

<b>Zeitschrift:</b>	Helvetica Physica Acta
<b>Band:</b>	14 (1941)
<b>Heft:</b>	V-VI
<b>Artikel:</b>	Absorptions- und Fluoreszenzspektren 3-atomiger Indium- und Gallium-Halogenide
<b>Autor:</b>	Wenk, Willi
<b>DOI:</b>	<a href="https://doi.org/10.5169/seals-111185">https://doi.org/10.5169/seals-111185</a>

#### **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:** 20.01.2026

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

# Absorptions- und Fluoreszenzspektren 3-atomarer Indium- und Gallium-Halogenide

von Willi Wenk.

(4. VII. 1941.)

*Inhalt<sup>1)</sup>.* Die Absorption der Dämpfe von  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InBr}_2$ ,  $\text{InJ}_2$  und  $\text{GaCl}_2$  wird im Gebiet zwischen 5000 ÅE und 1500 ÅE untersucht. Die Absorptions- spektren dieser Salze zeigen eine weitgehende Analogie: Sie bestehen aus je vier Kontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$  und  $K_d$ , deren Maxima bei steigendem Druck (0,001 mm bis 1 mm Hg) nacheinander erscheinen, das kurzwelligste zuerst (Kontinuum  $K_d$  von  $\text{InJ}_2$  wurde nicht beobachtet). Geht man vom Chlorid über das Bromid zum Jodid, so verschieben sich die Absorptionsmaxima systematisch nach längeren Wellen.

Fluoreszenzversuche an den 3-atomaren Indiumhalogeniden klären die Bedeutung der Absorptionskontinua  $K_c$  und  $K_d$  (Einstrahlung in die Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  ergibt keine Fluoreszenz). Strahlung, die im Kontinuum  $K_c$  von  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InBr}_2$ ,  $\text{InJ}_2$  oder im Kontinuum  $K_d$  von  $\text{InCl}_2$  absorbiert wird, bewirkt folgende Photodissoziation: Vom 3-atomaren Halogenidmolekül spaltet sich ein Halogen- atom ab. Das entstehende 2-atomare Indiumhalogenid-Molekül emittiert als Fluoreszenzlicht zwei Bandensysteme, die auch in Emission und Absorption bekannt sind. Ein drittes Bandensystem, das nur bei  $\text{InCl}$  einem stabilen oberen Elektronenzustand entspricht, erscheint im Fluoreszenzlicht von  $\text{InCl}_2$ , wenn das erregende Licht im Kontinuum  $K_d$  eingestrahlt wird. Als obere Grenze für die Abtrennungsarbeit eines Halogenatoms vom 3-atomaren Halogenidmolekül ergibt sich: 2,06 e-Volt für  $\text{InCl}_2$ , 1,83 e-Volt für  $\text{InBr}_2$  und 1,96 e-Volt für  $\text{InJ}_2$ .

Das Fluoreszenzspektrum von  $\text{InCl}_2$  enthält bei genügend kurzwelliger An- regung auch die zwei Indiumlinien 4102 ÅE und 4511 ÅE. Sie sind auf die Photo- dissoziation von  $\text{InCl}$  zurückzuführen, welches sich stets im Dampf von  $\text{InCl}_2$  befindet. Zur Erregung dieser Atomfluoreszenz sind die Wellenlängen um 1640 ÅE am wirksamsten. Das entsprechende Anregungsmaximum von  $\text{InBr}$  liegt bei 1830 ÅE. Daraus lässt sich eine obere Grenze für die Dissoziationsarbeit von  $\text{InCl}$  zu 4,51 e-Volt und für  $\text{InBr}$  zu 3,74 e-Volt bestimmen.

Die Dämpfe von  $\text{InCl}$  und  $\text{InCl}_3$  zeigen im Schumanngebiet je ein Absorptionskontinuum, dessen langwellige Grenze mit steigender Temperatur (und stei- gendem Druck) bis gegen das Sichtbare rückt.

<sup>1)</sup> Über den ersten Teil dieser Arbeit ist eine vorläufige Mitteilung er- schienen: M. WEHRLI und W. WENK, H. P. A. 12, 559, 1939. Über den zweiten Teil wurde an der Tagung der Schweiz. Physikal. Gesellschaft referiert: W. WENK. H. P. A. 13, 345, 1940.

### Einleitung.

In den letzten Jahren ist es gelungen, aus dem spektroskopischen Verhalten 3- und mehratomarer Halogeniddämpfe Aufschlüsse über den Bau und die Bindungsfestigkeit ihrer Moleküle zu gewinnen. Dies ist durch die Analyse von Bandenspektren möglich, oder, wo solche fehlen, enthält das Absorptionsspektrum wenigstens ein oder mehrere kontinuierliche Gebiete. Die Photodissoziationsprozesse, welche durch die Lichtabsorption in diesen Kontinua eingeleitet werden, lassen sich oft aus Fluoreszenzbeobachtungen ermitteln. Werden nämlich bei der Dissoziation die Teile optisch angeregt, so geben sie durch die nachfolgende Emission des ihnen eigenen Fluoreszenzlichtes sich selbst und die ihnen mitgeteilte Energie zu erkennen.

So wurden von TERENIN<sup>1)</sup> und WIELAND<sup>2)</sup> die Dämpfe der 3-atomaren Quecksilberhalogenide in Absorption und Fluoreszenz bis hinunter ins Schumanngelände untersucht. OESER<sup>3)</sup> wandte ihre Methoden auf die 3-atomaren Cadmium- und Zinkhalogenide an, die mit dem Quecksilber zusammen die 2. Nebengruppe des periodischen Systems ausmachen. Bei sechs verschiedenen Salzen dieser Gruppe wurden im Fluoreszenzlicht jeweils die Bandensysteme der entsprechenden 2-atomaren Halogeniddämpfe gefunden.

Es wäre nun erwünscht, wenn die 3-atomaren Halogenide der Metalle aus der 3. Gruppe des periodischen Systems (B, Al, Ga, In, Tl) in gleicher Weise untersucht werden könnten. Die stabilen Halogeniddämpfe dieser Metalle sind aber normalerweise 4-atomar oder — wenn polymerisiert — gar 8-atomar. Ihre 3-atomaren Halogenide sind nur kurzlebige Radikale. Einzig Gallium und Indium bilden auch 3-atomare Halogenide, die chemisch stabil sind.

Deshalb werden in der vorliegenden Arbeit die Salze dieser Metalle, als Vertreter der 3. Gruppe des periodischen Systems, auf ihr spektroskopisches Verhalten untersucht.

### I. Absorption.

§ 1. *Apparatur.* Die konstruierte Absorptionsapparatur erlaubt eine Untersuchung der Salzdämpfe im Gebiet zwischen 5000 ÅE und 1500 ÅE. Ihr Bau ist aus Fig. 1 ersichtlich.

§ 2. *Herstellung der Substanzen.* Alle Salze werden selbst hergestellt nach von THIEL, WEHRLI, MIESCHER u. a.<sup>4)</sup> angegebenen

<sup>1)</sup> A. TERENIN, Z. f. Phys. **44**, 713, 1927.

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

<sup>3)</sup> E. OESER, Z. f. Phys. **95**, 699, 1935.

<sup>4)</sup> Vgl. GMELIN's Handbuch der anorg. Chemie **36** und **37**.

Methoden. Zur Darstellung von  $InCl_2$  und  $GaCl_2$  leitet man reinstes Salzsäuregas zur Trocknung durch konzentrierte Schwefelsäure und mit getrocknetem Reinstickstoff und wenig Wasserstoff gemischt über das erhitze Metall. Spuren von Wasserstoff genügen, um die Bildung von 4-atomarem Salz oder Oxichlorid zu verhindern. Durch mehrfaches Umdestillieren im  $N_2$ -Strom treibt man das überschüssige HCl-Gas aus. Weil die In- und Ga-Halogenide durch den Wasserdampf der Luft in kürzester Zeit zersetzt werden, verlangt ihre Darstellung besondere Vorsicht: das letzte Stück des Pyrexrohres, in dem sich das Chlorid schliesslich ansammelt, schmilzt man ab und öffnet es erst wieder unmittelbar vor dem Einführen in die Vakuumapparatur.

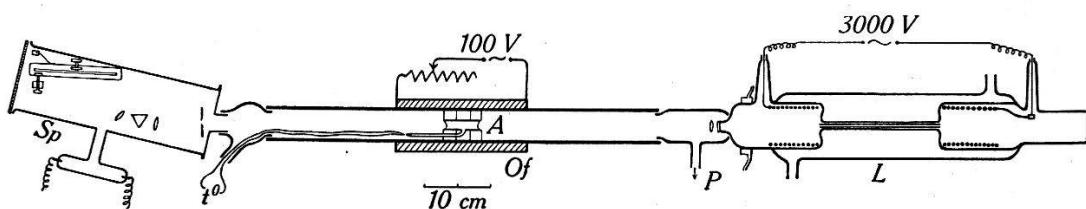


Fig. 1.  
Absorptionsapparatur.

$L$  = Wasserstofflampe.  $Of$  = elektrisch geheizter Porzellanofen.

$P$  = doppelstufige Ölpumpe.  $Sp$  = Flusspat-Vakuum-Spektrograph von SCHMIDT-OTT<sup>1</sup>).  $t^0$  = Thermoelement zur Messung der Substanztemperatur im Ansatzrohr des Absorptionsgefäßes.

$A$  = Absorptionsgefäß aus Quarz mit dünnwandigen Fenstern.

$InCl$  wird aus  $InCl_2$  und Indium gewonnen, die in einem evakuierten und abgeschmolzenen Pyrexröhrchen zusammen erwärmt werden.

$InCl_3$  erhält man durch Überleiten eines Gemisches von Chlor und Stickstoff über erhitze Indium. Die Reinigung erfolgt in gleicher Weise wie bei  $InCl_2$ .

Zur Darstellung von  $InBr_2$  wird Bromdampf in einem Strom von trockenem, sauerstofffreiem Stickstoff über erhitze Indium geleitet.

$InJ_2$  entsteht, wenn man abgewogene Mengen von Indium und Jod unter Hochvakuum erwärmt.

Beim Umdestillieren im Hochvakuum bleiben sichtbare Verunreinigungen zurück. Die zu dieser Reinigung nötige Temperatur bringt leider die Salze teilweise zur Dissoziation. Im Dampf über dem 3-atomaren Chlorid z. B. befinden sich auch 2- und 4-atomare Moleküle in geringer Konzentration. Bei den 2-atomaren Indiumhalogeniden hingegen kann man nach WEHRLI und MIESCHER<sup>2</sup>)

<sup>1</sup>) H. D. SCHMIDT-OTT, Z. f. Phys. **69**, 724, 1931.

<sup>2</sup>) M. WEHRLI und E. MIESCHER, H. P. A. **7**, 298 und 391, 1934.

durch Beigabe von Indium in das Absorptionsgefäß die Bildung mehratomarer Moleküle verhindern.

Vor dem *Einfüllen der Salze* werden die Absorptionsgefässe mindestens eine Stunde unter Hochvakuum auf Rotglut gehalten. Das Hochvakuum wird durch eine doppelstufige Quecksilberdiffusionspumpe erzeugt und mit einem Geisslerrohr kontrolliert. Salze, die auch bei stärkerer Erwärmung nicht zerfallen, werden unter Hochvakuum in das Absorptionsgefäß hineindestilliert.  $\text{GaCl}_2$  und  $\text{InJ}_2$  aber erwärmt man nur gelinde mit Hilfe eines elektrischen Ofens und leitet sie teils flüssig, teils dampfförmig durch ein geneigtes Verbindungsrohr in das evakuierte Absorptionsgefäß, das darauf an einer vorbereiteten Stelle abgeschmolzen wird. Beim Versuch,  $\text{GaCl}_2$  umzudestillieren zeigte sich nämlich, dass die *teilweise Umsetzung* des Salzes in  $\text{GaCl}_3$  und Gallium bei Temperaturen über  $300^\circ \text{C}$  *unvermeidlich* ist. Auch  $\text{InJ}_2$  zersetzt sich leicht bei höheren Temperaturen. Die beschriebene Reinigung von Gefäßen und Substanzen hat sich mit Ausnahme eines Falles<sup>1)</sup> als genügend erwiesen.

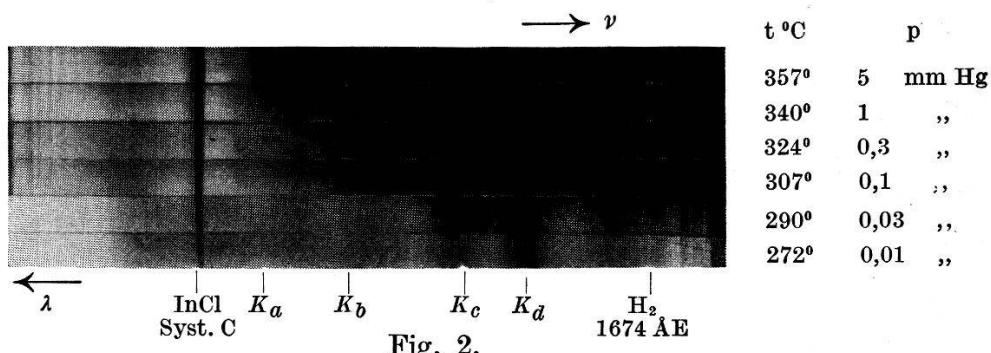
Bei  $\text{InCl}_2$  soll auch die *Absorption des überhitzten Dampfes* untersucht werden. Zu diesem Zweck wird das Salz in ein Absorptionsgefäß gefüllt, das ein langes Ansatzrohr und daran zwei gut entgaste Abschmelzstellen besitzt. Nach dem Abschmelzen an der ersten Stelle kann man mit zwei elektrischen Öfen erreichen, dass sich im Absorptionsgefäß der gewünschte Druck des gesättigten Dampfes einstellt, während alles überschüssige Salz im Ansatzrohr zurückbleibt. Durch Abschmelzen an der zweiten Stelle wird dieser Füllungszustand des Gefäßes festgehalten.

**§ 3. Messmethodik.** Die Wasserstofflampe wird zur Exposition eingeschaltet, wenn sich im Absorptionsrohr das thermische Gleichgewicht bei der gewünschten Temperatur eingestellt hat, und die Apparatur bis auf etwa 0,005 mm Hg evakuiert ist. Ein kleines Gefäß mit stets frischem Phosphorpentoxyd verbessert das Vakuum. Die Expositionszeiten betragen 5—25 Min., je nach Wellenlängenregion. Die Kassette lässt sich mit Hilfe eines Elektromagneten von aussen verschieben, so dass im geschlossenen Spektrographen vier Aufnahmen auf die gleiche Platte gemacht werden können. Neben HILGERS Schumann-Platten kommen auch „Special Ilford QIII-Plates“ zur Verwendung. Die Schicht der letzteren ist gegen mechanische Verletzungen fast so unempfindlich wie die der gewöhnlichen Platten. Außerdem schleiern sie nicht, sind aber weniger kontrastreich als Schumann-Platten. Deshalb empfiehlt

<sup>1)</sup>  $\text{InBr}_2$  war durch  $\text{HgBr}_2$  verunreinigt, s. § 8.

sich für QIII-Platten die Verwendung von Hydrochinon-Entwickler. Leider verlangen sie etwa drei mal längere Expositionszeiten als Schumann-Platten. Bei der Ausmessung der Aufnahmen dienen die Emissionslinien des Wasserstoffmoleküls als Bezugslinien. Aufnahmen der CO-Banden<sup>1)</sup> und des Al-Funkens ergeben zusammen die Dispersionskurve. Die kurzwellige Grenze des untersuchten Gebietes ist durch die Absorption der dünnen Quarzfenster bestimmt. Sie verschiebt sich mit der Temperatur von ca. 1490 ÅE bei 20° C bis ca. 1650 ÅE bei 400° C. Die Absorptionsmaxima werden bei möglichst niedriger Temperatur gemessen, da sich die Kontinua mit steigender Temperatur etwas nach längeren Wellen verschieben und verbreitern. Wellenlängenbestimmungen von Absorptionsmaxima sind je nach Region mit einem wahrscheinlichen Fehler von  $\pm 5$  bis  $\pm 15$  ÅE behaftet. Wo Drucke angegeben sind, wurden sie aus den Messungen von ROBERT<sup>2)</sup> extrapoliert (seine Untersuchungen erstrecken sich über das Gebiet von 1 mm bis 760 mm Hg). Die Fehler der Temperaturmessung werden auf ca.  $\pm 10^{\circ}$  C geschätzt.

#### Ergebnisse der Absorption.



InCl<sub>2</sub> Absorptionskontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$ ,  $K_d$ .

Vakuum-Flusspatspektrograph, Ilford Q III-Platten.

$t^{\circ}$  = Substanztemperatur,  $p$  = Sättigungsdruck,  $\lambda$  = Wellenlänge.

**§ 4. Indiumchloride.** In Fig. 2 sind 5 Absorptionsaufnahmen reproduziert, die bei verschiedenen Temperaturen an einem mit InCl<sub>2</sub> gefüllten Rohr gemacht wurden. Sie enthalten das bekannte, von WEHRLI und MIESCHER (l. c.) gefundene Bandensystem *C* des InCl, welches schon bei kleinen Partialdrucken von InCl erscheint. Daneben erkennt man 4 kurzwellige Kontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$  und  $K_d$ , die bei steigendem Druck nacheinander erscheinen, das kurzwelligste  $K_d$  zuerst. Genauere Daten enthält Tabelle 1.

<sup>1)</sup> Die Wellenlängen der CO-Banden wurden der Arbeit von L. B. HEADRICK und G. W. FOX, Phys. Rev. 35, 1034, 1930, entnommen.

<sup>2)</sup> C. ROBERT, H.P.A. 9, 405, 1936.

**Tabelle 1.**  
*Absorptionskontinua von  $InCl_2$ .*

Absorptionskontinuum	$K_a$	$K_b$	$K_c$	$K_d$
$\lambda$	2390 ÅE	2160 ÅE	1920 ÅE	1818 ÅE
$V$	5,16 e-Volt	5,71 e-Volt	6,42 e-Volt	6,78 e-Volt
$t^0$	285°	260°	257°	237°
$p$	0,03 mm	0,005 mm	0,004 mm	0,001 mm
$i$	1	6	36	50

$\lambda$  = Wellenlänge des Absorptionsmaximums

$V$  = Energie eines absorbierten Lichtquants in Elektronvolt

$t^0$  = Temperatur der Substanz, bei der das betr. Kontinuum erscheint, in Celsiusgraden

$p$  = Sättigungsdruck von  $InCl_2$  bei  $t^0$  C in mm Hg

$i$  = geschätzte relative Intensität bei gleichem Druck.

Dass diese Absorptionskontinua  $InCl_2$  zum Träger haben, beweisen die folgenden Versuche: Ein mit  $InCl$  gefülltes Rohr gibt in Absorption die gleichen Kontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$ ,  $K_d$ , jedoch schwächer und von einem ausgedehnten Kontinuum überdeckt, dessen langwellige Grenze sich mit wachsendem Druck gegen Rot verschiebt. Bei  $p = 1$  mm Hg befindet sie sich bei 2200 ÅE. Wird mit  $InCl$  noch etwas überschüssiges Indium in das Absorptionsgefäß eingefüllt, so verschwinden die 4 Kontinua  $K_a$ – $K_d$ . Es bleibt das flache Kontinuum, das mit dem von ROBERT (l. c.) am  $InCl$ -Dampf im nahen Ultraviolet festgestellten Kontinuum identisch ist. Innerhalb des untersuchten Gebietes ( $\lambda \geq 1500$  ÅE) tritt nun kein Absorptionsmaximum mehr auf. Das Verschwinden der Kontinua  $K_a$ – $K_d$  beweist, dass sie entweder  $InCl_2$  oder  $InCl_3$  zum Träger haben, aber nicht  $InCl$ . Ob  $InCl_2$  oder  $InCl_3$ , entscheiden Absorptionsaufnahmen an einem mit  $InCl_3$  gefüllten Rohr. Diese zeigen nämlich wieder die Kontinua  $K_a$ – $K_d$ , jedoch schwächer als bei  $InCl_2$  und gleichzeitig von einem ausgedehnten Kontinuum überdeckt. Die langwellige Grenze des letzteren verschiebt sich mit steigendem Druck rasch gegen das Sichtbare. Der Vergleich mit der von ROBERT angegebenen Absorptionsgrenze (2400 ÅE bei  $p = 1$  mm Hg) zeigt, dass es sich dabei um das vom genannten Verfasser festgestellte,  $InCl_3$  zugehörige Absorptionskontinuum handelt. Der Träger der Kontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$  und  $K_d$  hingegen muss das 3-atomare  $InCl_2$  (oder eines seiner Polymere) sein; denn diese Absorptionskontinua treten auf und verschwinden mit diesem Molekül und sind im Spektrum des Dampfes über  $InCl_2$  am intensivsten ausgebildet.

§ 4. *InCl<sub>2</sub>-Dampf überhitzt.* Die Frage, ob die 4 Absorptionskontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$ ,  $K_d$  dem Molekül  $InCl_2$  selbst oder einem seiner Polymere  $In_2Cl_4$  oder  $In_3Cl_6$  zuzuschreiben sind, wird durch Absorptionsversuche an überhitztem  $InCl_2$ -Dampf entschieden. ROBERT (l. c.) schliesst nämlich aus seinen Druckmessungen, dass  $InCl_2$  oberhalb 590° C sicher nicht mehr polymerisiert ist. Wenn eines der Absorptionskontinua zu  $In_2Cl_4$  gehörte, würde an dieser Stelle des Spektrums der Dampf bei Temperaturen über 590° C und gleichbleibendem Druck wieder durchsichtiger werden, da die Trägermoleküle des betreffenden Kontinuums verschwinden. Ein Absorptionskontinuum des Monomers hingegen erfährt bei höheren Temperaturen eine Verbreiterung, weil mit steigender Temperatur eine wachsende Zahl von Molekülen in höhere Oszillationsstufen des Grundzustandes gelangt, und eine Verstärkung, weil sich der Partialdruck des Monomers mit dem Rückgang der Polymerisation vergrössert. Von den beiden Absorptionsrohren für die Messung des überhitzten  $InCl_2$ -Dampfes wurde das erste bei 270° C und einem Druck von 0,01 mm Hg abgeschmolzen. Bei Temperaturen über 270° C ist der Dampf in diesem Gefäss überhitzt. Die Dampfdichte bleibt darin so gering, dass sich die Absorption im Gebiete der Kontinua  $K_c$  und  $K_d$  noch bei 600° C verfolgen lässt. Im zweiten Gefäss, das bei 307° C und einem Druck von 0,1 mm Hg abgeschmolzen wurde, ist die Dichte so gross, dass man daran die Veränderungen der andern Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  bei 600° C untersuchen kann. Alle 4 Kontinua zeigen ein ähnliches Verhalten. Bei der Erwärmung auf 590° C, wo die Polymerisation aufhört, verstärken sie sich. Neben dieser Verstärkung tritt auch eine Verbreiterung der Absorptionskontinua auf, so dass keine Maxima mehr zu erkennen sind. Es handelt sich dabei um eine normale Temperaturverbreiterung. Daraus folgt, dass die Träger des Spektrums bei höheren Temperaturen nicht verschwinden, sondern dass sich im Gegenteil die Zahl der Trägermoleküle vergrössert. Die Verstärkung aber zeigt deutlich, dass die 4 Kontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$ ,  $K_d$  dem 3-atomaren Monomer  $InCl_2$  zuzuordnen sind.

§ 5. Das *Absorptionsspektrum von InBr<sub>2</sub>* besteht aus 4 Kontinua, die jenen von  $InCl_2$  vollkommen entsprechen. Deshalb werden sie gleichfalls mit  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$ ,  $K_d$  bezeichnet. Tabelle 2 enthält die Wellenlängen der Absorptionsmaxima und die Substanztemperaturen  $t^0$  C, bei denen sie sich deutlich ausbilden. Ihnen entsprechen Sättigungsdrucke von 0,02—1 mm Hg. Wie beim Chlorid erscheinen die Kontinua des Bromids bei steigendem Druck nacheinander, das kurzwelligste  $K_d$  zuerst. Der Vergleich

mit dem Chlorid (Tabelle 2) zeigt, dass alle 4 Maxima von  $\text{InBr}_2$  gegenüber den entsprechenden von  $\text{InCl}_2$  systematisch nach langen Wellen verschoben sind. Die genannten Tatsachen werden in Anbetracht der nahen chemischen Verwandtschaft von  $\text{InBr}_2$  und  $\text{InCl}_2$  als genügend erachtet, um die Zuordnung des gefundenen Absorptionsspektrums zu  $\text{InBr}_2$  sicherzustellen.

Tabelle 2.

Absorptionskontinua der 3-atomaren Halogenide.

Salz	Maxima kontinuierlicher Absorption							
	$K_a$		$K_b$		$K_c$		$K_d$	
	ÅE	$t^{\circ}$ C		ÅE	$t^{\circ}$ C		ÅE	$t^{\circ}$ C
$\text{InCl}_2$	2390	325°	2160	290°	1920	287°	1818	278°
$\text{InBr}_2$	2555	300°	2275	280°	2060	260°	1895	200°
$\text{InJ}_2$	2640	150°	2465	140°	2100	130°	—	—
$\text{GaCl}_2$	2275	178°	2130	150°	1990	128°	1735	82°

§ 6.  $\text{InJ}_2$ . Die Absorption des Dampfes über  $\text{InJ}_2$  ist mit weniger deutlichen Absorptionsmaxima ausgezeichnet als jene von  $\text{InCl}_2$  oder  $\text{InBr}_2$ . Das ausgeprägteste relative Maximum liegt bei 3080 ÅE. Genau an dieser Stelle liegt aber ein Absorptionsmaximum von  $\text{InJ}$ <sup>1</sup>). Da dieses 2-atomare Molekül sich ebenfalls im Absorptionsrohr befindet, ist es als Träger des beobachteten Kontinuums zu betrachten. Auf der kurzweligen Seite desselben nimmt die Absorption fast gleichmäßig zu bis an das Ende des untersuchten Gebietes. Die Wellenlängen von drei sehr flachen relativen Maxima sind in Tabelle 2 eingetragen. Erst die Fluoreszenzversuche (vgl. § 13) werden beweisen, dass das kurzwelligste dieser Kontinua als  $K_c$  zu bezeichnen ist. Ob bei  $\text{InJ}_2$  ebenfalls ein Absorptionskontinuum  $K_d$  existiert, lässt sich nicht entscheiden. Wenn es vorhanden ist, wird es durch die ausgedehnten Kontinua von  $\text{InJ}$  und  $\text{InJ}_3$  überdeckt.

§ 7.  $\text{GaCl}_2$ . Absorptionsaufnahmen am Dampf über  $\text{GaCl}_2$  ergeben ebenfalls 4 Kontinua (vgl. Tabelle 2). Das kurzwelligste erscheint bei der niedrigsten Temperatur (82° C). Die übrigen folgen mit wachsendem Druck in der Reihenfolge zunehmender Wellenlängen. Das langwelligste Kontinuum wird wie bei den In-Halogeniden als  $K_a$  bezeichnet, die übrigen als  $K_b$ ,  $K_c$ ,  $K_d$ .

<sup>1)</sup> Vgl. M. WEHRLI und E. MIESCHER, I. c. Dem teilweise prädissozierten Bandensystem C von  $\text{InCl}$  (vgl. § 4) entspricht bei  $\text{InBr}$  ein Fluktuationsspektrum und bei  $\text{InJ}$  ein Kontinuum.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit von LAUBENGAYER und SCHIRMER<sup>1)</sup> über die Galliumchloride werden die Dampfdrucke von  $\text{GaCl}_2$  angegeben. Die Existenz des Monomers  $\text{GaCl}_2$  (neben Polymeren) wird aus dem Dampfdruck für die Temperaturen zwischen 400° C und 470° C gefolgert. Wenn aber die Absorptionskontinua  $K_a$ — $K_d$  dem Monomer  $\text{GaCl}_2$  angehören, wie aus Analogie mit  $\text{InCl}_2$  anzunehmen ist, so müssen die 3-atomaren Moleküle im Dampf über  $\text{GaCl}_2$  schon von 130° C an auftreten. (Kontinuum  $K_a$  erscheint nämlich bei 82° C Substanztemperatur, und die Rohrtemperatur liegt ca. 50° höher.)

§ 8. *Diskontinua.* In den Absorptionsaufnahmen der Dämpfe von  $\text{InCl}_2$  und  $\text{InBr}_2$  finden sich neben den beschriebenen Kontinua auch einzelne Diskontinua. Im Dampf über  $\text{InCl}_2$  treten bei 300° C drei diffuse Banden auf. Ihre Wellenlängen betragen 1970, 2002 und 2042 ÅE. Der Träger dieses Systems kann nicht angegeben werden.

Das Spektrum des Dampfes über  $\text{InBr}_2$  enthielt ebenfalls ein Diskontinuum. Eine genauere Untersuchung am 1m-Vakuumgitter ergab 40 Kanten eines diffusen Bandensystems. Der Vergleich mit dem bekannten System von  $\text{HgBr}_2$ <sup>2)</sup> zeigte jedoch, dass es sich um eine Verunreinigung durch dieses Salz handelte.

*Zusammenfassung:* Die Absorptionsspektren der 3-atomaren Halogenide  $\text{InCl}_2$ ,  $\text{InBr}_2$ ,  $\text{InJ}_2$  und  $\text{GaCl}_2$  enthalten im Ultravioletten je 4 Absorptionskontinua  $K_a$ ,  $K_b$ ,  $K_c$  und  $K_d$  (mit Ausnahme von  $\text{InJ}_2$ , an dem  $K_d$  nicht beobachtet wurde).

Beim Übergang vom Chlorid zum Bromid und Jodid rücken die Absorptionskontinua nach längeren Wellen (Vgl. Tab. 2). Eine Verschiebung im gleichen Sinne zeigt sich auch bei den Spektren der 2-atomaren Gallium-, Indium- und Thallium-Halogenide und bei den 3-atomaren Quecksilber- und Cadmium-Halogeniden (l. c.).

Wird Indium durch Gallium ersetzt, so verschieben sich beim 3-atomaren Chlorid die Absorptionsmaxima nach kürzeren Wellen. Bei den 2-atomaren Halogeniden der dritten Gruppe des periodischen Systems stellten MIESCHER und WEHRLI (l. c.) eine fast genau lineare Abhängigkeit der Termhöhen von der Summe der Ordnungszahlen der Atome fest. In Fig. 3 sind die Absorptionsmaxima der untersuchten 3-atomaren Halogenide im Volt-Masstab als

<sup>1)</sup> A. W. LAUBENGAYER und F. B. SCHIRMER, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 1978, 1940. Da die Temperaturen, bei denen der  $\text{GaCl}_2$ -Dampf untersucht wurde, unter dem Schmelzpunkt liegen, können die Sättigungsdrucke nicht aus den für Temperaturen über dem Schmelzpunkt vorliegenden Druckmessungen extrapoliert werden.

<sup>2)</sup> Vgl. M. WEHRLI, H.P.A. **11**, 339, 1938.

Funktionen von  $\sum_{\nu=1}^3 Z_{\nu}$  dargestellt, wo  $Z_{\nu}$  die Ordnungszahlen der Atome im Trägermolekül bedeuten. Den 4 Kontinua  $K_a$ — $K_d$  entsprechen 4 Gerade, die nahezu parallel sind. Die aufgetragenen Absorptionsmaxima weichen durchschnittlich um 0,1 e-Volt von den Geraden ab, wobei zu berücksichtigen ist, dass ihre Bestimmung mit einem mittleren Fehler von  $\pm 0,06$  e-Volt behaftet ist.

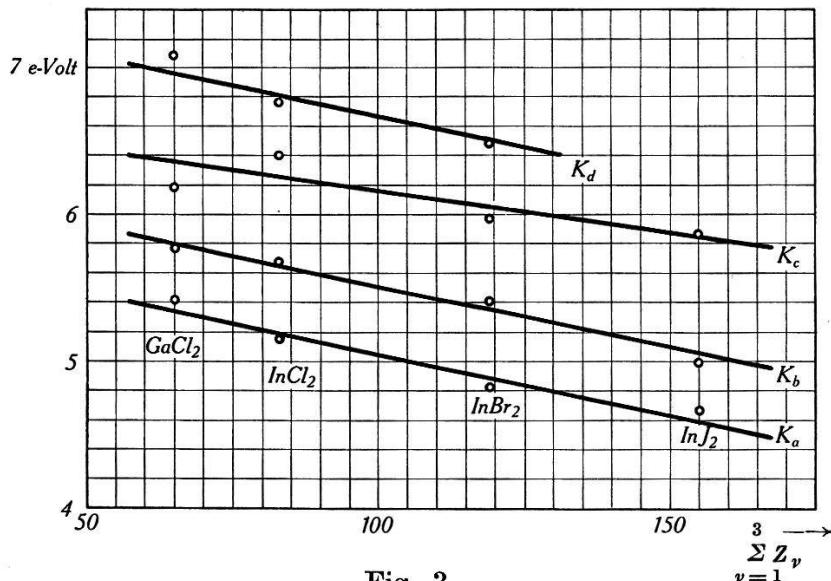


Fig. 3.

Absorptionsmaxima der Salzdämpfe  $MX_2$  als Funktionen von  $\sum_{\nu=1}^3 Z_{\nu}$ .  
 $M = \text{In oder Ga, } X = \text{Cl, Br oder J, } Z_{\nu} = \text{Ordnungszahlen der Atome.}$

Jedes der 4 Absorptionskontinua ist Anregungsgebiet für mindestens einen Photodissoziationsprozess. Von den untersuchten Salzmolekülen kann also jedes auf mindestens vier Arten photodissoziieren. Über die dabei entstehenden Dissoziationsprodukte und deren Anregung geben *Fluoreszenzversuche* Auskunft, die in den folgenden Paragraphen beschrieben sind.

## II. Fluoreszenz.

**§ 9. Apparaturen.** Zur Untersuchung der Dissoziationsfluoreszenz 3-atomarer Indiumhalogenide werden verschiedene Apparaturen verwendet: eine erste für die Einstrahlung im Schumanngebiet, eine andere für die Einstrahlung im Quarz-Ultraviolett und schliesslich eine kleine photographische Kamera, die in Verbindung mit einer der genannten Apparaturen gestattet, das Fluoreszenzlicht unzerlegt zu photographieren.

a) Für die Fluoreszenzversuche, bei denen das erregende Licht dem *Vakuum-Ultraviolett* angehört, wurde die von *Wieland* (l. c.)

beschriebene Apparatur mit nur unwesentlichen Änderungen nachkonstruiert. Die Apparatur ist in Fig. 4 schematisch dargestellt und in Fig. 6, zusammen mit der angesetzten Kamera, photographiert. Der kondensierte Funke wird von einem Streutransformator<sup>1)</sup> mit regulierbarem magnetischem Nebenschlussjoch gespiesen. Dessen Primärseite ist an 190 Volt Wechselstrom angeschlossen. Sekundär beträgt seine Spannung 15000 Volt und seine Leistung 1 kW. Zwei „Minosflaschen“ mit einer Kapazität von je 4000 cm und eine Sicherheitsfunkenstrecke sind dem kondensierten Funken (*F*) parallel geschaltet. Als Elektroden dienen

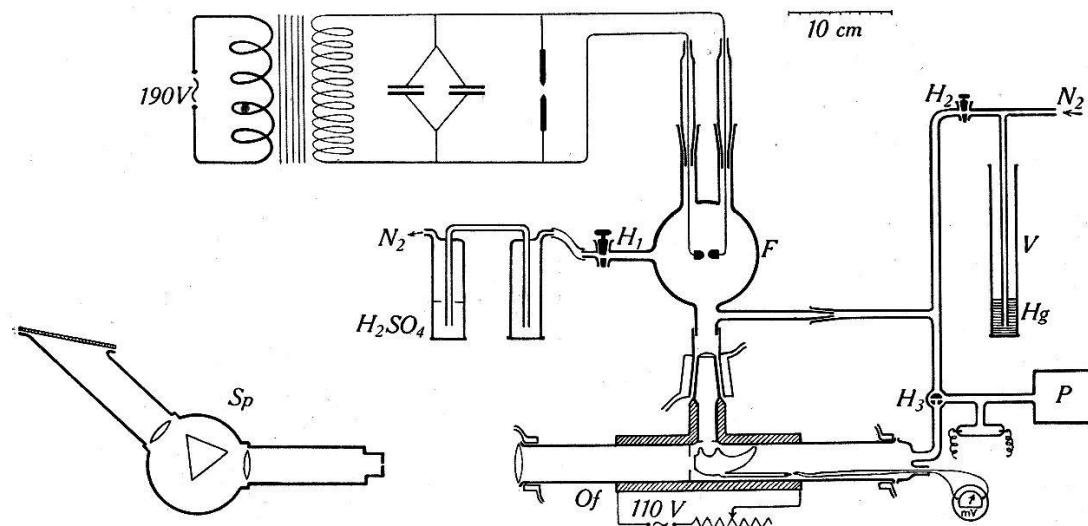


Fig. 4.  
Vakuum-Fluoreszenz-Apparatur (a).

*F* = Funke; *H*<sub>1</sub>, *H*<sub>2</sub>, *H*<sub>3</sub> = Hähne; *Of* = Ofen; *P* = Pumpe; *Sp* = Spektrograph;  
*V* = Überdruckventil.

kurze Rundstäbe aus Silber, Zink, Aluminium oder Calcium. Der Funke brennt in einem Pyrexkolben, der von sauerstofffreiem Stickstoff durchströmt wird. Der Stickstoff strömt aus der Stahlflasche durch das Überdruckventil (*V*) in den Pyrexkolben und durch eine Waschflasche mit konz. Schwefelsäure wieder hinaus. Der Reinstickstoff ist für ultraviolettes Licht bis 1400 ÅE durchlässig. Der elektrische Ofen (*Of*) besteht aus einem Pyrexrohr und wird von einer doppelstufigen Pfeifferpumpe evakuiert. Er ist mit dem Pyrexkolben durch einen Normalschliff verbunden, dessen messingene Hülse mit Wasser gekühlt wird. Auf den Kern des Schliffes ist eine Flusspatlinse aufgekittet (Brennweite 5 cm, Durchmesser 23 mm), die das Vakuum des Ofens abschliesst und das Funkenlicht in das Fluoreszenzgefäß wirft. Dieses evakuierte Gefäß aus

<sup>1)</sup> Streutransformator aus den elektrotechnischen Werkstätten E. SCHWOB, Basel.

geschmolzenem Quarz<sup>1)</sup> enthält einige Hundertstel Gramm des zu untersuchenden Salzes. Es lässt das erregende Licht durch ein dünnwandiges, bis 1500 ÅE durchlässiges Fenster eintreten (s. Fig. 4). Das Fluoreszenzlicht wird durch ein planparalleles Fenster hindurch beobachtet, dem gegenüber sich eine aussen mit Russ geschwärzte Wood'sche Lichtfalle befindet. An der kältesten Stelle des Gefäßes wird mit Hilfe eines Kupfer-Konstantan-Thermoelementes die Temperatur gemessen. Eine Quarzlinse (Durchmesser 4 cm, Brennweite 6,5 cm) schliesst den Ofen gegen den Spektrographen (*Sp*) hin und bildet das Fluoreszenzlicht auf dessen Spalt ab. Der verwendete grosse Quarzspektrograph von FUESS hat das Öffnungsverhältnis 1:11.

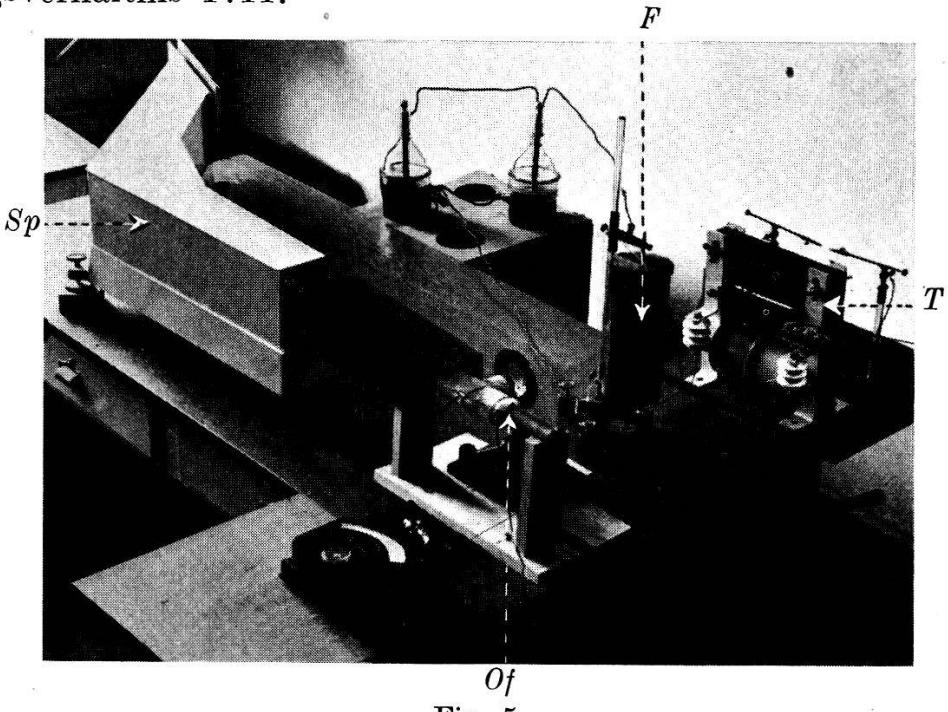


Fig. 5.

Fluoreszenz-Apparatur (b).

*F* = Funke, *Of* = Ofen, *Sp* = Glasspektrograph, *T* = Transformator.

b) Für Fluoreszenzuntersuchungen mit Einstrahlung im *Quarz-Ultraviolett* (oberhalb 1850 ÅE) wird eine lichtstärkere Apparatur verwendet, die in Fig. 5 abgebildet ist. Der kondensierte Funke (*F*), welcher in der oben beschriebenen Weise gespiesen wird, brennt in Luft. Als Elektroden dienen schneidenförmig zugefeilte Rundstäbe aus Aluminium, Zink, Eisen, Silber oder Cadmium, deren Durchmesser 5 mm und deren Abstand 5—7 mm beträgt. Eine grosse Quarzlinse (Durchmesser 5,6 cm, Brennweite 8 cm) erzeugt ein lichtstarkes Bild des Funken im Innern des oben beschriebenen Fluoreszenzgefäßes. Zwischen Funken und Linse werden nötigen-

<sup>1)</sup> Alle verwendeten Quarzgefäße wurden von der USINE SILECTRA, Uster geliefert.

falls Filter eingeschoben. Der elektrische Ofen (*Of*) besteht in diesem Fall aus einem Stahlrohr mit einem gegen den Funken offenen, konischen Ansatz. Eine zweite Quarzlinse bildet das Innere des Fluoreszenzgefäßes auf den Spalt des Spektrographen (*Sp*) ab. Sie verschliesst zugleich das eine Ende des elektrischen Ofens. Das andere Ende trägt einen eisernen Deckel mit zwei Bohrungen für das Thermoelement. Wegen der grösseren Lichtstärke wird für Fluoreszenzlicht, dessen Wellenlängen oberhalb 3900 Å liegen, ein im hiesigen Institut konstruierter Glasspektrograph verwendet, der mit einer Optik von HILGER & Co. Ltd. ausgerüstet ist. Sein Öffnungsverhältnis beträgt 1:7.

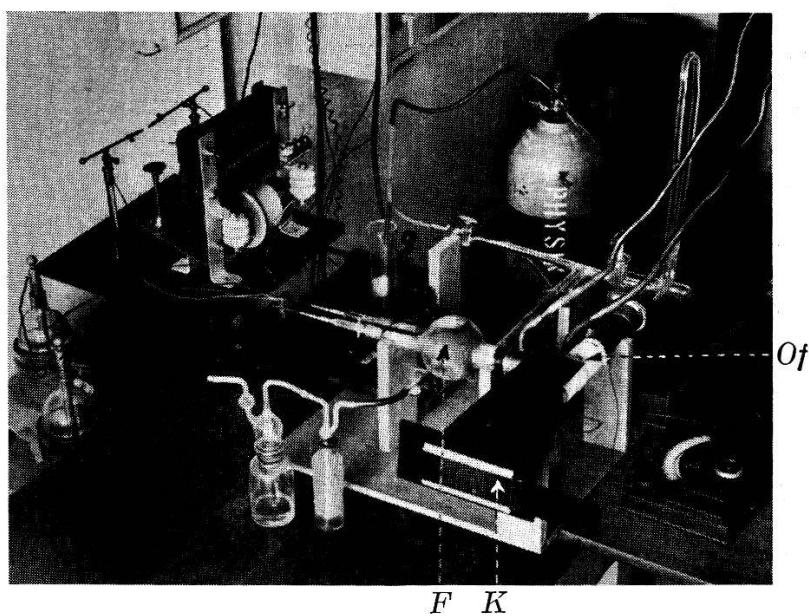


Fig. 6.  
Vakuum-Fluoreszenz-Apparatur mit Kamera (c).  
*F* = Funke, *Of* = Ofen, *K* = Kamera.

c) Fluoreszenzen geringer Intensität, die vollständig im Ultravioletten liegen, sind sehr schwer zu finden, da man gleichzeitig den günstigsten Druck und die geeigneten Funkenelektroden suchen muss. Dabei hat sich das Photographieren des unzerlegten Fluoreszenzlichtbüschels als vorteilhaft erwiesen.

Bei den beiden Apparaturen a) und b) kann an Stelle des Spektrographen eine kleine *Kamera* (*K* in Fig. 6) an den Ofen angesetzt werden. Wo sich sonst der Spalt des Spektrographen befindet, liegt jetzt eine photographische Platte, auf die der fluoreszierende Lichtkegel abgebildet wird.

§ 10. *Versuchsmethodik und Vorversuche.* Die Füllung der Fluoreszenzgefäße erfolgt in gleicher Weise wie die der Absorptionsgefäße (vgl. § 2). Die *Vakuum-Fluoreszenzapparatur*

wird vor jeder Aufnahme vollständig evakuiert und auf ihre Dichtigkeit geprüft. Dann stellt man den Hahn  $H_3$  (Fig. 4) so, dass die Pumpe nur noch mit dem Ofen verbunden bleibt, während der Funkenkolben sich mit Stickstoff füllt. Hat der elektrische Ofen das Fluoreszenzgefäß auf die gewünschte Temperatur gebracht, so schaltet man den Funken ein. Während der Aufnahme strömt der Reinstickstoff durch den Kolben, und die Pumpe läuft ununterbrochen. In den Spektrographen und in der Kamera werden für das Gebiet zwischen 2500 und 4200 ÅE Radio-Eclair-Platten<sup>1)</sup>, für das Sichtbare Agfa-ISS-Platten verwendet. Als Vergleichsspektren dienen die Funkenlinien, welche als Streulicht stets neben dem Fluoreszenzspektrum auftreten, oder das Eisenspektrum.

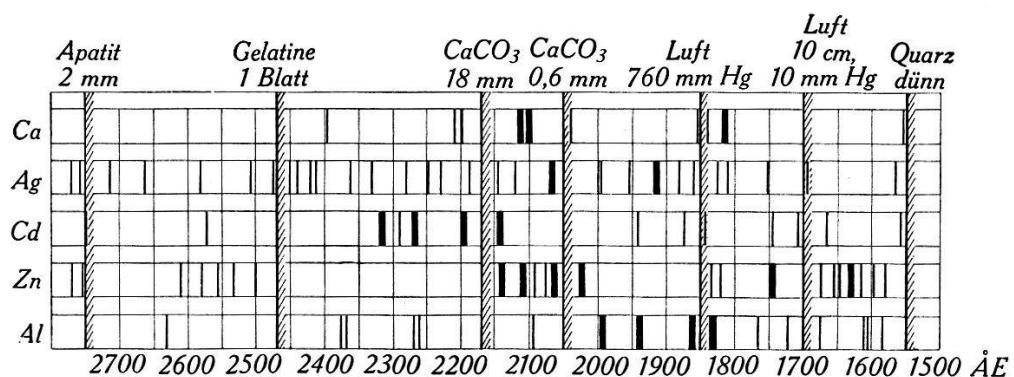


Fig. 7.  
Funkenspektren und Filter.

Vorversuche an  $HgCl_2$ , die zum Ausprobieren der Apparatur a) gemacht wurden, ergaben befriedigende Resultate. Die ersten Versuche an  $InCl_2$  zeigten jedoch, dass die Dissoziationsfluoreszenz dieses Salzes, wenn sie überhaupt existiert, sehr viel schwächer sein muss als jene von  $HgCl_2$ . Es war deshalb eine lichtstärkere Apparatur nötig, die in § 9 unter b) beschrieben wurde. Mit Ausnahme von Kontinuum  $K_d$  von  $InCl_2$ , das im Schumanngelände liegt, lassen sich alle Absorptionskontinua von  $InCl_2$ ,  $InBr_2$  und  $InJ_2$  mit dieser Apparatur untersuchen. Die Belichtungszeiten betragen 3—18 Stunden. Bei so langen Belichtungszeiten gestaltet sich der Entscheid darüber, ob die Einstrahlung in ein bestimmtes Kontinuum der Tabelle 2 überhaupt Fluoreszenz erregt, äußerst mühsam. Die Verwendung der kleinen Kamera erleichtert die Aufgabe, denn mit ihrer Hilfe können selbst schwache Fluoreszenzen in ca. 5 Minuten photographiert werden. Die Kamera ist auch geeignet zur raschen Bestimmung der wirksamen Funken und der günstigsten Temperatur.

<sup>1)</sup> Radio-Eclair-Platten von der Fa. GUILMINOT, Paris.

Zur genauen Abgrenzung der Anregungsgebiete müssen Filter in den Strahlengang des erregenden Lichtes eingeschaltet werden. In Vorversuchen wurden die Durchlässigkeitsgrenzen verschiedener Filter mit Hilfe einer Wasserstofflampe und eines Cadmiumfunkens bestimmt. Ihre Durchlässigkeitsgrenzen und die stärksten Linien der verwendeten Funken sind in Fig. 7 dargestellt. Neben den dort eingezeichneten Kalkspatfiltern von 0,6 und 18 mm Dicke werden auch solche von 3 und 6 mm verwendet<sup>1)</sup>.

**Tabelle 3.**  
Fluoreszenz von  $InCl_2$  (Anregung oberhalb 1850 ÅE).

Im Fluoreszenzlicht beobachtete Sequenzen		Wellenlängen der in Emission intensivsten Kanten (nach WEHRLI und MIESCHER, l. c.)
$v' - v''$	ÅE	ÅE
System A von $InCl$		
1	3558	3557, 3554, 3552
2	3514	3515, 3513, 3512
3	3473	3472, 3471
System B von $InCl$		
-2	3577	3578 <sup>0)</sup>
-1	3536	3538, 3535
0	3500	3499, 3497
1	3455	3458, 3457, 3455
2	3423	3419, 3418, 3417

<sup>0)</sup> berechnet, in Emission nicht beobachtet.

$v', v''$  = Oszillationsquantenzahlen im oberen und unteren Elektronenzustand.

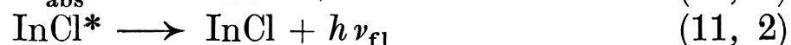
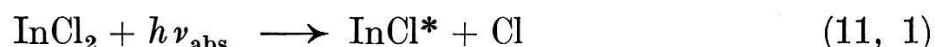
§ 11. *Fluoreszenz von  $InCl_2$ .*  $InCl_2$ -Dampf wird bei einem Druck von 0,05 mm Hg durch einen in Luft brennenden Cd-Funken zu einer schwachen Fluoreszenz angeregt. Ein ebenfalls in Luft brennender Funke zwischen Reinsilberelektroden vermag die gleiche Fluoreszenz etwas stärker zu erregen. Das Fluoreszenzspektrum besteht aus wenigen Banden im Gebiet zwischen 3400 und 3650 ÅE. Der Vergleich mit dem Emissionsspektrum von  $InCl$  (Tabelle 3) zeigt, dass die Fluoreszenz aus den beiden Bandensystemen A und B dieser Moleküle besteht. Im Fluoreszenzspektrum (Expositionszeit 3 Stunden, Spaltweite ca. 0,1 mm) sind

<sup>1)</sup> Diese Filter verschiedener Dicke wurden durch Spalten und Schleifen eines Doppelspates gewonnen, den uns das Naturhistorische Museum Basel geschenkt hat. Herrn Prof. M. REINHARD und Herrn Dr. O. GRÜTTER möchte ich für dieses Geschenk auch an dieser Stelle bestens danken.

die Sequenzen ( $v' - v'' = \text{const.}$ ) der beiden Bandensysteme nicht aufgelöst. Die zweite Kolonne der Tabelle 3 enthält die kurzwellige Kante der Sequenz. In der dritten Kolonne stehen zum Vergleich die Bandenkanten der betreffenden Sequenz, welche in der Emission am stärksten auftreten (nach WEHRLI und MIESCHER, l. c.).

Um Resonanzfluoreszenz von  $\text{InCl}$ , das sich in geringer Konzentration neben  $\text{InCl}_2$  im Fluoreszenzgefäß befindet<sup>1)</sup>, kann es sich nicht handeln, da keine Silberfunkenlinie mit den Absorptionsbanden von  $\text{InCl}$  koïnzidiert.

Die beobachtete Fluoreszenz ist also auf eine Photodissoziation zurückzuführen, die nach dem folgenden Schema verläuft:



$\text{InCl}^*$  angeregtes  $\text{InCl}$ -Molekül,

$h\nu_{\text{abs}}$  absorbiertes Lichtquant,

$h\nu_{\text{fl}}$  als Fluoreszenzlicht emittiertes Lichtquant.

Das absorbierte Lichtquant gehört zu einem der drei langwelligeren Kontinua  $K_a$ ,  $K_b$  oder  $K_c$  von  $\text{InCl}_2$ , denn das kurzwelligste Kontinuum  $K_d$  liegt im Schumanngebiet, kann also vom Licht der in Luft brennenden Funken nicht getroffen werden. Da die Fluoreszenz auch durch einen Zinkfunken angeregt wird, obwohl dieser im Gebiet von Kontinuum  $K_a$  (2390 ÅE) nur sehr schwache Linien aufweist (vgl. Fig. 7), kann das wirksame Licht auch nicht diesem langwelligsten Kontinuum angehören. Als Anregungsgebiete kommen also nur  $K_b$  und  $K_c$  in Frage. Um diese beiden Wellenlängengebiete zu trennen, werden Kalkspatfilter in den Strahlengang eingeschaltet. Aus Fig. 7 ist ersichtlich, dass der 0,6 mm dicke Kalkspatfilter die Silberfunkenlinie bei 2060 ÅE noch durchlässt, alle kurzwelligeren aber zurückhält. Das so filtrierte Licht des Silberfunkens erregt nur eine schwache Fluoreszenz. Cadmium- und Zinkfunken regen mit dem gleichen Filter fast nicht mehr an, obwohl sie im Gebiet von 2160 ÅE sehr starke Linien aufweisen. Das Absorptionskontinuum  $K_b$ , dessen Maximum genau bei 2160 ÅE liegt, scheidet deshalb aus. Als Anregungsgebiet für die gefundene Fluoreszenz von  $\text{InCl}_2$  (Systeme A und B) muss also Kontinuum  $K_c$  (1960 ÅE) angesehen werden. Das filtrierte Funkenlicht trifft noch dessen langwelligen Ausläufer.

Durch Variation der Funkelektroden und Filter wurde versucht, die beiden Systeme A und B getrennt anzuregen. Der Versuch misslang, und es war auch nicht möglich, eine deutliche Ver-

<sup>1)</sup> Die Anwesenheit der  $\text{InCl}$ -Moleküle im Dampf über  $\text{InCl}_2$  wurde in den Absorptionsspektren festgestellt (vgl. § 5).

änderung der relativen Intensitäten zu erreichen. Daraus folgt, dass das Anregungsgebiet für das System A sich mit jenem für das System B vollständig deckt und mit ihm zusammen Kontinuum  $K_c$  von  $\text{InCl}_2$  ausmacht.

Einstrahlung in  $K_d$  von  $\text{InCl}_2$  (1818 Å) ist nur mit der Stickstoff-Vakuum-Apparatur möglich. Eine sechsstündige Bestrahlung mit einem Ag-Funken war ergebnislos. Eine 18-stündige Aufnahme mit einem Ca-Funken brachte ein einwandfreies Resultat: es erscheint in Fluoreszenz eine einzige Bande des Systems C von  $\text{InCl}$ . Es ist die Bande bei 2694 Å mit den Oszillationsquantenzahlen  $v' = 0, v'' = 1$ . Man kann dieses spärliche Ergebnis verstehen. Im Gegensatz zur Absorption erscheint nämlich das System C von  $\text{InCl}$  auch in Emission sehr schwach. Der Grund

**Tabelle 4.**  
*Fluoreszenz von  $\text{InBr}_2$ .*

Im Fluoreszenzlicht beobachtete Sequenzen		Wellenlängen der in Emission intensivsten Kanten (nach WEHRLI und MIESCHER, l. c.)
$v' - v''$	ÅE	ÅE
System A von $\text{InBr}$		
-2	3820	3822, 3821
-1	3792	3790, 3789
0	3757	3759
1	3728	3728, 3727
2	3700	3702, 3701, 3700, 3698
3	3673	3673, 3672, 3670, 3669, 3668
System B von $\text{InBr}$		
-2	3713	3712, 3711
-1	3681	3681
0	3650	3651
1	3624	3632, 3629, 3628, 3626, 3625, 3624

$v', v''$  = Oszillationsquantenzahlen im oberen und unteren Elektronenzustand.

dafür liegt nach WEHRLI und MIESCHER (l. c.) in der Tatsache, dass schon der zweite Oszillationsterm des oberen Elektronenzustandes mit  $v' = 1$  prädissoziiert. Die Banden, welche den höheren Oszillationszuständen mit  $v' \geq 1$  entsprechen, können deshalb weder in Emission noch in Fluoreszenz erscheinen.

Das Fluoreszenzspektrum enthält bei Einstrahlung im Schumanngebiet auch die beiden Resonanzlinien des Indiums, die aber auf die Photodissoziation von  $\text{InCl}$  zurückzuführen sind (vgl. § 16).

Fluoreszenzversuche mit Einstrahlung in die Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  blieben ergebnislos. Der Zusammenhang zwischen Absorption und Fluoreszenz ist in Fig. 8 schematisch dargestellt.

§ 12.  $InBr_2$ .  $InBr_2$ -Dampf fluoresziert, wenn man ihn mit dem Licht von offenen Zn-, Cd-, Al- oder Ag-Funken bestrahlt. Im Fluoreszenzspektrum erscheinen die Bandensysteme A und B des Moleküls  $InBr$ . (Expositionszeit 3 Stunden, Druck 0,1 mm Hg.) Die

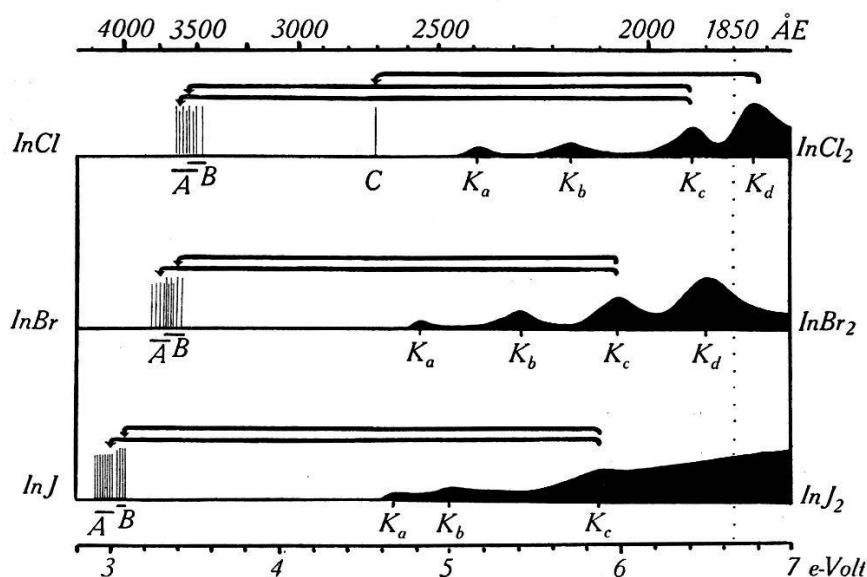


Fig. 8.

Absorption und Fluoreszenz der 3-atomaren In-Halogenide.

$A, B, C$  = als Fluoreszenzlicht emittierte Bandensysteme von  $InX$ ;  
 $K_a, K_b, K_c, K_d$  = Absorptionsmaxima von  $InX_2$ .

Banden beider Systeme treten in Sequenzen zusammen, von denen die sicher beobachteten in Tab. 4 aufgezählt und mit den in Emission beobachteten Banden verglichen werden.

Filterversuche zeigen, dass das Anregungsgebiet dieser Fluoreszenz mit Kontinuum  $K_c$  von  $InBr$  (2060 ÅE) zusammenfällt: ein 0,6 mm dickes Kalkspatfilter vermindert nämlich die Anregung des Silberfunkens nur wenig, während ein Cadmiumfunke durch 18 mm Kalkspat hindurch nur noch äusserst schwach anzuregen vermag. Im ersten Fall ist die kürzeste Wellenlänge der erregenden Funkenlinien gleich 2060 ÅE (vgl. Fig. 7). Die Einstrahlung erfolgt also noch im Kontinuum  $K_c$ , während der gefilterte Cadmiumfunke bei 2195 ÅE nur noch den langwelligen Ausläufer dieses Kontinuums treffen kann.

Eine Anregung des Systems A allein ist auch hier nicht möglich. In Fig. 8 gehen deshalb die beiden Pfeile, welche zu den Bandensystemen A und B von  $InBr$  führen, vom gleichen Punkt

in Kontinuum  $K_c$  von  $\text{InBr}_2$  aus. Einstrahlung in die beiden langwelligsten Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  erregt keine Fluoreszenz. Auch die Photodissoziation, welche auf Absorption in  $K_a$  folgt, ist hier im Gegensatz zu  $\text{InCl}_2$  nicht von Fluoreszenz begleitet.

§ 13.  $\text{InJ}_2$ -Fluoreszenz.  $\text{InJ}_2$  fluoresziert ebenfalls. Zur Anregung geeignet sind offene Funken zwischen Zink-, Cadmium-, Silber-, oder am besten Eisenelektroden. In Fig. 9 ist ein Teil einer 7-stündigen Aufnahme abgebildet, die mit einem Eisenfunken bei einer Substanztemperatur von  $230^\circ \text{C}$  gemacht wurde. Eine Emissionsaufnahme von  $\text{InJ}$  (mit Geisslerrohr) ist daneben kopiert. Der

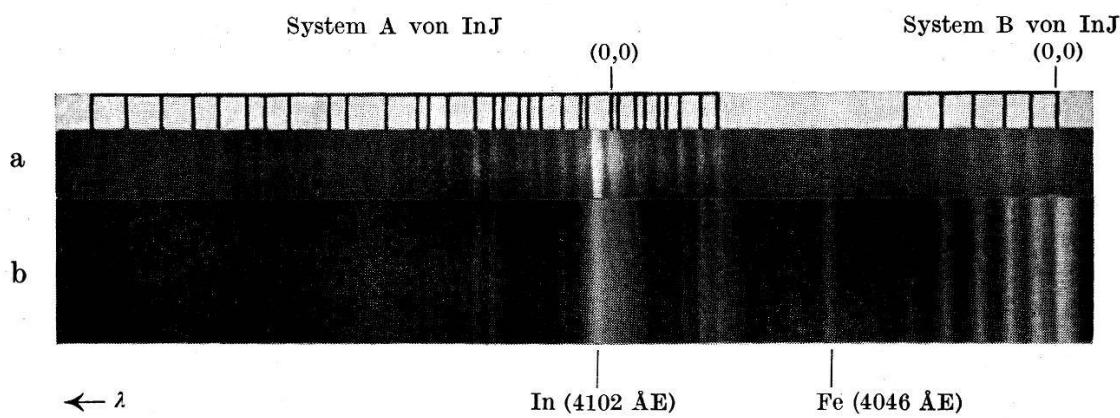


Fig. 9.  
 $\text{InJ}_2$ -Fluoreszenz.

- Fluoreszenzspektrum von  $\text{InJ}_2$ -Dampf, Anregung: Fe-Funken, Substanztemperatur  $230^\circ \text{C}$ , Expositionzeit 7 h. (Die Indiumlinie  $4102 \text{ \AA E}$  gehört zur Fluoreszenz von  $\text{InJ}$ .)
- Emissionsspektrum von  $\text{InJ}$  (Geisslerrohr).

Vergleich zeigt, dass auch das Fluoreszenzspektrum von  $\text{InJ}_2$  die beiden Bandensysteme A und B des 2-atomaren Jodids enthält. Die starke Indiumlinie  $4102 \text{ \AA E}$  (Fig. 9) hat mit der Fluoreszenz von  $\text{InJ}_2$  direkt nichts zu tun (vgl. § 16). Sie ist auf die Anwesenheit von  $\text{InJ}$ -Molekülen im Dampf von  $\text{InJ}_2$  zurückzuführen. Bei den Bandensystemen A und B bestünde also die Möglichkeit, dass sie am  $\text{InJ}$ -Dampf selbst durch den linienreichen Eisenfunken als Resonanzfluoreszenz angeregt würden. Dies ist aber nicht der Fall, wie der folgende Versuch beweist: Bringt man eine Glasplatte in den Strahlengang des erregenden Lichtes, so löscht die Fluoreszenz vollkommen aus. Mit einem Kohle-Kobalt-Bogen hingegen lässt sich durch eine Glasplatte hindurch starke Resonanzfluoreszenz von  $\text{InJ}$  anregen. Auch bei  $\text{InJ}_2$  werden also die Bandensysteme A und B nach erfolgter Dissoziation durch die angeregten  $\text{InJ}$ -Moleküle emittiert. Anregungsgebiet: Ein Kalkspatfilter von 3 mm Dicke (Anregung oberhalb  $2080 \text{ \AA E}$ ) reduziert die Intensität der

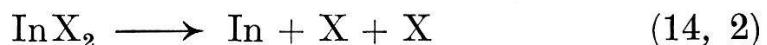
Fluoreszenz etwa auf einen Dritteln. 18 mm Kalkspat ( $\lambda \geqq 2170$  ÅE; Fig. 7) heben sie ganz auf. Das Anregungsgebiet für diese Dissoziationsfluoreszenz liegt also ungefähr bei 2100 ÅE (vgl. Fig. 8). Es ist als Kontinuum  $K_c$  zu bezeichnen und fällt mit dem kurzwelligsten der beobachteten, relativen Absorptionsmaxima zusammen (vgl. Absorption, § 6).

Das Fluoreszenzspektrum des Dampfes über  $\text{InJ}_2$  enthält ausser dem in Fig. 9 wiedergegebenen Teil noch ein langwelligeres System, das sich von 5030 ÅE bis zur Empfindlichkeitsgrenze der Agfa-ISS-Platten bei 6600 ÅE erstreckt. Das Anregungsgebiet dieses Spektrums, welches keine Kantenstruktur erkennen lässt, liegt zwischen 2000 und 2200 ÅE. Bei Absorption in den Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  wird keine Fluoreszenz beobachtet.

### Deutung der Fluoreszenz.

§ 14. Die Ergebnisse der Fluoreszenzversuche an den 3-atomaren Indium-Halogeniden (Fig. 8) zeigen, dass sämtliche bekannten Emissionssysteme der 2-atomaren Indium-Halogenide in den Fluoreszenzspektren der 3-atomaren Salzdämpfe erscheinen. Kontinuum  $K_c$  von  $\text{InX}_2$  ( $X = \text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  oder  $\text{J}$ ) ist das Erregungsgebiet für die Bandensysteme A und B von  $\text{InX}$ . Das System C besitzt nur beim Chlorid einen stabilen oberen Zustand und tritt deshalb nur im Emissionspektrum von  $\text{InCl}$  auf. Es erscheint im Fluoreszenzlicht von  $\text{InCl}_2$ , wenn bei der Einstrahlung Kontinuum  $K_d$  getroffen wird. Bei Einstrahlung in die Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  von  $\text{InX}_2$  wird keine Fluoreszenz beobachtet. Das Fluoreszenzspektrum des Jodids enthält noch ein langwelliges, scheinbar kontinuierliches System. Die Indiumlinien 4102 und 4511 ÅE treten nicht auf, wenn die Anregung in einem der Kontinua  $K_a$  bis  $K_d$  erfolgt, sondern erst bei kurzwelligerer Anregung. Sie gehören zur Fluoreszenz von  $\text{InX}$ .

Den Kontinua  $K_a$  bis  $K_d$  sollen nun bestimmte Photodissoziationen der Moleküle  $\text{InX}_2$  zugeordnet werden. Diese können auf drei verschiedene Arten dissoziieren:



Der Prozess (14, 3) ist äusserst unwahrscheinlich, da die beiden Halogenatome mit Valenzkräften nur an das Metallatom gebunden

sind<sup>1)</sup>). Nun enthält aber die Fluoreszenz im  $\text{InJ}_2$ -Rohr das erwähnte langwellige System, welches dem  $\text{J}_2$ -Molekül zuzuordnen ist. Fluoreszenzaufnahmen am Joddampf<sup>2)</sup> bei Zimmertemperatur (Erregung durch Cadmium-Punktlampe) enthalten nämlich genau das gleiche System zwischen 5030 und 6600 ÅE, an dem nur bei sehr engem Spalt Anzeichen einer Kantenstruktur zu erkennen sind. OLDENBERG<sup>3)</sup> beschreibt diese Fluoreszenz des  $\text{J}_2$ -Dampfes (200 ÅE breit um 5100 ÅE), die bei 2100 ÅE angeregt wird, unter der Bezeichnung „Photochemilumineszenz“. Er beobachtet sie bei Anwesenheit von Stickstoff im Fluoreszenzgefäß. Bei den angewendeten Temperaturen von 260°—280°C im  $\text{InJ}_2$ -Gefäß ist der  $\text{InJ}_2$ -Dampf als merklich dissoziiert anzunehmen. Die darin vorhandenen  $\text{J}_2$ -Moleküle werden wie im Oldenberg'schen Versuch bei 2100 ÅE angeregt und durch Fremdgase ( $\text{InJ}$  und  $\text{InJ}_2$ ) gestört. Das  $\text{J}_2$ -Spektrum in der Fluoreszenz von  $\text{InJ}_2$  lässt sich so ohne die Annahme von (14, 3) erklären.

Jedem Absorptionsprozess in einem der Kontinua  $K_a—K_d$  von  $\text{InX}_2$  folgt also ein Dissoziationsprozess vom Typus (14, 1) oder (14, 2), wobei noch zu entscheiden ist, in welchen Elektronenzuständen sich die abgetrennten Moleküle und Atome befinden. Nach WEHRLI und MIESCHER (l. c.) besitzen die  $\text{InX}$ -Moleküle die folgenden Elektronenzustände: Der Grundzustand ist ein  $^1\Sigma_0^+$ -Term. Darüber liegen vier  $^3\Pi$ -Zustände:  $^3\Pi_0^+$  und  $^3\Pi_1$ , die oberen Zustände der Systeme A und B und die Zustände  $^3\Pi_0^-$  und  $^3\Pi_2$ , die sich in der Nähe der ersteren befinden, jedoch metastabil sind. Der obere Zustand des Systems C ist ein  $^1\Pi_2$ -Zustand. Er besitzt bei  $\text{InCl}$  ein flaches Minimum, bei  $\text{InBr}$  ist er instabil, jedoch auch flach verlaufend, und bei  $\text{InJ}$  abstossend. Die in den Prozessen (14, 1) und (14, 2) abgetrennten Halogenatome können sich in ihrem Grundzustand ( $^2P_{3/2} = \text{X}$ ) oder im metastabilen Zustand ( $^2P_{1/2} = \text{X}'$ ) befinden. Die Energieunterschiede der beiden Zustände betragen in Elektronvolt bei

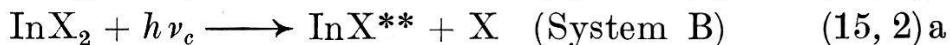
Übergang	Cl	Br	J
$X' - X$	0,1	0,45	0,94 e-Volt

<sup>1)</sup> Aus diesem Grunde ist die Möglichkeit, dass die beiden Halogenatome zugleich als gesättigtes Molekül abdissoziieren, in analogen Fällen nicht zur Deutung der Absorption oder der Fluoreszenz herangezogen worden. Vgl. auch die Untersuchungen an  $\text{PbX}_2$  von B. POPOV und H. NEUJMIN, Phys. Z. Sowj. **2**, 394, 1932; an  $\text{BiX}_3$  von H. NEUJMIN, Phys. Z. Sowj. **2**, 422, 1932.

<sup>2)</sup> Die Fluoreszenzaufnahmen des Joddampfes stellte mir Herr cand. phil. W. HÄLG zur Verfügung, wofür ich ihm bestens danke.

<sup>3)</sup> O. OLDENBERG, Z. f. Phys. **25**, 136, 1924.

§ 15. *Einstrahlung in Kontinuum  $K_c$  von  $\text{InX}_2$ .* Die Fluoreszenzversuche beweisen, dass vom Kontinuum  $K_c$  mindestens zwei Prozesse ausgehen:



$h\nu_c \dots$  in  $K_c$  absorbiertes Lichtquant

$\text{InX}^*, \text{InX}^{**} \dots$  InX-Moleküle in den Zuständen  ${}^3\Pi_0^+$  und  ${}^3\Pi_1$ .

Bezeichnet man die Dissoziationsarbeit für den Prozess (14, 1) mit  $D_2^1$ ), die Energiedifferenz von  $\text{InX}^{**}$  und  $\text{InX}$  mit  $h\nu_B$  und die Summe der kinetischen Energie der dissozierten Teile mit  $E_{\text{kin}}$ , so ergibt sich, wenn man von der Oszillationsenergie der beteiligten Moleküle absieht, aus (15, 2) a die Gleichung:

$$h\nu_c = D_2 + h\nu_B + E_{\text{kin}}, \quad (15, 3)$$

und hieraus die Ungleichung

$$D_2 \leq h\nu_c - h\nu_B. \quad (15, 4)$$

Oder in Zahlen für

$$\text{InCl}_2 \dots \quad D_2 \leq 6,42 - 3,52 = 2,90 \text{ e-Volt}$$

$$\text{InBr}_2 \dots \quad D_2 \leq 5,98 - 3,38 = 2,60 \text{ e-Volt}$$

$$\text{InJ}_2 \dots \quad D_2 \leq 5,9 - 3,1 = 2,8 \text{ e-Volt}$$

Erfahrungsgemäss sind die Dissoziationsarbeiten bei den Jodiden kleiner als bei den Bromiden. Die oberen Schranken für  $D_2$ , welche sich aus den Prozessen (15, 2) a ergeben, entsprechen diesem Erfahrungssatz nicht. Sie können aber damit in Einklang gebracht werden, wenn man (15, 1) a und (15, 2) a durch



und



ersetzt, und also annimmt, das abgetrennte Halogenatom  $\text{X}'$  befindet sich im metastabilen Zustand  ${}^2P_{\frac{1}{2}}$ . Unter dieser Voraussetzung verkleinert sich die obere Schranke für  $D_2$  um die Energiedifferenz zwischen  $\text{X}'$  und  $\text{X}$ . Es gilt dann:

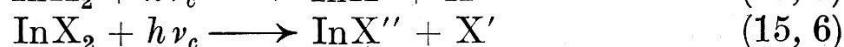
$$\begin{array}{lll} \text{InCl}_2 & \text{InBr}_2 & \text{InJ}_2 \\ D_2 \leq & 2,80 & 2,15 \quad 1,86 \quad \text{e-Volt} \end{array}$$

Diese neue Folge von oberen Schranken entspricht dem genannten Erfahrungssatz vollkommen. Der Schritt vom Chlorid zum Bromid ist, wie erwartet, grösser als jener vom Bromid zum Jodid.

Die Prozesse (15, 1) b und (15, 2) b sind im Potentialkurvenschema von  $\text{InCl}_2$  eingezeichnet (Fig. 10). Die Absorption in Kon-

<sup>1)</sup> Leider liegen für diese Dissoziationsarbeiten keine thermochemischen Messungen vor.

tinuum  $K_c$  ist durch einen aufwärtszeigenden Pfeil dargestellt, der in zwei abstoßende Zustände des Moleküls  $\text{InCl}_2$  einmündet. Auf der rechten Seite der Figur sind die beiden  $^3\Pi$ -Zustände von  $\text{InCl}$  eingezeichnet, von denen die Emission der Systeme A und B ausgeht. Die beiden metastabilen Zustände  $^3\Pi_2$  und  $^3\Pi_0^-$  (in Fig. 10 nicht enthalten) liegen in der Nähe der beiden andern  $^3\Pi$ -Zustände. Es ist deshalb denkbar, dass der Absorption in Kontinuum  $K_c$  noch die zwei weiteren Prozesse



zugehören.  $\text{InX}'$ ,  $\text{InX}''$  sind metastabile Moleküle in den Zuständen  $^3\Pi_2$  und  $^3\Pi_0^-$ .

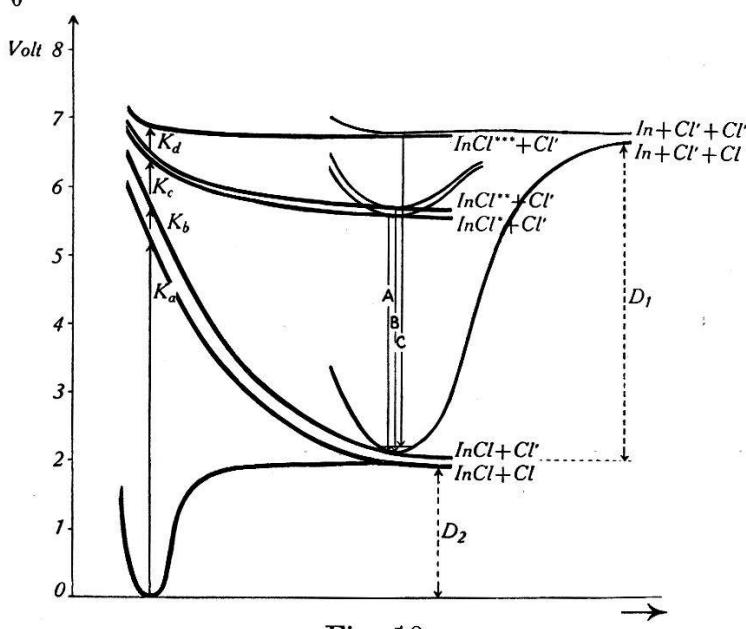


Fig. 10.  
Potentialkurven von  $\text{InCl}_2$  und  $\text{InCl}$ .

$r$  = Abstand des zweiten Cl-Atoms vom Molekülkern in willkürlichen Einheiten.  
 $D_1$  = Dissoziationsarbeit von  $\text{InCl}$ .  
 $D_2$  = Dissoziationsarbeit für den Prozess:  $\text{InCl}_2 \rightarrow \text{InCl} + \text{Cl}$ .

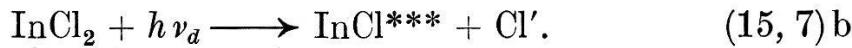
Da diese Prozesse strahlungslos verlaufen, lassen sie sich in Fluoreszenz nicht feststellen. Die Annahme ihrer Existenz würde aber das Missverhältnis zwischen der starken Absorption und der schwachen zugehörigen Fluoreszenz erklären.

*Einstrahlung in Kontinuum  $K_d$ :*

Die Anregung von  $\text{InCl}_2$  im Kontinuum  $K_d$  bewirkt die Emission einer Bande des Systems C von  $\text{InCl}$ , also den Prozess

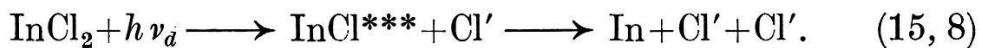


oder



$\text{InCl}^{***}$   $\text{InCl}$  im  $^1\Pi_1$ -Zustand.

In welchem Zustand das Cl-Atom abdissoziiert (Cl oder Cl'), lässt sich nicht entscheiden, da der Energieunterschied (0,1 e-Volt) sehr gering ist. In Fig. 10 ist aus Analogie mit (15, 1)b der Prozess (15, 7)b eingezeichnet. Die Potentialkurve des oberen Zustandes des Systems C von InCl verläuft flach. Seine Schwingungszustände mit den Oszillationsquantenzahlen  $v' \geq 1$  sind prädissoziiert. Bei der Photodissoziation von  $\text{InCl}_2$  kann ein InCl-Molekül auch in einen solchen prädissoziierten Zustand geraten. Das heisst,  $\text{InCl}_2$  zerfällt dann in drei Teile (14, 2). WEHRLI und MIESCHER, l. c., nehmen für die Dissoziation aus dem  $^1\text{II}_1$ -Zustand den Zerfall in ein unangeregtes In ( $^2\text{P}_{\frac{1}{2}}$ ) und ein metastabiles Halogenatom ( $^2\text{P}_{\frac{1}{2}}$ ) als das Wahrscheinlichste an. Absorption in Kontinuum  $K_d$  bewirkte demnach bei manchen  $\text{InCl}_2$ -Molekülen den Prozess



Damit wäre auch die im Verhältnis zur Absorption (Tab. 1) geringe Intensität der Fluoreszenz verständlich. Die eingestrahlte Energie dient bei der Mehrzahl der Moleküle zu deren vollständigen Dissoziation.

Bei der Einstrahlung in Kontinuum  $K_d$  von  $\text{InBr}_2$  wären es sogar 100%, die so dissoziieren; denn der  $^1\text{II}_1$ -Zustand ist bei InBr instabil.

Aus Fig. 10 oder (15, 7)b entnimmt man die folgende Ungleichung:

$$D_2 \leq h\nu_d - h\nu_C - E_{Cl'}, \quad (15, 9)$$

in der  $E_{Cl'}$  die Energiedifferenz zwischen Cl und Cl', und  $h\nu_C$  die Energiedifferenz zwischen  $\text{InCl}^{***}$  und InCl bedeutet. Setzt man die Energiewerte in e-Volt ein, so erhält man für

$$\text{InCl}_2: \quad D_2 \leq 6,78 - 4,62 - 0,1 = 2,06 \pm 0,06 \text{ e-Volt}^1),$$

entsprechend für

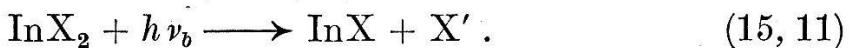
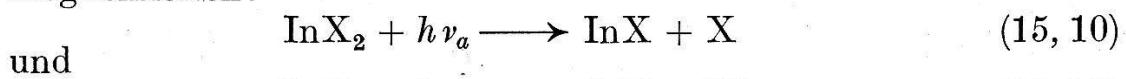
$$\text{InBr}_2: \quad D_2 \leq 6,50 - 4,22 - 0,45 = 1,83 \pm 0,06 \text{ e-Volt}.$$

Bei Annahme von (15, 7)a ergeben sich etwas grössere Schranken:  $D_2(\text{InCl}_2) \leq 2,16$  und  $D_2(\text{InBr}_2) \leq 2,28$  e-Volt, die sich aber mit dem genannten Erfahrungssatz schlecht vertragen.

Für die strahlunglosen Dissoziationsprozesse, welche auf die

<sup>1)</sup> Unter der Voraussetzung, dass  $\text{GaCl}_2$  in der gleichen Weise photodissoziiert wie  $\text{InCl}_2$ , bestimmt sich die obere Grenze der Dissoziationsarbeit  $D_2$  von  $\text{GaCl}_2$  zu 2,16 e-Volt oder 2,06 e-Volt, je nachdem ob das abdissozierte Cl-Atom im  $^2\text{P}_{\frac{3}{2}}$ -Zustand oder im  $^2\text{P}_{\frac{1}{2}}$ -Zustand befindlich angenommen wird.

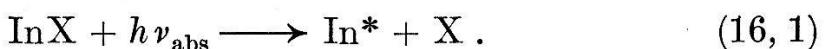
Erregung in den Kontinua  $K_a$  und  $K_b$  folgen, bleiben die beiden Möglichkeiten:



Auch diese Prozesse sind in Fig. 10 eingezeichnet.

§ 16. *Photodissoziation von InX*. Nachdem in den Absorptionsspektren festgestellt wurde, dass sich im Dampf über  $\text{InX}_2$  auch  $\text{InX}$ -Moleküle befinden, ist zu erwarten, dass deren Fluoreszenz bei geeigneter Anregung im Fluoreszenzspektrum von  $\text{InX}_2$  ebenfalls erscheint.

An reinem  $\text{InJ}$ -Dampf haben nämlich WEHRLI und MIESCHER, l. c., eine blaue Fluoreszenz festgestellt, deren Spektrum aus den beiden In-Linien 4102 und 4511 ÅE besteht. Die wirksamste Wellenlänge für die Anregung dieses Prozesses ist 1930 ÅE. Das Halogenidmolekül dissoziiert in ein unangeregtes Halogenatom und ein angeregtes In-Atom ( $^2\text{S}$ -Zustand) nach dem Schema



Der entsprechende Prozess bei  $\text{InBr}$  wurde von SEDOW und FILIPOW<sup>1)</sup> beschrieben. Die beiden Verfasser bestimmen (ohne Vakuumapparatur) die obere Grenze für die Wellenlänge des dissoziierenden Lichtes zu 1960 ÅE.

An dem mit  $\text{InBr}_2$  gefüllten Rohr lässt sich mit Hilfe von offenen Funken (Cd, Ag, Al) feststellen, dass die Wirksamkeit der Funkenlinien umso grösser ist, je näher ihre Wellenlängen bei 1850 ÅE liegen. Brennt der Al-Funke in Stickstoff statt in Luft, so verstärkt sich die Fluoreszenz. Im Schumanngebiet ist auch der Zn-Funke stark wirksam, der in Luft keine Fluoreszenz hervorruft. Das Gebiet grösster Wirksamkeit muss also wenig unter 1850 ÅE liegen und zwar an einer Stelle, wo sich starke Al- und Zn-Linien befinden. Aus Fig. 7 kann man entnehmen, dass es sich sehr wahrscheinlich um das Gebiet zwischen 1820 und 1835 ÅE mit den Linien Zn 1834, Zn 1822, Al 1833 und Al 1828 ÅE handelt.

Die Fluoreszenzversuche an dem mit  $\text{InCl}_2$  gefüllten Gefäss zeigen, dass die (16, 1) entsprechende Photodissoziation von  $\text{InCl}$  erst bei Anregung im Schumanngebiet eintritt. Okular lässt sich beobachten, dass Zn- und Al-Funken anregen, jedoch nur bei gutem Vakuum im Ofen (ca. 0,001 mm Hg). Das Anregungsgebiet muss deshalb unter 1700 ÅE liegen, denn bei einem Druck von 10 mm Hg wäre eine 10 cm dicke Luftsicht für längere Wellen noch durchlässig. Nach unten wird das Anregungsgebiet von der Durch-

<sup>1)</sup> J. SEDOW und A. FILIPOW, C. r. Acad. U.R.S.S. 4, 377, 1934.

lässigkeitsgrenze des Quarzes beschränkt. Die stärkste Fluoreszenz zeigt sich bei einer Substanztemperatur von 220° C. Das Quarzfenster wird dann etwa 280° C warm sein und deshalb nur bis ca. 1600 ÅE durchlässig. Der Zn-Funke erregt stärker als der Al-Funke. Ein Vergleich der beiden Funkenspektren zwischen 1600 und 1700 ÅE macht die stärkere Anregung von Zink verständlich (vgl. Fig. 7) und lässt das Gebiet grösster Wirksamkeit bei 1640 ÅE vermuten. Zwischen den Linien 1612 und 1670 ÅE hat nämlich der Al-Funke keine weiteren starken Linien, während im gleichen Gebiet 5 starke Zn-Linien (1652, 1645, 1633, 1629, 1620 ÅE) liegen.

Aus der Atomfluoreszenz lassen sich obere Grenzen für  $D_1$ , die Dissoziationsenergie von InBr und InCl bestimmen. Es gilt:

$$D_1 \leq h\nu_{\text{wirksam}} - h\nu_{\text{Fluoreszenz}}. \quad (16, 2)$$

$$\begin{array}{ll} \text{Für InBr: } \lambda_{\text{wirksam}} = 1830 \text{ ÅE}, & \begin{array}{l} \nu_{\text{wirksam}} = 54680 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{Fluoreszenz}} = 24370 \text{ cm}^{-1} \\ \hline D_1(\text{InBr}) \leq 30310 \text{ cm}^{-1} \\ D_1(\text{InBr}) \leq 3,74 \text{ e-Volt} \end{array} \\ \text{Für InCl: } \lambda_{\text{wirksam}} = 1640 \text{ ÅE}, & \begin{array}{l} \nu_{\text{wirksam}} = 60980 \text{ cm}^{-1} \\ \nu_{\text{Fluoreszenz}} = 24370 \text{ cm}^{-1} \\ \hline D_1(\text{InCl}) \leq 36610 \text{ cm}^{-1} \\ D_1(\text{InCl}) \leq 4,51 \text{ e-Volt} \end{array} \end{array}$$

Beide Werte sind in guter Übereinstimmung mit den von WEHRLI und MIESCHER, l. c., aus den Absorptionsspektren bestimmten Werten:

$$\begin{aligned} D_1(\text{InBr}) &= 3,8 \pm 0,4 \text{ e-Volt}^1), \\ D_1(\text{InCl}) &= 4,5 \pm 0,3 \text{ e-Volt}. \end{aligned}$$

### Diskussion.

In Tabelle 5 sind die zur Deutung von Absorption und Fluoreszenz der 3-atomaren Indiumhalogenide herangezogenen Photodissoziationsprozesse zusammengestellt.

Bei den Dissoziationen, die auf Absorption in Kontinuum  $K_d$  folgen (letzte Kolonne von Tab. 5), ist der Anteil der kinetischen Energie am kleinsten. Sie ergeben deshalb die kleinsten oberen Grenzen für die Dissoziationsarbeit  $D_2(\text{InX}_2 \rightarrow \text{InX} + \text{X})$ . Der für  $\text{InCl}_2$  bestimmte Wert ( $D_2 = 2,06 \text{ e-Volt}$ ) stimmt gut überein mit der Schätzung von MIESCHER<sup>2)</sup>:  $D_2 = 2 \text{ e-Volt}$ .

<sup>1)</sup> An der zitierten Stelle der Arbeit von M. WEHRLI und E. MIESCHER, H.P.A. 7, 298, 1934, liegt ein Druckfehler vor: p. 330 Zeile 25 lies:  $3,8 \pm 0,4 \text{ e-Volt}$ , statt  $3,2 \pm 0,4 \text{ e-Volt}$ .

<sup>2)</sup> E. MIESCHER, H.P.A. 9, 693, 1936.

PRINGSHEIM und ROSEN<sup>1)</sup> behaupten (in Anlehnung an Beobachtungen von TERENIN<sup>2)</sup>), bei allen Halogeniddämpfen der Zusammensetzung  $MJ_2$  bewirke die Einstrahlung im Gebiet von 2100 ÅE eine gelbe  $J_2$ -Fluoreszenz (OLDENBERG, l. c.: Photochemilumineszenz). Die Fluoreszenz im Rohr mit  $InJ_2$  entspricht ihrer Behauptung. Obschon eine vollständige Erklärung dieser Erscheinung noch aussteht, darf behauptet werden, dass es sich um eine Fluoreszenz der durch Fremdgase gestörten  $J_2$ -Moleküle handelt, wobei die Natur der Fremdgase unwesentlich scheint.

**Tabelle 5.**  
*Photodissoziationen der 3-atomaren In-Halogenide.*

Anregung Salz	$K_a$	$K_b$	$K_c$	$K_d$
$InCl_2 + h\nu_{abs} =$	$InCl + Cl$	$InCl + Cl'$	$InCl^* + Cl'$ $InCl^{**} + Cl'$ $InCl' + Cl'$ $InCl'' + Cl'$	$InCl^{***} + Cl'$ $InCl + Cl' + Cl'$
$InBr_2 + h\nu_{abs} =$	$InBr + Br$	$InBr + Br'$	$InBr^* + Br'$ $InBr^{**} + Br'$ $InBr' + Br'$ $InBr'' + Br'$	$InBr + Br' + Br'$
$InJ_2 + h\nu_{abs} =$	$InJ + J$	$InJ + J'$	$InJ^* + J'$ $InJ^{**} + J'$ $InJ' + J'$ $InJ'' + J'$	

\* angeregter Zustand, ' metastabiler Zustand.

Zum Schlusse sollen die untersuchten In-Verbindungen mit den entsprechenden Verbindungen der Metalle aus der 2. Gruppe des periodischen Systems verglichen werden: Wie die 3-atomaren In-Halogenide zeigen auch die 3-atomaren Hg-Halogenide im fernen Ultraviolett je 4 Absorptionsmaxima. Die Absorption der  $CdX_2$ - und  $ZnX_2$ -Moleküle ist im Ultraviolett ebenfalls kontinuierlich. Durch die Aufnahme dieses kurzweligen Lichtes werden die Halogenidmoleküle zerlegt. Dabei kann Fluoreszenz auftreten. Das Fluoreszenzlicht der Halogenide  $MX_2$  besteht aus den Emis-

<sup>1)</sup> P. PRINGSHEIM und B. ROSEN, Z. f. Phys. **50**, 1, 1928.

<sup>2)</sup> A. TERENIN, Z. f. Phys. **44**, 713, 1927.

sionsspektren der zugehörigen 2-atomaren Moleküle MX, gleichgültig, ob das Metallatom M der 2. oder der 3. Gruppe des periodischen Systems angehört<sup>1)</sup>. Metall- oder Halogenspektren treten nirgends auf.

Tabelle 6.

Dissoziationsenergien (Vergleich zwischen den 3-atomaren Hg- und In-Salzen)

Salz	$D_1$	$D_2$	$D_2/D_1$
HgCl <sub>2</sub>	1,4 e-Volt	3,1 e-Volt	2,2
HgBr <sub>2</sub>	1,1 „	2,7 „	2,4
HgJ <sub>2</sub>	0,6 „	2,2 „	3,6
InCl <sub>2</sub>	4,5 „	2,0 „	0,44
InBr <sub>2</sub>	3,7 „	1,8 „	0,49
InJ <sub>2</sub>	3,0 „	1,8 „	0,6

$$D_1(MX \rightarrow M + X); \quad D_2(MX_2 \rightarrow MX + X)$$

Ein bemerkenswerter Unterschied zeigt sich bei den Dissoziationsenergien der verschiedenen Salze. Aus Tab. 6 entnimmt man, dass bei den Quecksilbersalzen das erste Halogenatom schwächer an das Metall gebunden ist als das zweite Halogenatom an das 2-atomare Molekül. Es besteht sogar die Beziehung:

$$D_2/D_1 > 2.$$

Auch für die Cd- und Zn-Halogenide gilt:

$$D_2/D_1 \approx 2.$$

Bei den In-Salzen ist jedoch umgekehrt das erste Halogenatom fast doppelt so stark gebunden wie das zweite, d. h.

$$D_2/D_1 \approx \frac{1}{2}.$$

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. A. HAGENBACH, möchte ich an dieser Stelle für sein reges Interesse am Fortgang der vorliegenden Arbeit danken. Vor allem habe ich Herrn Prof. Dr. M. WEHRLI für die Anregung zu dieser Arbeit und seine dauernde Unterstützung durch wertvolle Ratschläge und Hinweise zu danken. Freundliche Winke verdanke ich den Herren Prof. Dr. E. MIESCHER und P. D. Dr. K. WIELAND.

<sup>1)</sup> Nur bei ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub> und CdCl<sub>2</sub> sind weder Fluoreszenz- noch Emissionspektren der zugehörigen 2-atomaren Moleküle bekannt.