinien gut eignen. Das HgBr_2 -Spektrum wird nach dem Auspumpen ohne Plattenverschiebung aufgenommen, da die Luft unterhalb 1880 Å vollkommen absorbiert und deshalb die Platte an der Stelle der HgBr_2 -Banden noch unbelichtet ist. Das

¹⁾ 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 Vakumspektrographen zur Verfügung gestellt, wofür ich ihnen hiermit den besten Dank ausspreche. Im weitern danke ich meinem Freunde Dr. K. WIELAND und unserm Mechaniker W. LOTZ für tatkräftige Mitarbeit bei der Konstruktion.

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

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

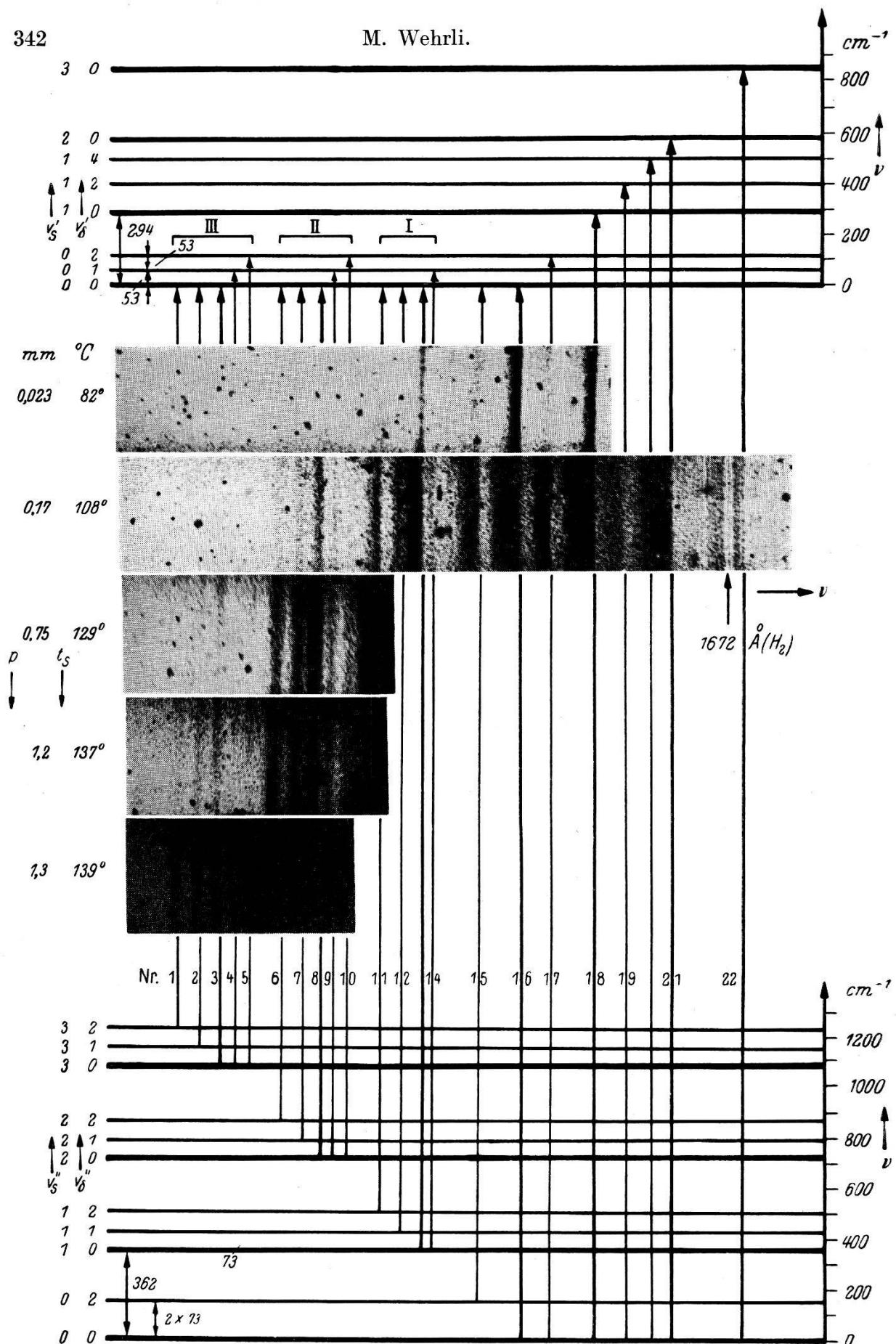


Fig. 2.

Bandensystem von HgCl_2 im Schumanngebiet und zugehöriges Termschema.

v'_s, v''_s Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.
 v'_δ, v''_δ Quantenzahlen der Deformationsschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.
 Die Quantenzahlen der antisymmetrischen Valenzschwingung sind weggelassen, da sie stets den Wert Null haben.

ν Wellenzahl. p , t_s Druck, Temperatur der Substanz.

System von HgJ_2 befindet sich zwischen 2066 und 2108 ÅE. Es kann ohne Vakuum untersucht werden. Als Bezugslinien dienen die O_2 -Linien und die Funkenlinien von Cd.

Für die *Emissionsversuche* wird ein Geisslerrohr aus Pyrex mit Aussenelektroden und Hochfrequenzzerregung benutzt. 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: HgCl_2 .* In Absorption kann das Bandensystem mit einer Schichtlänge von 4,22 cm bei einem Drucke¹⁾ 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.

HgBr_2 : Die Kanten sind merklich diffuser als bei 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 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 HgCl_2 .

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 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 Stufe²⁾ von 36 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.

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

²⁾ Die in § 5 besprochene Auswahlregel (5) lässt diese Stufe deutlich hervortreten.

Tabelle 1.
Kanten von HgCl_2 .

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

* Nur an einer Aufnahme gemessen. ** fällt auf H_2 -Linien. d = diffus.

Tabelle 2.
Kanten von HgBr_2 .

Nr.	Wellen- länge \AA	Wellen- zahl cm^{-1}	Intensität geschätzt	Quantenzahlen		ber.-beob. cm^{-1}	
				v'_s	v'_δ	v'_{as}	
1	1861,8	53711	0	000	310	2	
2	1859,8	53769	00 *	000	300	-3	
3	1856,5	53865	1	000	040 220	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 HgJ_2 .

Nr.	Wellenlänge ÅE	Wellenzahl cm^{-1}	Intensität geschätzt	Quantenzahlen $v_s' v_\delta' v_{as}'$ $v_s'' v_\delta'' v_{as}''$	ber.-beob. cm^{-1}
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	000 200 110 300	9 -5
6	2094,3	47733	2	000 100	-6
7	2091,7	47793	1	000 020	-2
8	2087,8	47882	5	000 000	1
9	2086,1	47921	5 b	020 000	-2
10	2082,4	48006	4	100 000	3
11	2080,7	48045	4 b	120 000	0
12	2076,9	48133	3	200 000	2
13	2075,7	48161	2 b	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 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 HgCl_2 und HgBr_2 etwa $\pm 9 \text{ cm}^{-1}$. Bei 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 Abstande 0,5 bis 1 Volt Kontinua¹⁾, 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 HgCl_2 . Dass es sich beim Bandensystem des HgCl_2 -Dampfes um ein Spektrum des dreiatomigen Moleküles handelt, wird durch folgende Tatsache sehr wahrscheinlich gemacht: Die Grundfrequenz der symmetrischen Valenzschwingung des Moleküles HgCl_2 im unangeregten Zustande ω_s' ist aus Ramanspektren annähernd bekannt. Sie beträgt, abgesehen von der Anharmonizität, 355 cm^{-1} , wie BRAUNE und ENGELBRECHT²⁾ gezeigt haben. Nach Fig. 2 oder Tabelle 1 treten im langwelligen Teil des Bandensystems von HgCl_2 -Dampf als Wellenzahldifferenzen Werte auf, die nahe an 355 cm^{-1} herankommen. Zum Beispiel ergibt sich als Differenz Nr. 16—13 353 cm^{-1} , Nr. 13—8 366 cm^{-1} und Nr. 8—3 369 cm^{-1} . Diese Übereinstimmung spricht für das Molekül 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:

ν beob. Frequenz, ν_e Elektronentermdifferenz.

ω_s' , v_s' , ω_s'' , v_s'' Grundfrequenzen und Quantenzahlen der symmetrischen Valenzschwingung im angeregten bzw. unangeregten Zustande.

ω_δ' , v_δ' , ω_δ'' , v_δ'' das gleiche für die Deformationsschwingungen.

ω_{as}' , v_{as}' , ω_{as}'' , v_{as}'' das gleiche für die antisymmetrischen Valenzschwingungen.

$\omega_s x_s'$, $\omega_s'' x_s''$ die Anharmonizitäten der symmetrischen Valenzschwingungen³⁾.

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 ω_{as} werden zur Deutung der Messdaten nicht

¹⁾ Die Kontinua a , b und c nach WIELAND werden bestätigt. Lediglich das Kontinuum a von HgCl_2 wird bei 2050 statt bei 1850 ÅE gefunden.

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

³⁾ 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 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 Valenzschwingungen¹⁾ von 71 cm^{-1} mit ω_s'' von 73 cm^{-1} , eine zufällige Tatsache, die z. B. beim analogen Spektrum von 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 TELLER²⁾ 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 Grundzustande des Moleküls. Er ist nach den Elektronenbeugungsversuchen von BRAUNE, KNOKE, GREGG, HAMPSON, JENKINS und JONES³⁾ bei den drei Molekülen HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 linear symmetrisch und zeigt dementsprechend nach BRAUNE und LINKE⁴⁾ auch kein Dipolmoment. Da sich die Symmetrie bei der Absorption nicht ändert, muss auch der angeregte Zustand linear symmetrisch sein. Die Linearität von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 , welche 16 Valenzelektronen haben, entspricht im übrigen einer empirischen Gesetzmässigkeit, die von PENNEY und SUTHERLAND⁵⁾ angegeben wird. Diese sagt aus, dass Moleküle mit 16 Valenzelektronen wie CO_2 , CS_2 , ClCN , 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 ω_s'' von 362 cm^{-1} nahezu mit der Ramanfrequenz 355 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 ν_e , ω_{as}' und ω_{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 ω_{as} und ω_s der Zusammenhang¹⁾:

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

m bedeutet dabei die Masse des Halogens und M die Masse des Quecksilberatoms. Die Formeln (4) und (3) ergeben aus den bekannten ω_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 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:

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

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

¹⁾ 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 ω , 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 Fällen¹⁾ bemerkbar wird, gilt sie in erster Näherung für die nicht totalsymmetrischen Schwingungen aller mehratomigen Moleküle.

Bei 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 Zustand 000 aus die Quantenzahl v_δ 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 $^{000}_{010}$, während $^{000}_{020}$ 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 HgCl_2 , HgBr_2 oder HgJ_2 festgestellt. Man kann das verstehen. Infolge der Beziehung (4) ist die Grundfrequenz ω_{as} die grösste der 3 Normalschwingungen und die zugehörige Bandenfolge wird deshalb sehr weit. In den Folgen $^{000}_{00v''_{as}}$ oder $^{00v'_{as}}_{000}$ liegt schon die vierte Bande $^{000}_{004}$ bzw. $^{004}_{000}$ 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 $^{000}_{002}$ und $^{002}_{000}$ gefunden werden könnten. Da selbst diese nur schwach auftreten, im Vergleich zu den Banden der symmetrischen Valenzschwingungen, ist es verständlich, dass sie der sicheren Feststellung entgehen. Es mag hier erwähnt werden, dass die Gültigkeit der Auswahlregel (5) auch für die Deformationsschwingungen von HgBr_2 deutlich nachgewiesen werden kann.

§ 6. Die Schwingungsanalyse von HgBr_2 und HgJ_2 lässt sich ganz entsprechend durchführen wie bei HgCl_2 . Man erhält für HgBr_2 die empirische Kantenformel:

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

¹⁾ 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 cm^{-1} . Vergleicht man Tabelle 1 mit 2, so erkennt man ganz allgemein, dass sich die beiden Bandensysteme von HgCl_2 und HgBr_2 sehr ähnlich verhalten¹⁾. Auch bei HgBr_2 kommt man zum Schlusse, dass es sich um einen erlaubten Elektronsprung ohne Änderung der Symmetrie der Gleichgewichtslage handelt.

Die Kanten von HgJ_2 lassen sich einordnen in die Formel:

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

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 HgCl_2 und HgJ_2 , da bei der Aufstellung der Beziehung (7) eine weitgehende Analogie des Bandensystems von HgJ_2 mit demjenigen von HgCl_2 oder HgBr_2 vorausgesetzt wurde. Die Auswertung der Kantenformeln (6) und (7) wird im übrigen wie bei HgCl_2 ausgeführt.

Tabelle 4.
Ergebnisse der Schwingungsanalyse
in Wellenzahlen (cm^{-1})

Molekül	Elektronen-term ν_e	Grundfrequenzen (in Klammer Anharmonizität)			Nullbande ν_{00}
		ω_s ($\omega_s x_s$)	ω_δ	ω_{as}	
HgCl_2	59097 0	297 (3)	53	346	59016 cm^{-1} 1694,5 ÅE
		362 (0)	73	421	
		355 Raman*	71 ber.*		
HgBr_2	54468 0	194 (2)	25	260	54418 cm^{-1} 1837,7 ÅE
		229 (3)	53	307	
		220 Raman*	64 ber.*		
HgJ_2	47935 0	126	18	190	47883 cm^{-1} 2087,8 ÅE
		156	46	235	
		155 Raman*	50 ber.*		

* Nach BRAUNE, ENGELBRECHT, KNOKE.

¹⁾ Das ω_δ' von 25 cm^{-1} erscheint beim Vergleiche mit HgCl_2 als klein. Der doppelte Wert 50 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 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 HgBr_2 muss die Ramanfrequenz mit der ersten Schwingungsstufe von 223 cm^{-1} verglichen werden. In der Tabelle sind ferner Werte von ω''_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 MECKE¹⁾ 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	$\omega_s \text{ cm}^{-1}$	$r \text{ ÅE}$	$k \text{ Volt}$
HgCl_2	362	2,34	47
HgBr_2	229	2,44	46
HgJ_2	156	2,61	39
TlCl^*	284,8	2,55	29
TlBr^*	192,5	2,68	28
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 GRETHER²⁾ gemessen worden sind. Wie man sieht, wird die Regel von MECKE, die aussagt, dass ähnliche Moleküle ähnliche k -Werte haben, bestätigt. Die Annahme von k in der Richtung Chlorid-Bromid-Jodid ist eine Tatsache, die in beiden Molekülgruppen der Tabelle 5 die Messgenauigkeit übersteigt.

¹⁾ R. MECKE, Leipziger Vorträge 1931, S. 23.

²⁾ 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 HgCl_2 das Maximum des ersten Kontinuums bei 2050 ÅE. Analog verhält sich das CO_2 , dessen langwelligstes Absorptionsspektrum nach LEIFSON¹⁾ 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 Kerngerüstes 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 HgCl_2 , HgBr_2 , HgJ_2 und 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 HgCl_2 , HgBr_2 und 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

¹⁾ 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 Kerngerüstes 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 einem 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 TeCl_2 ein verbotenes Bandensystem.

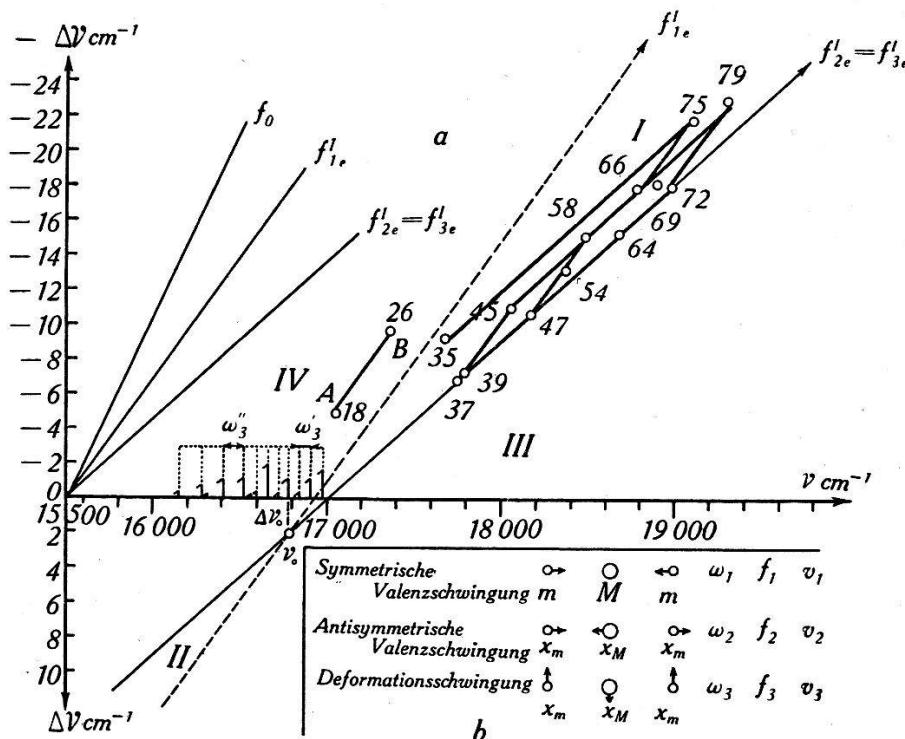


Fig. 3.
Chlor-Isotopeneffekt von TeCl_2 .

§ 10. Das Bandensystem des TeCl_2 als verbotener Elektronenübergang. Das Absorptionsspektrum von TeCl_2 , das kürzlich vom Verfasser¹⁾ mit einem 3 m-Gitter untersucht worden ist, verhält sich wesentlich anders, als die Spektren von HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 , obwohl das Molekül TeCl_2 sehr wahrscheinlich ebenfalls linear symmetrisch ist. Einmal fehlt hier ein grosses, optisch

¹⁾ 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 denjenigen von HgCl_2 , HgBr_2 oder 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 TeCl_2^{35} und $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ als Funktion der mittleren absoluten Wellenzahlen ν . Diese Isotopenaufspaltung kann nur bei den intensivsten Banden nachgewiesen werden, da die Häufigkeit der Moleküle $\text{TeCl}^{35}\text{Cl}^{37}$ nur $\frac{1}{3}$ derjenigen von 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 v_s^{000} oder v_s^{000} , 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 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 v_{as}^{000} , 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 übertrroffen. Es folgt daraus, dass bei 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 TeCl_2 um einen Elektronenübergang¹⁾ 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-

¹⁾ Die Dampfdrucke, bei denen das System erscheint, können leider nicht angegeben werden, da die Sättigungsdrucke von 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 haben¹⁾. Beim erlaubten Elektronenübergang der Quecksilberhalogenide ist der Übergang *s* → *s* erlaubt, *s* → *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 TeCl_2 übereinstimmt. Da der Elektronenübergang verboten ist, müssen bei TeCl_2 die Elektroneneigenfunktionen im angeregten Zustande dieselbe Symmetrie haben wie im Grundzustande. Es mag hier noch erwähnt werden, dass im TeCl_2 -Spektrum ebenfalls Bandenfolgen mit dem Abstande ω_s' auftreten (s. Fig. 3), die alternierende Intensität aufweisen. Die Auswahlregel (5) wird damit auch für die Deformationsschwingung von 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.

¹⁾ 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, ψ_e' , ψ_e'' , ψ_v' , ψ_v'' Eigenfunktionen der Elektronen bzw. der Kerne im oberen und untern Zustande, *dV* entsprechende Volumenelemente. *m* und m_e sind antisymmetrisch (*as*). Die beiden Integrale des Termes rechts verschwinden nur dann nicht, wenn ψ_e die Symmetrie wechselt und ψ_v sie beibehält. Falls aber ψ_e seine Symmetrie nicht wechselt, d. h. bei verbotenem Elektronenübergange, ergibt sich für das ψ_v aus der strengern Beziehung links $(s)_v \rightleftharpoons (as)_v$ als erlaubt und $(s)_v \longrightarrow (s)_v$ als verboten.
