Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 14 (1941)

Heft: V-VI

Artikel: Das langwellige Emissions- und Fluoreszenzspektrum (5700-3000 ÅE.)

von natürlichem HgCl und von künstlich angereichertem HgCl37

Autor: Wieland, K.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-111187

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: 03.12.2025

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

Das langwellige Emissions- und Fluoreszenzspektrum ($\lambda\lambda$ 5700—3000 ÅE.) von natürlichem HgCl und von künstlich angereichertem HgCl³⁷

von K. Wieland.

(28. VI. 1941.)

Inhalt:

§ 1. Einleitung.

Experimentelle Anordnungen:

- § 2. Reinigung bzw. Herstellung von HgCl₂.
- § 3. Erzeugung der Spektren.
- § 4. Photographische Aufnahme der Spektren.

Experimentelle Ergebnisse:

- § 5. Das Emissionsspektrum.
- § 6. Das normale Fluoreszenzspektrum.
- § 7. Das Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von Stickstoff.
- § 8. Das Spektrum von HgCl³⁷.
- § 9. Wellenzahlen und Kantenformel der rotabschattierten Banden.
- § 10. Die Quecksilberisotopen.

Deutung der experimentellen Ergebnisse:

- § 11. Die Potentialkurven.
- § 12. Die Diagonalgruppen mit Umkehrstellen.
- § 13. Die nach Violett abschattierten Banden.
- § 14. Dissoziationswerte und Termschema.
- § 15. Vergleich mit verwandten Spektren.
- § 16. Zusammenfassung.

§ 1. Einleitung.

Ein mit Quecksilberchlorid (HgCl₂) oder -chlorür (Hg₂Cl₂) beschicktes Geisslerrohr emittiert in der elektrischen Entladung ein Spektrum von drei Bandensystemen, die in Analogie zu entsprechenden Systemen des Quecksilberbromids und -jodids mit den Buchstaben B (5700—3000 ÅE), C (2900—2700 ÅE) und D (2650—2400 ÅE) bezeichnet werden sollen. In einer ersten Untersuchung¹) über diese Emissionsspektren, die damals mit den Ziffern III, II, I bezeichnet worden waren, konnte auf Grund einer Schwingungsanalyse gezeigt werden, dass die Spektren der

¹⁾ K. WIELAND, Helv. Phys. Acta 2, 46, 1929.

Klasse I (D) dem zweiatomigen Radikal HgX (X = Cl, Br, J) angehören. Dagegen wurde irrtümlicherweise vermutet, dass die Spektren der Klasse II (C) und III (B) dem dreiatomigen Molekül HgX₂ zuzuordnen seien. In einer späteren Untersuchung¹), auf Grund des Studiums der Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser Salze, musste nämlich gefolgert werden, dass der Träger aller drei Bandensysteme D, C und B das zweiatomige Radikal HgX, und dass der gemeinsame untere Elektronenzustand der drei Systeme der Grundzustand sein muss. Eine direkte, auf einer Schwingungsanalyse beruhende Bestätigung dieser Folgerung konnte bisher bei den Bandensystemen D für alle drei Salze, bei den Bandensystemen C nur für HgJ und bei den Bandensystemen B überhaupt noch nicht erbracht werden.

Das Ziel der vorliegenden Untersuchung bildet nun die Schwingungsanalyse des sehr verwickelten Bandenspektrums B von HgCl. Dieses Spektrum, das grösstenteils im sichtbaren Spektralbereich liegt und durch sein typisches Aussehen auffällt, ist (meistens zusammen mit den völlig analogen Spektren B von HgBr und HgJ) häufig beobachtet und untersucht worden: bei Erregung in der elektrischen Entladung²), in Fluoreszenz³) sowie in Chemilumineszenz⁴). Ansätze zu einer Schwingungsanalyse sind aber nirgends über Vermutungen hinaus gediehen.

Experimentelle Anordnungen.

§ 2. Reinigung bzw. Herstellung von HgCl₂.

Natürliches Quecksilberchlorid. Für die spektroskopische Untersuchung von Quecksilberchlorid wurde das mit purissime bezeichnete HgCl₂-Salz der Firma Merck verwendet und nach zweimaligem Umdestillieren im Hochvakuum in das zur Untersuchung dienende Quarzgefäss (Geisslerrohr bzw. Fluoreszenzgefäss) hineinsublimiert. Ein derart mit Quecksilberchlorid beschicktes, hochevakuiertes und zugeschmolzenes Quarzgefäss blieb in der Regel für eine lange Versuchsdauer gebrauchsfähig.

Künstlich angereichertes Quecksilberchlorid. Die Darstellung von 92% ig schwerem HgCl³⁷ erfolgte aus einer von Prof. Clusius

¹⁾ K. WIELAND, Z. Phys. 76, 801; 77, 157, 1932.

²) A. C. Jones, Wied. Ann. **62**, 30, 1897; J. Lohmeyer, Z. wiss. Photogr. **4**, 367, 1904.

³) A. TERENIN, Z. Phys. 44, 713, 1927.

⁴⁾ F. Haber u. W. Zisch, Z. Phys. 9, 302, 1922, H. Fränz u. H. Kallmann, ebenda 34, 924, 1925; siehe auch K. Wieland, Helv. Phys. Acta 10, 323, 1938.

zur Verfügung gestellten, 92% ig angereicherten HCl³7-Lösung¹), die in 4 cm³ Wasser rund 20 cm³ HCl³7-Gas von Atmosphärendruck enthielt. Ein Teil der wertvollen Lösung wurde auf das Fünffache verdünnt, mit Quecksilberoxyd (von Merck) in kleinem Überschuss geschüttelt und in ein kleines Quarzkölbehen abgefüllt, das dann an die Hochvakuumleitung angeschlossen werden konnte. Unter gelindem Erwärmen mit lauwarmem Wasser und unter allmählich vermindertem Druck wurde das Wasser langsam abdestilliert, hierauf der Rückstand im Hockvakuum möglichst weitgehend getrocknet und durch leichtes Erwärmen mit der Bunsenflamme direkt in das angeschmolzene, für die Untersuchung bestimmte Quarzgefäss hineinsublimiert. Das Sublimat sah weiss aus, sein Emissionsspektrum bestand, wie dasjenige von natürlichem HgCl, nur aus HgCl-Banden und Hg-Linien.

§ 3. Erzeugung der Spektren.

Emission²). Zur Erregung des Emissionsspektrums wurde anfänglich ein aus Pyrexglas gefertigtes Entladungsrohr benützt, das mit Innenelektroden aus Nickelblech und, unter Zwischenschaltung eines Quarz-Pyrex Übergangsstückes, mit einem aufgeschmolzenen Quarzfenster versehen war. Später, namentlich beim Arbeiten mit HgCl₂³⁷, wurden Quarzrohre mit aus Aluminium gefertigten Aussenelektroden bevorzugt, um die Gefahr der Reaktion und Adsorption der Salzdämpfe an den Metallelektroden zu vermeiden. Für kurzdauernde Erregung genügte ein kleiner Fordinduktor, für die langdauernden Aufnahmen am Gitter dagegen erwies sich die Benützung eines handelsüblichen Diathermieapparates als vorteilhaft, weil sich damit eine merklich grössere Helligkeit der Entladung erzielen liess. Für Gitteraufnahmen war ferner die Verwendung eines elektrischen Ofens zur Erzeugung des nötigen Dampfdruckes von HgCl₂ zweckmässig, während für die kurzdauernden Prismenaufnahmen eine blosse Erwärmung des Geisslerrohres mit der Bunsenflamme genügte.

Fluoreszenz. Zur Erregung des Fluoreszenzspektrums diente ein kräftiger, stark kondensierter Funke, der zwischen Aluminium-elektroden in Luft brannte und mittels einer Quarzlinse aus Bergkristall ins Innere des Fluoreszenzgefässes abgebildet wurde. Dieses

¹⁾ K. Clusius und G. Dickel, Z. phys. Chem. B. 44, 397, 1939.

²) Mit "Emission" soll hier und im Folgenden ausschliesslich das vom Geisslerrohr emittierte Licht bezeichnet werden, als Gegensatz zum Fluoreszenzlicht, das ja auch ein Emissionslicht ist.

aus Quarz gefertigte Gefäss hatte die für Fluoreszenzversuche übliche Form mit Wood'scher Lichtfalle und verlängertem Ansatz für die Aufnahme der Substanz. Es befand sich im Innern eines elektrischen Ofens, der in der Mitte einen seitlichen, ebenfalls heizbaren Rohrstutzen besass, durch den das Lichtbündel des Aluminiumfunkens eingestrahlt werden konnte. Das Fluoreszenzlicht wurde senkrecht dazu, also in Richtung der Ofenachse beobachtet bzw. mittels einer Quarzlinse auf den Spektrographenspalt abgebildet. Das Ende des Ansatzes mit dem HgCl₂-Salz lag etwa 10 cm hinter der Ofenmitte, so dass seine Temperatur, die den Dampfdruck von HgCl₂ bestimmte, 10—15° niedriger als die in der Mitte herrschende Ofentemperatur war. Ein Beschlagen des Fensters wurde dadurch vermieden. Die Ofentemperatur betrug beim Ansatz meistens etwa 135°C, was einem Dampfdruck des HgCl₂-Salzes von rund 1 mm entspricht.

Der in manchen Versuchen als zusätzliches Fremdgas benützte Stickstoff wurde einer mit Reinstickstoff gefüllten Bombe, wie sie die Firma Osram (Berlin) liefert, entnommen und ohne weitere Reinigung oder Trocknung direkt in das Fluoreszenzgefäss eingefüllt. Mit einem kleinen Flusspat-Vakuumspektrographen haben wir uns davon überzeugt, dass dieser Stickstoff bei Atmosphärendruck und bei einer Schichtlänge von 150 cm bis mindestens 1400 ÅE optisch durchlässig, d. h. weitgehend sauerstoffrei ist, während der handelsübliche Bombenstickstoff, der etwa ½% Sauerstoff enthält, bei denselben Bedingungen unterhalb 1830 ÅE alles Licht absorbiert.

Für Fluoreszenzversuche, bei denen nur noch die Aluminiumlinie 1935 ÅE wirksam sein durfte, mussten die kurzwelligeren Aluminiumlinien bei 1863—1855 ÅE mittels eines geeigneten Filters wegabsorbiert werden. Hierzu hat sich schliesslich am besten eine 1 cm dicke Quarzküvette bewährt, die mit einer Mischung 9:1 von destilliertem Wasser und optisch reinem (benzolfreiem!) Methylalkohol gefüllt war. Dieses Filter, das in einem Abstand von 4-5 cm dem Licht des Aluminiumfunkens stundenlang ausgesetzt werden musste, erwies sich als ziemlich lichtecht. Zur Sicherheit wurde die Lösung alle Stunden erneuert. Die Prüfung des Filters erfolgte mit dem Vakuumspektrographen, wobei dafür gesorgt wurde, dass die durchlaufene Luftstrecke gleich lang war wie diejenige zwischen Aluminiumfunke und Fluoreszenzgefäss. Die starken Aluminiumlinien 1863—1855 ÅE werden durch Vorschalten des Filters vollständig unterdrückt, während die Linie 1935 ÅE nur wenig geschwächt wird.

§ 4. Photographische Aufnahme der Spektren.

Für die Photographierung des lichtstarken Emissionsspektrums der elektrischen Entladung hat sich vor allem die Verwendung des ausgezeichneten Rowland'schen 3 m-Gitters der Basler Physikalischen Anstalt bewährt, das in zweiter Ordnung eine Dispersion von 2,8 ÅE/mm aufweist. Im sichtbaren Spektralgebiet wurden Agfa Isopan ISS-Filme, im Ultraviolett Lumière Lumichrome-Filme verwendet, bei einer durchschnittlichen Belichtungszeit von 2—3 Stunden.

Für die Photographierung der Fluoreszenzspektren kamen naturgemäss nur Prismenapparate in Frage, an denen verschiedene Modelle mittlerer Dispersion zur Verfügung standen. Da der langwellige Teil des Spektrums besonders interessierte, so war ein geeigneter Glasspektrograph unerlässlich. Glücklicherweise stand ein lichtstarker Zwei-Prismen-Glasspektrograph im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich zur Verfügung, der nach speziellen Angaben durch die Firma B. Halle (Berlin) konstruiert worden war. Das maximale Öffnungsverhältnis dieses Spektrographen beträgt 1:6,3, die Dispersion 21 ÅE/mm bei 5000 ÅE. Für das Spektralgebiet unterhalb 4000 ÅE stand der mittlere Quarzspektrograph E₂ von Hilger zur Verfügung. Im sichtbaren Gebiet wurden Agfa Isopan ISS, im Ultraviolett Ilford Zenith-Platten verwendet. Die Belichtungszeiten für Fluoreszenzaufnahmen variierten zwischen ½ und 4 Stunden.

Experimentelle Ergebnisse1).

§ 5. Das Emissionsspektrum.

Das Emissionsspektrum B von HgCl erstreckt sich, wie Fig 1a erkennen lässt, über einen ungewöhnlich grossen Spektralbereich, der auf gut durchexponierten Aufnahmen von 5700—3000 ÅE reicht. Besonders auffallend wirkt das stark ausgeprägte Intensitätsmaximum am langwelligen Ende des Spektrums (bei ~ 5500 ÅE).

Es erweist sich als zweckmässig, das Emissionsspektrum in vier Zonen zu unterteilen. Die weitaus grösste Zone I reicht von 3000 bis etwa 4500 ÅE. In dieser Zone, besonders in ihrem kurz-

¹⁾ Ein Teil der hier mitgeteilten Ergebnisse ist in sehr gedrängter Form bereits in Z. phys. Chem. B. **42**, 422, 1939, veröffentlicht worden. Wir verweisen im Folgenden einige Male auf die dort abgedruckte Fig. 1 (a. a. O. Fig. 1), die sich auf natürliches HgCl bezieht. An ihre Stelle tritt hier die ihr entsprechende Fig. 2, die sich auf künstlich angereichertes HgCl³⁷ bezieht.

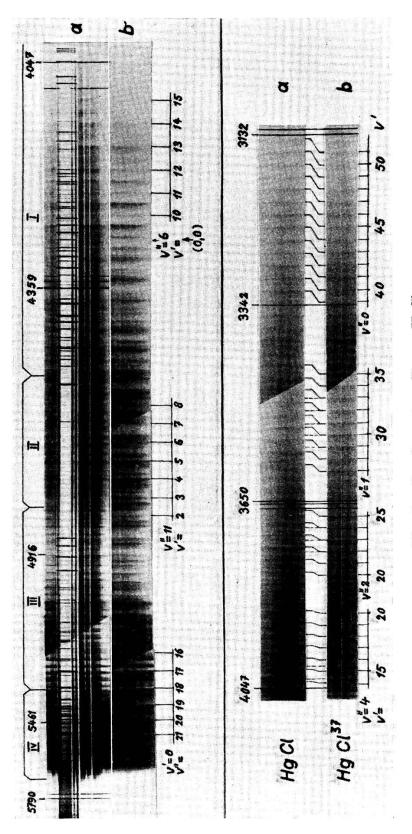


Fig. 1. Bandensystem B von HgCl.

a) Emissionsspektrum von natürlichem HgCl (Eisenbogenlinien in der Mitte). langwelliger Teil (Aufnahme am Fuess'schen Glasspektrographen 1:10). Obere Hälfte:

Normales Fluoreszenzspektrum von natürlichem HgCl. (q

Untere Hälfte: kurzwelliger Teil (Aufnahme am Hilger'schen Quarzspektrographen E_2).

a) Emissionsspektrum von natürlichem HgCl.

Emissionsspektrum von 92% schwerem HgCl³⁷.

welligen Teil (Fig. 1a, untere Hälfte), treten regelmässig angeordnete Serien von rotabschattierten Banden auf, die sich in ein gemeinsames Kantenschema einordnen lassen. Die absolute Numerierung der Schwingungsquantenzahlen v' und v'' lässt sich jedoch zunächst nicht ermitteln, was im Hinblick auf die Chlor-Isotopenaufspaltung immerhin überraschen mag. Tatsächlich können die wenigen schwachen HgCl³7-Banden, die sich im Spektrum von natürlichem HgCl beobachten lassen (in Fig. 1a, untere Hälfte, durch gestrichelte Linien gekennzeichnet), als solche erst durch Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum von künstlich angereichertem HgCl³7 (Fig. 1b, untere Hälfte) sichergestellt werden. Man erkennt jetzt erst, dass am kurzwelligen Ende des Spektrums die Aufspaltung der beiden Chlorisotopen bereits die Grössenordnung der Schwingungsfrequenzen erreicht hat.

Zone II umfasst das Spektralgebiet 4500-4800 ÅE, in welchem ein schwer entwirrbares Durcheinander von rot- und violettabschattierten Banden herrscht. Zone III (4800-5300 ÅE) besteht aus intensiven, teils linienartigen, grösstenteils aber violettabschattierten Banden, die sich zu langen v'-Progressionen zusammenfassen lassen. Mehrere schwache, den starken Kanten vorgelagerte Banden lassen Isotopenkomponenten vermuten, was sich auch später an Hand des Spektrums von HgCl³⁷ bestätigt hat (vgl. § 13). Trotzdem kann auch hier zunächst kein sinngemässes Kantenschema aufgestellt werden. Zone IV (5300-5700 ÅE) besteht, ähnlich wie Zone II, aus violett- und rotabschattierten sowie aus linienartigen Banden, die scheinbar völlig regellos übereinander greifen. In Anbetracht dieses verwickelten und undurchsichtigen Aufbaus des ganzen Spektrums möchte man es kaum für möglich halten, dass das ganze Emissionsspektrum ein einheitliches Bandensystem eines zweiatomigen Moleküls ohne Elektronentermaufspaltung bildet!

§ 6. Das normale Fluoreszenzspektrum.

Terenin hat beobachtet¹), dass bei der Bestrahlung von dreiatomigem $\mathrm{HgCl_2\text{-}Dampf}$ mit sehr kurzwelligem Licht ($\lambda \lesssim 1900$ ÅE) Spektrum B—und nur dieses—als Fluoreszenzstrahlung emittiert wird. Das Fluoreszenz erregende Wellenlängengebiet entspricht einem vom Verfasser bei $\mathrm{HgCl_2\text{-}Dampf}$ beobachteten kontinuierlichen Absorptionsgebiet, dessen Intensitätsmaximum bei etwa 1810 ÅE liegt²). Der Fluoreszenzprozess, der mit einer Dissoziation

¹⁾ TERENIN l. c.

²) Z. Phys. 77, 161, 1932.

des HgCl₂-Moleküls verbunden ist, muss nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen:

$$\mathrm{HgCl}_2 + h \nu_{ab} \rightarrow \mathrm{HgCl}^* + \mathrm{Cl} \rightarrow \mathrm{HgCl} + \mathrm{Cl} + h \nu_{fl}$$
,

wo v_{ab} die eingestrahlte, von HgCl₂ absorbierte und v_{fl} die vom HgCl-Radikal als Fluoreszenzlicht ausgestrahlte Frequenz bedeutet. Für die Fluoreszenzerregung des HgCl-Spektrums eignet sich, wenn man wie hier auf das unterhalb 1850 ÅE beginnende Schumann-Gebiet verzichtet, vor allem das Licht des Aluminium-Funkens mit seinen intensiven Linien bei 1863-1855 ÅE. Das derart erregte Fluoreszenzspektrum — im Folgenden kurz normales Fluoreszenzspektrum genannt — unterscheidet sich vom Emissionsspektrum durch das Fehlen der Hg-Linien und der Bandensysteme C und D sowie dadurch, dass das kurzwellige Ende schon bei 3900 ÅE aufhört. Auf Spektralaufnahmen von genügend grosser Dispersion erkennt man ferner deutlich, dass die Bandenstruktur des Fluoreszenzspektrums (Fig. 1b, obere Hälfte) einfacher und regelmässiger angeordnet ist als diejenige des Emissionsspektrums (Fig. 1a, obere Hälfte). Die Bandenserien der Zone I treten klarer in Erscheinung und erstrecken sich jetzt über die ganze Zone II hinweg bis etwa 5100 ÅE. Im langwelligen Teil (> 5100 ÅE) dagegen unterscheidet sich das Fluoreszenzspektrum nicht wesentlich vom Emissionspektrum¹). Immerhin lässt sich auch hier im Fluoreszenzspektrum eine besonders stark ausgebildete Serie von rotabschattierten Banden bis gegen 5500 ÅE verfolgen.

Diese vereinfachte Bandenstruktur des normalen Fluoreszenzspektrums hat erstmals die Aufstellung einer Kantenformel ermöglicht, welche die Mehrzahl der rotabschattierten Banden umfasst²). Als Kuriosum sei erwähnt, dass auch im Fluoreszenzspektrum die Chlor-Isotopenaufspaltung (ohne Zuhilfenahme von künstlich angereichertem HgCl³⁷) bei keiner der über 100 eingeordneten Banden sicher beobachtet werden konnte. Die Numerierung der Quantenzahlen ergab sich lediglich aus der Voraussetzung, dass der untere Elektronenterm des Bandensystems B mit dem Grundzustand, der vom Bandensystem D her bekannt ist, identisch sein muss.

Die Verkürzung des Fluoreszenzspektrums gegenüber dem Emissionsspektrum ist durch die Energiebilanz $h v_{fl} \leq h v_{ab} - D_{I}$ bedingt, wo D_{I} die Zerfallsenergie für den Prozess $\mathrm{HgCl}_{2} \rightarrow \mathrm{HgCl} + \mathrm{Cl}$ bedeutet. Danach kann bei Benützung einer bestimmten einge-

¹⁾ Besser als aus Fig. 1 erkennt man dies aus Fig. 2, die sich jedoch auf HgCl³⁷ bezieht. Die entsprechende Abbildung für natürliches HgCl siehe a. a. O. Fig. 1 (vgl. § 5, Anm. 1).

²⁾ K. WIELAND, Nature 139, 590, 1937 (vorläufige Mitteilung).

strahlten Frequenz v_{ab} ein maximaler Fluoreszenzfrequenzwert v_{fl} bzw. ein maximaler Schwingungsterm G'(v) nicht überschritten werden. Man versteht so qualitativ¹) das Aufhören des Fluoreszenzspektrums bei 3900 ÅE ($v'_{\text{max}} = 18$). Es liegt nahe, auch die Vereinfachung der Bandenstruktur im Fluoreszenzspektrum auf dieselbe Weise zu erklären. Ein volles Verständnis ist hier aber erst an Hand der Potentialkurven möglich (vgl. später §§ 11—13).

Schaltet man zwischen Aluminiumfunke und Fluoreszenzgefäss das in § 3 beschriebene Methylalkoholfilter, das die kurzwelliger als 1935 ÅE liegenden Aluminiumlinien vollständig absorbiert, so erhält man ein rund 50 mal schwächeres Fluoreszenzlicht. Das Spektrum dieser Fluoreszenz, das nur noch mit 0,1 mm breitem Spalt photographiert werden kann, reicht erwartungsgemäss weniger weit gegen kurze Wellen als das normale Fluoreszenzspektrum. Es umfasst nur noch das langwellige Gebiet 5600-5200 ÅE, wo aber jetzt eine ganz einfache Bandenstruktur mit starkem Überwiegen der von G'(0) ausgehenden Serie auftritt. Wir werden im nächsten Paragraphen sehen, dass sich ungefähr dieselbe vereinfachte Struktur auf ganz andere, viel einfachere Weise erreichen lässt.

§ 7. Das Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von Stickstoff.

Angeregt durch eine Arbeit von Tibilov²), der gezeigt hat, dass das spektral unzerlegte Fluoreszenzlicht der Quecksilberhalogen-Dämpfe durch Zusatz von chemisch inerten Fremdgasen wie Argon, Stickstoff u. a. eine Intensitätssteigerung erfährt, haben wir das Fluoreszenzspektrum von HgCl bei Zusatz von reinem Stickstoff untersucht. Füllt man das mit HgCl₂ beschickte Fluoreszenzgefäss mit Stickstoff von einigen 100 mm Druck — der Effekt tritt schon bei etwa 30 mm N₂ sehr weitgehend ein —, so zeigt das Fluoreszenzspektrum unter den gleichen Anregungsbedingungen wie früher eine verblüffende Veränderung. Das ganze Spektrum besteht jetzt ausschliesslich aus rotabschattierten Banden, deren regelmässige Anordnung in die Augen springt. Das kurzwellige Ende reicht nur noch bis etwa 4300 ÅE, alle höher als G'(11)liegenden Schwingungsterme sind nicht mehr angeregt. Andererseits treten die von den tieftsen G'(v)-Termen ausgehenden Serien, ganz besonders die von G'(0) ausgehende Serie, mit verstärkter Intensität in Erscheinung. Mit Ausnahme von 6 schmalen Banden,

¹) Die *quantitative* Seite dieser Energiebilanz wird in einer besonderen Publikation diskutiert werden (Helv. Chim. Acta im Erscheinen).

²⁾ S. Tibilov, Acta Physicochim. URSS. 7, 171, 1937.

die ganz am langwelligen Ende des Spektrums liegen (s. a. a. O. Fig. 1), fügen sich sämtliche Banden dieses vereinfachten Fluoreszenzspektrums zwanglos in das früher aufgestellte Kantenschema ein. Die schwachen Banden der Isotopenkomponente $HgCl^{37}$ treten jetzt sehr deutlich hervor und bestätigen die Richtigkeit der v', v''-Numerierung.

Die Veränderung der Schwingungsstruktur eines Fluoreszenzoder allgemein eines Emissionsspektrums durch Zusatz eines Fremdgases kann auf zweierlei Arten zustande kommen: entweder infolge einer selektiven Resonanzwirkung¹) oder aber infolge einer unspezifischen Energiedissipation. Das Fluoreszenzspektrum von HgCl bei Zusatz von Stickstoff bildet zweifellos ein Beispiel für den zweiten Fall. Aus den Versuchen von Tibilov darf nämlich geschlossen werden, dass andere chemisch inerte Fremdgase wie Argon, CO, H2 u. a. völlig analog wie N2 wirken. Durch den Zusammenstoss von chemisch inerten Fremdgasatomen oder -molekülen mit elektronisch angeregten, stark schwingenden HgCl-Radikalen verlieren diese grösstenteils ihre Schwingungsenergie — nicht aber ihre Elektronenenergie, was zur Auslöschung der Fluoreszenz führen würde — und gehen daher auf tiefer liegende Schwingungszustände G'(v) über. Dadurch werden die dem Auge sichtbaren langwelligen Banden auf Kosten der unsichtbaren ultravioletten Banden verstärkt, so dass für das Auge eine Intensitätssteigerung resultiert.

Die Vereinfachung eines Spektrums durch Fremdgaszusatz dürfte sich zweifellos auch in andern Fällen als wertvolle Hilfe bei der Durchführung einer Schwingungsanalyse erweisen. In diesem Zusammenhang sei auf eine interessante Arbeit von Elliott²) über das kurzwellige Fluoreszenzspektrum von Joddampf hingewiesen. Auch hier erweist sich die Beimischung von Stickstoff als überraschend vorteilhaft für die Analyse des komplizierten Spektrums.

§ 8. Das Spektrum von künstlich angereichertem HgCl³⁷.

In einem sehr bandenreichen Spektrum wie dem hier untersuchten kann das gleichzeitige Vorhandensein zweier Isotopen hinderlich sein, da es zu zahlreichen unerwünschten Überlagerungen führt. Es war daher für die Weiterführung der Schwingungsana-

¹⁾ Ein schönes Beispiel für diesen Fall bildet das kürzlich von Bernard (Ann. de Phys. 13, 5, 1940) eingehend studierte Emissionsspektrum von N_2 bei Zusatz von Argon, wo infolge einer Resonanzwirkung von Termen des Argonatoms mit solchen des N_2 -Moleküls bestimmte v'-Terme bevorzugt angeregt werden.

²) A. Elliott, Proc. Roy. Soc. 174, 273, 1940.

lyse äusserst wertvoll, die von Prof. Clusius stammende Probe von 92% ig schwerem HCl³⁷ zur Verfügung zu haben¹). Das Spektrum des aus dieser HCl³⁷-Lösung dargestellten Quecksilberchlorids lässt bis auf 2 oder 3 sehr schwache Banden, die den stärksten Banden des Spektrums von HgCl³⁵ entsprechen, nur noch die Banden der schweren Komponente HgCl³⁷ erkennen. Dies macht sich vor allem in dem durch Fremdgaszusatz vereinfachten Fluoreszenzspektrum vorteilhaft bemerkbar (Fig. 2a). Zwischen den

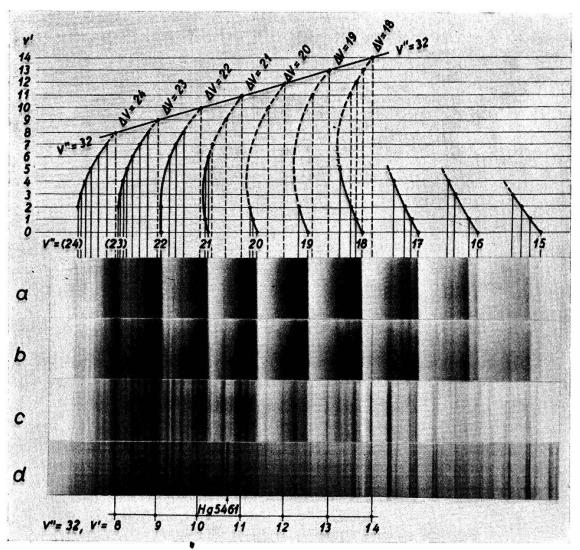


Fig. 2. Langwelliges Ende (Zone IV) des Spektrums von HgCl³⁷ (Aufnahme am Halle'schen Glasspektrographen).

- a) Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von 400 mm N₂.
- b) Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von 30 mm N₂.
- c) Normales Fluoreszenzspektrum (ohne Gaszusatz).
- d) Emissionsspektrum.

¹) Vor Eintreffen dieser Probe hatte mir Professor E. MIESCHER (Basel) in liebenswürdiger Weise einen Teil seiner kleinen, ebenfalls von Prof. Clusius stammenden, 62-proz. schweren HCl³⁷-Probe überlassen, womit bereits wertvolle Versuche durchgeführt werden konnten.

starken Kanten der langwelligsten, von G'(0) ausgehenden Serie, wo gerade die $\operatorname{HgCl^{35}}$ -Kanten liegen würden (s. a. a. O. Fig. 1), kann nun eine weitere Zahl von schmalen und regelmässig angeordneten Banden beobachtet werden. Diese lassen sich zu $\operatorname{Diagonalgruppen}$ ($\Delta v = v'' - v' = \operatorname{konstant}$) zusammenfassen, welche unter $\operatorname{Bildung}$ einer $\operatorname{Umkehrstelle}$ (Kantenkante) in sich selbst zurücklaufen. In analoger Weise lassen sich jetzt nachträglich auch für $\operatorname{HgCl^{35}}$ die in § 7 erwähnten 6 schmalen Banden im Spektrum von natürlichem HgCl deuten. Hier konnte früher die Gesetzmässigkeit infolge des störenden Auftretens der schwächeren Isotopenkomponente nicht erkannt werden.

Das Auftreten von in sich zurücklaufenden Banden einer Diagonalgruppe ist erstmals in den Spektren von CN und N2 und seither auch in mehreren andern Spektren beobachtet worden¹). Solche Umkehrstellen können nur dann entstehen, wenn in einer Diagonalgruppe die Schwingungsquanten $\Delta G(v)$ der beiden kombinierenden Elektronenterme sehr nahe gleich gross sind, aber verschieden stark konvergieren, so dass innerhalb der Diagonalgruppe ein Wechsel der Grössenverhältnisse eintritt. Im allgemeinen geht mit einem solchen Wechsel der Schwingungsquanten (Kernfrequenzen) auch ein Wechsel der Kernabstände und damit ein Wechsel der Abschattierung (Umklappung) parallel. Diese Regel gilt nicht streng. Gerade in unserem Fall tritt eine merkliche "Verzögerung" der Umklappung ein, indem die auf der kurzwelligen Seite der Umkehrstelle liegenden Banden einer Diagonalgruppe immer noch nach Rot abschattiert sind. Erst die letzten Glieder, bis zu denen sich die einzelnen Diagonalgruppen verfolgen lassen und die vor allem im Emissionsspektrum mit grosser Intensität auftreten, zeigen ein ausgesprochen linienartiges Aussehen. Eine Fortsetzung der Diagonalgruppen darüber hinaus müsste den Anschluss an die violettabschattierten Banden bringen. Hier treten aber Schwierigkeiten auf, von denen später (§§ 12 u. 13) die Rede sein wird.

§ 9. Wellenzahlen und Kantenformel der rotabschattierten Banden.

Die Wellenzahlen aller beobachteten rotabschattierten Bandkanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und zwar sowohl für natürliches HgCl, bei welchem die Isotopenkomponenten HgCl³⁵ und HgCl³⁷ im Mengenverhältnis 3:1 vorhanden sind, als auch für das 92%ig angereicherte HgCl³⁷, bei welchem praktisch nur noch die HgCl³⁷-Komponente in Erscheinung tritt. Entsprechend

¹) Siehe z. B. die Monographie von G. Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur I. Zweiatomige Moleküle. 1939, pag. 120.

Tabelle 1.

Wellenzahlen in cm⁻¹ aller rotabschattierten Bandkanten von System B. Legende:

- 1. Kolonne (v', v''): Vibrationsquantenzahlen des oberen bzw. unteren Elektronentermes.
- 2. Kolonne (v): beobachtete Kantenwerte im Spektrum von natürlichem HgCl. Die mit * gekennzeichneten Zahlenwerte gehören zu HgCl³⁷, alle übrigen zu HgCl³⁵.
- 7. Kolonne (*v): beobachtete Kantenwerte im Spektrum von 92%ig angereichertem HgCl³⁷. Bis auf 3 Werte, die auch HgCl³⁵ zugeschrieben werden können, gehören sämtliche Zahlenwerte zu HgCl³⁷.
- 3. und 8. Kolonne (Int.): okular geschätzte Intensität (10 = Maximalwert) sowie Aussehen der Banden (us = unscharf, uss = sehr unscharf).
- 4. und 9. Kolonne (beob.-ber.): Differenzen zwischen beobachteten und berechneten Wellenzahlen.
- 6. Kolonne (Spektr.): Art des Spektrums. I bedeutet Emissionsspektrum, II normales Fluoreszenzspektrum, III Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von 400 mm N_2 .
- 11. und 12. Kolonne (* $\nu-\nu$): beobachtete und berechnete Chlor-Isotopenaufspaltung.

	nat	ürliche	s HgCl	(HgCl ^{3 5})		92%	anger	eicherte	es HgCl ³⁷	*v	$-\nu$
v', v''	ν (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung	Spektr.	* _v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
68, 3				9	I	33199	0	+3			- 188
					I	33152	0 us				
64, 2					I	32950	0	+2			-184
65, 3					I	32800	0 us	- 4			-182
					I	32739	0 us				
64, 3			í		I	32670	0 us	-1			-180
63, 3			91		I	32537		-1			- 178
63, 2	32996	0 us	- 3		I						-185
62, 2	32862	0 uss	- 2		I						-183
61, 2	32734	0 uss	+7	oder (59,1)	I					1	-181
60, 2	32594	0 uss	+4	oder (58,1)	I	32410	0 us	-1		- 184	-179
59, 2	32457	0 us	+5	oder (57,1)	I	32272	0 us	-3	2	-185	-176
	32313	0 us			I						
58, 2	32309	0 us	-3	oder (56,1)	I	32138	0	0		-171	-174
57, 2	32171	0 us	-2	oder (55,1)	I	31997	0 us	- 4		-174	-172
54, 1	32035		+1	oder (56,2)	I	31859	1	-4	oder (56,2)	-176	-172
				oder (52,0)							
53, 1	31887	1	- 4	oder (55,2)	I	31717	1	- 5	oder (51,0)	-170	-169
				oder (51,0)							
52, 1	31743	1	- 4	oder (50,0)	I	31579	1	-2	oder (50,0)	-164	-167
51, 1	31601	1	- 2	oder (49,0)	I	31438	1	-1	oder (49,0)	- 163	-165
50, 1	31460	1 uss	+2	oder (48,0)	I	31292	1	- 3	oder (48,0)	-168	-162
47, 0	31306	1	0	60 AUT 80 AUT 10	I	31150	1 us	+5	oder (49,1)	-156	-161
46, 0	31159	1	+2		I	30999	1	0	2 9	-160	-159
45, 0	31006	1	- 2		I	30852	1 us	0	11	- 154	-156
44, 0	30859	1	+1		I	30707	1 us	+2		-152	-153
49, 3					I	30597	0 us	+1			- 147
43, 0	30710	1	+3		I	30560	1	+4	2	- 150	-150
48, 3					I	30449	0 uss	- 3	579		- 144
46, 2	30588	0	+6		I	30438	0 uss	+1		-150	-145
42, 0	30555	1	0		I	30408	1	+1		- 147	-148
	30442	0 uss	(-6)	(47,3)?	I	30358	0 uss				
45, 2					I	30290	0 us	0			- 143
41, 0	30404	1	+2		I	30257	1	0		- 147	- 145
48, 4			129		I	30177	0 uss	- 2			-138
44, 2					I	30141	0 us	-1			-140

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	nat	ürliche	s HgCl(HgCl³5)		92%	6 anger	eicherte	es HgCl ³⁷	*v	- v
v', v''	ν (cm ⁻¹)	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	Spektr.	* _v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
40, 0	30249 30205	1 0 us	0		I	30107	1	0		- 142	142
43, 2	2000				I	29993	0 us	-1			- 137
39, 0 46, 4	30095	1	0		I	29954 29883	1 0 us	$-2 \\ -5$		- 141	$-139 \\ -133$
10, 1					I	29855	0 uss				100
42, 1	29978	0 us	-2		I	20004			W 7	100	- 141
38, 0 41, 1	29942 29831	1 0	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$		I	29804	1	+1		- 138	$-136 \\ -138$
47, 5	20001				I	29766	0 uss	+2	egt		-130
41, 2	00=00				Ī	29697	0	+2			-132
37, 0	29792 29782	$egin{matrix} 0 \ 1 \end{matrix}$	- 2		I I	29655	1	+4		- 127	- 133
40, 2	29673	1	-1		I	29548	1	+3		- 125	-129
38, 1	29651	1	0		Ī	22122	_			100	-130
36, 0 43, 4	29625	1	-2		I	29499 29451	1 0	$\begin{array}{c c} +2 \\ +6 \end{array}$		- 126	-131 - 125
39, 2	29518	0 us	-1		·I	29395	0 us	+2		- 123	- 126
37, 1	29490	1 us	- 5		I	29370	0 us	+2		- 120	-127
35, 0 44, 5	29467 29441	1 us 0 us	$-3 \\ -4$		I	29342	1	-1		- 125	$ -127 \\ -122$
42, 4	29422	0	+4		Ī	29288	0 us	-8		- 134	-122
38, 2	29362	0 us	- 3	-	I						- 123
36, 1 34, 0	29340 29314	1 us 1	$+2 \\ +2$		I I	29213 29185	1 us	$-1 \\ -2$		-127 - 129	-124 $ -124$
41, 4	29014	1	72		Ī	29143	0	$-2 \\ -3$		- 129	-119
39, 3	0.5				I	29113	0	- 4			-120
35, 1	29181	1 us	0	9	I	29061	2	+1		- 120	-121 -121
33, 0 38, 3	29154 29087	0 us 1 us	+1 + 5		I	28961	1 us	-4		- 126	
36, 2	29051	0	-1		I	28930	0 us	- 5		-121	-117
34, 1	29022	1 1 us	0		I I	28906	2 2 us	+1 + 5		-116 - 115	The second second second
32, 0 (38, 3)	28995 *28960	0 us	$+2 \\ -5$		I	28880	2 us	+ 9		- 113	- 118
(34, 1)	*28903	0 us	-2		I						
37, 3	90070				I	28813	0	+1	J	100	- 114
33, 1 31, 0	28859 28829	$\begin{vmatrix} 2 \\ 1 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} -4 \\ -3 \end{vmatrix}$		I	28751 28723	2 2 us	$+4 \\ +6$		-108 -106	-115 -115
38, 4	28799	1 us	-4	ж	1	28691	0 us	-1		- 108	- 111
36, 3	28767	1	-2	80 W	Ĩ	28661	1 us	+3		- 106	- 111
(33, 1) $(31, 0)$	*28746 *28717	0 1 us	$\begin{bmatrix} -1 \\ 0 \end{bmatrix}$		I						
32, 1	28703	2	-1		I	28595	2	+3			- 112
30, 0	28673	1 us	+2		I	28566	2 uss	+7	10	- 107	
37, 4 35, 3	28650 28615	1 us 1	+3 + 3		I	28506	1	+2		- 109	-108 -108
(32, 1)	*28592	0	0		I						
33, 2	90540				Ī	28466	0 us	- 3		100	- 108
31, 1 29, 0	28542 28503	2 2 us	-1 -1		I I	28434 (28403	2 2 uss	$\begin{vmatrix} -1 \\ +8 \end{vmatrix}$		-108 $-(100)$	-108 -109
34, 3	28458	1	+4		I	28353	1 us	+4		- 105	
(31, 1)	*28437	1 us	+2	{	Į	90907	-	-		101	105
32, 2 30, 1	(28408 28381	0 us 2	$ -10\rangle -1$		I	28307 28278	$egin{bmatrix} 1 \\ 2 \end{bmatrix}$	-5 + 2		-101 - 103	
JU, I	20001	_	1		Ī	28247	1 us		-	100	
28, 0	28347	2 us	+6	T							- 105
33, 3	28316 28291	1	-4	Linie?	I	28199	2 us	+6		- 92	- 102
oo, o	20291	•	4		-	20199	_ us	10	190	02	102

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	nat	ürliche	s HgCl(HgCl³5)		92%	anger	eicherte	es HgCl ³⁷	*v	- v
v', v''	(cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	Spektr.	*** (cm-1)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
(30, 1)	*28271	1 us	- 5								
31, 2					I	28158	1 us	+3	_		- 102
29, 1	28216	2	+1		Ĩ	28116	2	+3		- 100	- 102
27, 0	28180	2 us	+3		Ī	-0110	_	10	*	100	- 102
34, 4			, ,		Ī	28079	2 us	+3			- 99
32, 3	28131	1 us	-4		I	28038	1 us	+2		- 93	- 99
30, 2	28093	1 us	-3		I	27999	1 us	+2		- 94	- 99
28, 1	28055	2	+3		I	27957	2	+4		- 98	- 99
33, 4	28015	2 uss	-1		I	27925	1 uss	+5		- 90	- 96
	27957	1 us			Ι	27902	1 uss				
	27938	1 us			I	0.000	ORDIT SECRETARY				
29, 2					I	27836	2	+3			- 95
27, 1	27885	2	-3		I	27796	2	+4		- 89	- 96
32, 4	27860	2 us	+4		I	27760	1 uss	- 4	90 GE	-100	- 93
25, 0					I	27750	1 uss	0			- 96
(29, 2)	*27835	2 us	+2		Ī	12.20.10.00					
28, 2	27768	2	+2		I	27676	2	+3		- 92	-92
26, 1	27720	2	-3		I	27633	2	+3	s #	- 87	- 92
01 4	27706	1			Ī		-				00
31, 4	27695	1	0		I	27608	2 us	+2		- 87	- 89
24, 0	27676	_	-3	oder (28,2)*	I	27585	2	-2		- 91	-92
27, 2	27604	2	+2		I	27515	2	+2		- 89	- 89
25, 1	27560	1	+3		I	27473	2 us	+5			- 89
30, 4	07717	0		1 (0= 0) +	I	27445	1 us	- 3			$-86 \\ -89$
23, 0 26, 2	27515	2 us	+4	oder (27,2)*	I						
27, 3	27437	2	0		I I	07004	1				$-86 \\ -83$
25, 2	27273	2	+2		Ī	$27234 \\ 27189$	1 us 2	$-2 \\ +1$		- 84	-83
25, 2	27253	1 us	T 2	2	Ī	21109	4	71		- 04	- 00
23, 1	27226	2 us	+4		Ĩ	27132	1 uss	-7		- 94	- 82
21, 0		2 00	1 1		Î	27083	1	-7		01	- 82
26, 3	27157	2	+3		Ī	27075	1	0		- 82	- 80
24, 2	27101	2	- 3		Ī	27024	2	o		- 77	-79
22, 1					I	26973	1 us	-1			-79
25, 3	26989	2	+1		I	26915	1	+3	****	- 74	- 76
23, 2	26936	2	0		I	26859	2	-1		- 77	-76
(23, 2)	*26861	1 us	+2		I						
21, 1			-		I	26808	1 uss				- 76
24, 3	26824	2	+3		I	26754	1	+6	p &	- 70	-73
22, 2	26766	2	-1		I	26696	2	+2	oder (27,5)	-70	-73
0.5					I	26652	1 uss		12.		
20, 1	26712	1 us	0		I	0.5	200	8			-72
23, 3	26651	2	-2		I	26583	1	-1		- 68	-70
26, 5	00200		# 500		I	26532	2	0	E		- 67
21, 2	26598	2	+1		I	00400	4				- 69
10 1	00500	1	_		Į	26488	1 uss				20
19, 1	26538	1 us	-2	. d (0 1 m)	I	00410		1 -		00	- 69 66
22, 3	26482	2	-2	oder (0,17)	I	26419	2	+1		- 63	- 66 - 64
25, 5 20, 2	26424	9	-2		I	26371	2	+1		- 65	$-64 \\ -66$
20, 2		2	- z		I	26359	2	-1		- 00	- 00
23, 4	26383	1 us			I	96910	1 770	17			- 63
18, 1	26364	1 us	-3		I	26318	1 us	+7			- 65
21, 3	26314	2	-3		Ī	26250	2	-1		- 64	-63
24, 5	26265	2	-2		Ī	26204	1 uss	$-1 \\ -2$		-61	- 61
,	_0_00	_			Ī	26174	1 uss			01	"
19, 2	26253	2	-1		Î		_ 4400				- 62
	26224	2	_	Linie?	Ĩ						
1											

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	nat	t ür liche	s HgCl((HgCl ³⁵)		92%	ange	reichert	es HgCl ³⁷	*v	- v
v', v''	ν (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	Spektr.	*v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
22, 4			(6)		I	26148	1	+3			- 60
17, 1	26193	1 us	0		I						- 61
20, 3	26141	2	-2		I	26084	2	0		-57	- 59
23, 5	26096	2	-3		I						- 57
18, 2	26080	2	-1		I	26030	1 us	+8	#8	- 50	-58
21, 4	26032	2	-3		I	25978	2	-1		- 54	- 56
24, 6					I	25945	1	+5		91	 55
19, 3	25969	3	-2		I	25917	2	+1	22	-52	- 56
22, 5	25926	2	- 4		I	25869	1	-7		- 57	- 54
17, 2	25911	2	+4		I	100000000000000000000000000000000000000	820				– 55
20, 4	25863	3	-1		I	25810	2	-1		- 53	- 53
23, 6					I	25783	1 us	+8			- 52
18, 3	25797	2	-1		III	25748	3	+2		-49	-52
(18, 3)	*25742	1 us	-4		I					- 1	=10
21, 5	05000				Ĩ	25710	1	+1			- 50
19. 4	25691	3	-1		Ī	25640	3	-3		- 51	- 49
22, 6	0.000				I	25610	2 us	0			- 48
17, 3	25628	2	+4	in the second	III	25579	2	+3		- 49	- 48
(22, 6)	*25604	1	-6		I	05540					
20, 5					I	25549	1 us	+7		2	- 47
23, 7	07715				I	25519	0 us	+6			-46
18, 4	25517	3	-2	10.1/0	III	25473	3	0		-44	- 46
10 0	25484	1 us	(-3)	13,1)?	I	05400		1.0		40	45
16, 3	25452	2 us	+3		III	25406	2	+2		- 46	-45
19, 5	25416	1 us	0		I	25375	1 us	+2		- 41	- 43
22, 7	05040	9			I	25349	1 us	+2		90	- 43
17, 4	25343	3	-2	2	III	25304	2	+1		- 39	- 42
10 5	05040	9			I	25242	1 us			90	40
18, 5	25242	3	-1	9	III	25203	2	-1		- 39	- 40
21, 7	95169	9	-2	1	I	25184	$\begin{vmatrix} 3 \\ 2 \end{vmatrix}$	$\begin{vmatrix} +3 \\ -2 \end{vmatrix}$		- 38	- 39
16, 4	25168 25115	3 2 us	-2		III	25130	4	-2		- 30	- 39
17, 5	25069	3	0		ıII	25033	3	0		- 36	- 36
20, 7	25048	3 us	-2		I	25008	3 us	-5		-30 -40	- 36
(17, 5)		2	-1		III	25000	o us	-3		- 40	- 30
15, 4	24994	3	0		III	24963	2	+4	¥1.	- 31	- 35
(15, 4)	*24958	2	-1		III	24900	4	1.4		- 51	- 55
21, 8	21000	-			I	24921	1 us	-1	n X		+34
16, 5	24894	3	0		III	24863	3	+1		- 31	– 33
(16, 5)	*24866	3	+4		III	21000		' -		01	
19, 7				- 11	I	24846	3 us	+1	2		- 32
, .				-	Ī	(24824	2 uss	1 30			
14, 4	24819	3	+2		III	,					- 31
	24775				I						
17, 6					I	24764	2 us	-3			- 30
15, 5	24716	2	-2		III	24687	2 us	- 3	2 7	- 29	- 29
18, 7					I	24669	2 us	- 7			- 28
16, 6	24623	2 us	0		II	24595	3 us	-1		- 28	- 27
14, 5	24542	3	+1		I II	24515	3	-2		- 27	- 25
17, 7					I	24500	1 us	- 5			- 25
15, 6	24443	3	-4	oder (18,8)	III	24421	3	- 3		- 22	- 23
13, 5	24362	3	-1	M 2000 18	III	24341	2	-2		-21	- 21
14, 6	24268	4	-2	oder (17,8)	III	24249	4	- 2		-19	- 19
	SSET LINUXALES AND AREA	3000	phone		I	(24204	1)				
12, 5	24185	3	0		III	24167	2 us	0		-18	- 17
15, 7	24182		+3		III			, (moneys		10	-17
13, 6	24093		+1		III	24077	4	0		-16	- 15
16, 8	24090	(4)	+1		III						- 16
	<u> </u>			8							

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	nat	türliche	s HgCl	(HgCl³5)		92%	6 ange	reichert	es HgCl ³⁷	*v	- v
v', v''	(cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	Spektr.	*v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
14, 7	24005	3	+3	oder (17,9)	III	23987	3	-1		- 18	- 14
15, 8 12, 6	23916 23911	2 3	$\begin{vmatrix} +1 \\ -2 \end{vmatrix}$		III	23901	3	0		- 10	$-12 \\ -11$
16, 9	23829	2	-2		III	(23816	1)	-5	10	-10	- 10
13, 7	23823	4	-1	oder (10,5)	ÎÏ	23813	4	-1	3	- 10	- 10
11, 6	23732	3	-1	(20,0)	ΙΠ	23726	3	+1		- 6	-8
18, 11	(23669)		- 3	*	III				-1		-8
15, 9	(23652)	2 us	- 3		I II	23647	2	-2		- 5	-7
12, 7	23646	4	+1	10	I	23640	4	+1	8	- 6	- 6
10, 6	23551	3 us	-1		I II	23549	3	+1		-2	-4
17, 11	(23497)		-1		III	(23492	1)	-2		– 5	-4
14, 9	23478	2 us	0	oder (8,5)	III	20105					-3
11, 7	23464	4	-1		III	23465	4	+2		+1	-2
15, 10					I II	(Max.61) 23400		+3			-2
15, 10					1 11	(Max.96)		73			
12, 8	23381	3 us	0		III	23380	3	0		-1	0
16, 11	23323	1	0		III	23330	2	+7		+7	-1
13, 9				8	I II	23300	1	-1			+1
10, 7	, 23285	4	+1		IIIIII	23285	4	-1		0	+2
14, 10	23221	3	-1		I II	23224	3	0		+3	+2
11, 8	23202	4	+1		III	23204	4	0		+2	+4
9, 7	23104	3	+2		IIIIII	23111	3 us	+3		+7	+6
16, 12	23076	2 us	0		III	23079	2 us	-1		+3	+4
13, 10	23044 23020	$\frac{3}{4}$	0		IIIII	23049 23028	$\begin{vmatrix} 3 \\ 4 \end{vmatrix}$	-1		+5 +8	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$
10, 8 11, 9	23020	*	0		III	22950	1us	$\begin{vmatrix} +1\\0 \end{vmatrix}$		70	+9
8, 7	22920	2 us	+1		IIIII	22931	2 us	+2		+11	+10
15, 12			0		III	22910	3 us	+3		+10	+8
	(von h	ier an	wird d	as Emissionss	pektrum	(I) nich	t mehr	zur A	usmessung ber	nützt)	
12, 10	(22862)	1 119	-3	l w	II	22875	1 us	0	I	+13	+10
9, 8	22838	4	0		пп	22850	4	+1		+13 + 12	+11
0, 0	22000	-			11111	(Max. 45)	10			1	,
13, 11	*(22776)	o	(1.9)	6	II	22803	1 us	0			+11
10, 9	(22110)	4	(+3)		II	22774	3	+1	18 (+13
7, 7	22735	1 us	0		IIIII				10		+14
14, 12	22726	2	+3		II	22735	2 us	+1		+9	+12
8, 8	22655	3	0	oder (15,13)	IIIII	22671	3	+1		+16	+16
12, 11	22613	2	0	*	II	22627	2	-1		+14	+15
10	****				II	(22604	1 uss)	is.		İ	
(9, 9)	*22595	3	. 0		(IIIII)	00505	_		2		,
9, 9	22578	5	0		IIIII	22595	5	0	*	+17	+17 +15
13, 12			$+2 \\ +2$		II III	22493	3	+3		+ 20	+15 +20
7, 8 11, 11	22473 22434	$\begin{vmatrix} 4 \\ 3 \end{vmatrix}$	+2 $+1$		(IIIII)	22493	2 us	+3 + 1		+20 + 19	$+20 \\ +19$
15, 14	22101		1.1		II	22435	2 45	+1		110	+16
(8, 9)	*22418	3	+2		IIIII		_				
8, 9	22397	5	+2		IIIII	22417	5	+1		+20	+ 21
12, 12					II	(22377)	1 us	-8		7	+19
9, 10					II	22345	2 us	+1			+ 22
13, 13	22302	2	0	e e	II	22322	3	+1		+ 20	+ 20
6, 8	22287	4	+1		IIIII						+24
10, 11	22251	2	-1		IIIII						+23
(7, 9) 7, 9	*22236 22211	3 5	0		II III	22236	5	0		+ 25	+ 25
1, 8	22211				11 111	22200				1 20	, 20
	Materia de Composito de Cartes de Ca			· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	And the second second						

Tabelle 1. (Fortsetzung)

	na	türliche	s HgCl	(HgCl³5)		924	% ange	reichert	es HgCl ³⁷	*v	- v
v', v''	(cm ⁻¹)	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	Spektr.	*v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
11, 12 4, 7	22188	3	+2	q	II III II	22209 (Max.02) 22184	3 (4) 2 uss	0 - 2)		+ 21	$+23 \\ +27$
8, 10 12, 13	22140 22126	3	+1 +3		II III	22166	4	+1		+ 26	+ 26 + 24
5, 8 (6, 9) 6, 9	22101 *22055 22028	2 2 5	$\begin{array}{c c} +3 & \\ 0 & \\ +2 & \end{array}$		II III II III	22055	5	0		+27	+ 28 + 29
10, 12 (7, 10)	*21988	3	+3		II(III)	22031 22006	4 2 us	-1			+ 27
7, 10 4, 8 8, 11	21956 21916	5 3	$+1 \\ +3$		II III II III	21987 21943 21919	4 3 uss 2 us	$\begin{vmatrix} +2 \\ -2 \\ +1 \end{vmatrix}$		+31 + 27	$+30 \\ +32 \\ +31$
12, 14 5, 9 9, 12	(21893) 21840 21822	2 us 4	$ \begin{array}{c c} -1 \\ 0 \\ -1 \end{array} $		II II III II(III)	21913 21854	3 3 us	+1		$+30 \\ +32$	$+29 \\ +33 \\ +31$
(6, 10) $6, 10$	*21804 21770	3 5	0 0		II III	21805	5	+1		+ 35	+ 34
10, 13 $(7, 11)$ $7, 11$	*21738 21702	2 4	0 -1		II III	21791 21738	2 us 4	$\begin{bmatrix} -2 \\ 0 \end{bmatrix}$		+ 36	+ 35
$ \begin{array}{c} 4, \ 9 \\ (5, 10) \\ 5, 10 \end{array} $	21653 *21623 21583	3 5	$ \begin{array}{c c} & 0 \\ + 1 \\ - 1 \end{array} $		II III III	21625	5	+3		+ 42	+38 + 38
(6, 11) $6, 11$ $3, 9$	*21557 21519 21467	2 4 2	$egin{array}{c} 0 \\ +1 \\ +2 \end{array}$		II III	21558 21503	4 3	+1 -4	8	+ 39 + 36	$+39 \\ +42$
4, 10 5, 11 10, 15	21397 21332 21290	5 6 3	$0 \\ 0 \\ +1$		II III II III	21439 21376 21329	4 6 3	$\begin{vmatrix} 0 \\ +1 \\ +1 \end{vmatrix}$	w.	$+42 \\ +44 \\ +39$	$+43 \\ +43 \\ +40$
6, 12 3, 10	21211	5	+2		II III II III	21314 21237	4 2 us	0 (+ 3)	(12,7)?	2 181	$+43 \\ +47$
(4, 11) $4, 11$ $5, 12$	*21194 21147 21086	4 6 5	$\begin{array}{c} +2 \\ +2 \\ +1 \end{array}$		II III II III	21193 21133	6	+1+1	, , , ,	+ 46 + 47	+ 47 + 48
2, 10 7, 14 3, 11	21021 20975 20959	4 2 5	$\begin{array}{c} +1 \\ +1 \\ +2 \end{array}$		II III II III	(21023 21009	2 us)	+1		+ 48 + 50	$+51 \\ +48 \\ +52$
4, 12 9, 16	20898	6	0		IIIII	20951 (20928	6 2 us)	$+1 \\ +3$		+ 53	$+52 \\ +52 \\ +47 \\ +52$
5, 13 1, 10 6, 14	20830 20791	4 us 2	0 + 2	, T R A	II III	20898	2	$+4 \\ +2 \\ +1$		+ 52	$+56 \\ +52$
2, 11 3, 12 4, 13	20768 20710 20656	4 6 5	$\begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ +1 \end{array}$		II III II III	20825 20765 20714	3 5 5	$ \begin{array}{r} +1 \\ -1 \\ +3 \end{array} $		$+57 \\ +55 \\ +58$	$+56 \\ +56 \\ +56$
9, 17 $5, 14$ $(6, 15)$	*20613	2	+2		II III II III	20707 20662	(6) 2	$+4 \\ +3$	12 A		+ 50 + 56
(2, 12) $6, 15$ $(3, 13)$	*20582 20555 *20526	4 3 3	$\begin{array}{c} +1 \\ 0 \\ -1 \end{array}$		$\mathbf{II}_{\mathbf{II}}^{\mathbf{III}})$	20613	4	+2		+ 58	+ 56
2, 12 3, 13 5, 15	20521 20468	6 5	0 +1	-	$_{ m II}^{ m III}$	20580 20527 20431	6 5 3	$ \begin{array}{c c} -1 \\ 0 \\ +2 \end{array} $	п	+ 59 + 59	$+61 \\ +61 \\ +60$
(2, 13)	*20345	4	+3		иш			, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	z.	ī	

Tabelle 1. (Fortsetzung)

17	na	türliche	s HgCl	(HgCl³5)		92%	6 anger	reichert	es HgCl³7	***	- v
v', v''	(cm ⁻¹)	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	Spektr.	*v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
1, 12 2, 13	20330 20278	3 6	-1 0		III II III	20343 20311	6 2 us	+1 (+3)	(8,18)?	+ 65	+ 65 + 65
3, 14	20229	5	+1		IIIII	20290	5	-3		+61	+ 65
(vor	n hier an	wird 1	nur noc			trum mit benützt)		z von 4	00 mm N ₂ (II	I) zur A	Aus-
0, 12 5, 16	20140		0		III	$20207 \\ 20201$	3 (3)	$-2 \\ -2$		+ 67	$ +69 \\ +64 $
(2, 14) $1, 13$	*20109 20088	3 4	$\begin{vmatrix} +1\\0 \end{vmatrix}$	#2	III	20161	3	1.4		+73	+ 69
2, 14	20040	6	+1		III	20101	5	$\begin{vmatrix} +4\\0 \end{vmatrix}$		+68	+69 + 69
3, 15					III	20062	5	0		1 00	+69
4, 16					III	20017	3 us	+4	Al. ?		+ 68
(1, 14)	*19924	3	+1		III				2		
0, 13 $(2, 15)$	19895 *19880	2 us	$-2 \\ +2$		III			1	2	Ì	+74
1, 14	19850	5	+1	ĺ	III	19926	4	+3	8	+76	+73
2, 15	19805	6	0		III	19878	6	0		+73	+73
3, 16	***				III	19835	5	-2	25		+72
(0, 14) 4, 17	*19737	3	+1		III	19799	6	0			+71
5, 18					III	19763	2	-3		8	+70
(1, 15)	*19691	4	-1		III		_				1
0, 14	19658	4	0		III	19736	4	0		+ 78	+78
1, 15	19612	6	- 3	8	III	19693	6	+1		+81	+77
2, 16 4, 18	19579	5	+3	-	III	19653 19583	6 3 us	$\begin{vmatrix} +1\\0 \end{vmatrix}$		+74	+77
(0, 15)	*19506	3	0		III	19909	o us	0			+74
5, 19					III	19550	2 us	-4			+73
(1, 16)	*19466	4	-1		III						
0, 15	19424	5	0		III	19506	5	0		+82	+82
1, 16 $2, 17$	19384	7	-2		III	19467 19433	7 2 us	$\begin{vmatrix} 0 \\ +3 \end{vmatrix}$		+83	+81 +79
3, 18	19321	4	0		III	19402	4	+3		+81	+79 + 79
(0, 16)	*19276	3	-4		III			, -		,	
(1, 17)		4	-1		III						
0, 16	19194	6	-1		III	19278	6	-2		+84	+85
1, 17 3, 19	19160	7	-2		III	19244 19190	3	$\begin{vmatrix} -1 \\ +3 \end{vmatrix}$		+84	+84 +82
4, 20					III	19168	2 us	+4			+80
(0, 17)	*19058	4	0		III		200 SAID				•
(1, 18)	*19030	3	+1		III	10075		_			
0, 17	18969	7	-1		III	19057	7	-1 -1		+88	+88
1, 18 2, 19	18941 18917	6	$\begin{vmatrix} -1 \\ 0 \end{vmatrix}$		III	$19030 \\ 19004$	7 5 us	$\begin{vmatrix} +1\\ +1 \end{vmatrix}$		+89 +87	+87 +86
4, 21	10011				III	18963	3 us	+1		10,	+82
(0, 18)	*18841	5	-1		III		U				
(2, 20)	*18794	3	-2		III						200 1
0.10	19740	Q			III	18844 May 40	0	9		1.01	1 00
0, 18 1, 19	18749	8	-2		III	Max. 40 18822	8 3 us	-2 + 5		+91	+92 + 90
2, 20	18708		+1		III	18796	6 us	0		+88	+88
5, 23					III	18757	5	+1		7.5	+81
(0, 19)	*18630	6	-1		III						
0, 19	18535	8	-1		III	18629	8	-2		+94	+ 95
2, 21					III	18593	5 us	-1			+91
J						V.	1		1		

Tabelle 1. (Fortsetzung)

2 22	na	türliche	s HgCl	(HgCl ³⁵)		92%	6 anger	reichert	es HgCl ³⁷	*v	- v
o', v''	ν (cm ⁻¹)	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	Spektr.	* _v (cm ⁻¹)	Int.	beob. – ber.	Bemerkung.	beob.	ber
3, 22	18496	5 us	+3		III			1			+ 88
٠,	10100	o us	1.0		III	18538	2 uss		$(0,19)^{35}$		1 00
0, 20)	*18425	6	+1		III	10000	2 455		(0,10)		
0, 20	18326	9	0		III	18423	9	-1	et	+97	+9
1, 21	21	100			III	18408	6 us	0			+9
2, 22		*		2	III	18395	5 us	- 2	*	8	+9
0, 21)	*18222	10	+1		III					4	
8, 29	18190	2 us	+2		III				12		+7
0, 21	18120	10	-2		III	18222	9	+1		+102	+9
1, 22					III	18213	8 us	+2	zugl. (5,26)		+9
8, 30		-			III	18121	5 us	+15	zugl. (0,21)35		+7
0, 22)	*18024	7	0		III						
7, 29	,a				III	18086	3 us	+6			+7
6, 28		181			III	18060	4 us	+2	#B	- 11	+8
4, 26				- E	III	18029	4 us	+1			+8
3, 25	17928	10	-1	Kanten-	III	(18023)		(+2)	Kanten-	(+95)	+ 9
2, 24				kante bei	III	. —		n a	kante bei		
1, 23				17920 cm ⁻¹	III	-			18018 cm ⁻¹		
0, 22	l marine de la companya della companya della companya de la companya de la companya della compan	Stores		17920 cm -	III	18023	10	-1	18018 611 -	5, V	+10
3, 29)	*17905	5 us	+6	2	III				***		
8, 31					III	17967	5	+8			+7
5, 28)	*17881	5 us	+5	4	III						
1, 27)	*17859	5	+1		III						
7, 30				2	III	17931	6	+4	zugl. (3,25)35	8	+7
2, 25)	*17840	5	+3		III				15		90
6, 29	17821	5	+2		III	17903	5	+4		+82	+8
5, 28	17792	4	+1	#	III	17878	5	+2		+86	+8
4, 27	17769	4	0		III	17858	5	0	01	+89	+8
3, 26	17751	4	-1		III	17845	5	0		+94	+8
2, 25	17739	6	-1		III	17838	8	+1		+99	+ 8
7, 31		183		17	III	17787	4 us	+8	€		+ 5
6, 30		-			III	17751	4 us	+5	81		+7
5, 29					III	17719	5	+2	6	7.5	+8
4, 28					III	17695	5	+1	49		+8
3, 27				2	III	17675	5	0	120	=	+ 8
2, 26					III	17661	6	0			+8
4, 29		20			III	17534	1	0			+8
3, 28		37.0		3	III	17520	1 us	+10			+9
2, 27				逐	III	17492	1 us	+2			+9
1, 26					III	17475	1 us	0			+ 10

Anhang.

Nach Rot abschattierte Banden im langwelligen Teil des Emissionsspektrums (I) und des normalen Fluoreszenzspektrums (II).

14, 32			183		III	18881 bis 79	9	+4	linienartig		
13, 31	18790 bis 86	9	-4	linienartig	III	18844	3	-1	zugl. 0,18	+ 54	+ 51
0, 18 12, 30	18747	3 us	-4	8	III	18844 18819	3 7	$\begin{vmatrix} +2 \\ +2 \end{vmatrix}$	zugl. 13,31 zugl. 1,19	+97	+91
11, 29	18729	7	- 5	(zugl. 1,19)	ΙΠ	18796	4	+2	zugl. 2,20	+67	+60
10, 28	18708	6	- 4	zugl. *(13,32)	ΙII	-			(SA)		20

K. Wieland.

Anhang. (Fortsetzung)

	nat	ürliche	s H gCl	(HgCl³5)		92%	% anger	reichert	es HgCl ³⁷	*v-	v
v', v''	(cm-1)	Int.	beob. -ber.	Bemerkung.	Spektr.	* _v (cm-1),	Int.	beob. -ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
9, 27 7, 25 13, 32	18674	6	-1	zugl. 5,23	I II I II	18766 18709	5	+3 +6	zugl. 4,22 linienartig		
	***				E	bis 06		10	mmenaruig		
(0, 19) 12, 31 11, 30	*18629 18613	3 us	-2	и в	I II I II	18670 18641	2 us	+1 +1		+ 57	+ 54
0, 19	18535	5	-1	zugl. *(12,32)		18628	5 us	- 3		+93	+ 95
8, 27 12 32	18513	5	+2	(zugl. 1,20)	I II	18588 18535 bis 31	4 us 6	+4 +7	linienartig	+ 75	+ 73
11, 31	18434 bis 30	8	-1	linienartig	I II	015 01					w
10, 30					I II	18469	4 uss	+6			85
$9, 29 \ (11,32)$	18370	4 5	-1		III	18435	5	-4		+65	+68
6, 26 $11, 32$	*18360	5	8		I II I II	(18394 18360	3 uss	+1 +8	zugl. 2,22) linienartig		
10, 31	18254	8	0	linienartig	I II	bis 56					
(7, 28) 9, 30	bis 51 *18239	3		4	I II	18295	7	+10		38 38 5	
8, 29 7, 28	18189	8	+1		I II I II	18238	5	-1			
5, 26	18130	5	+3	1 77 0127	III						
4, 25 10, 32	18118	7	+1	zugl. HgCl ³⁷ - -Kante	III	18184 bis 80	6	+9	linienartig		e S
(7, 29) 9, 31	*18084 18075	4 6	+3	linienartig	I II				linion antino	33	
(8, 30)	bis 72				I II	18118 bis 13		(+7)	linienartige Kante verdeckt		п
7, 29	18007	7	+ 3	zugl. *(9,32)	I II	18086	5 us	+6	(8,30)	+79	+76
6, 28				.,,,,	I II	18059	5	+1			
9, 32		199			I II	18007 bis 03	8	+10	linienartig		
8, 31	17891 bis 87	7	+2	linienartig	I II	17968	5	+9		+77	+70
7, 30	17854	4	+3		III	17930	g #	+3	linienartig	+76	+76
(8, 32) $6, 29$	*17830 17815	3 4 us	-4		I II				-		
5, 28 8, 32	17789	3 us	-3		III	17830	7	+12	linienartig	¥8	
7, 31	17709	5	+4	linienartig	I II	bis 26 17784	4	+5	0.1	+ 75	+74
(6, 30)	bis 05	200		0	I II	17760	4	28	verdeckt (6,30)?		
5, 29 4, 28	17638	4	+5		I II	17720 17695	2 us 2 us	$+3 \\ +1$	linienartig	+82	+84
3, 27	17583	3	+2		III	17675	2 uss	+1	*	+ 92	+ 93
312								-			

der in §§ 5—7 gegebenen Beschreibung der verschiedenartig erregten Spektren ist das Emissionsspektrum (I) sowie das normale Fluoreszenzspektrum (II) nicht durchgehends vermessen worden, sondern vom kurzwelligen Ende her nur bis zu einer einigermassen willkürlich gewählten langwelligen Grenze, oberhalb welcher die Rotabschattierung aufhört bzw. sich nur schwierig erkennen lässt. Einzig das durch Gaszusatz vereinfachte Fluoreszenzspektrum (III), welches ja ausschliesslich aus rotabschattierten Banden besteht, ist vollständig zur Ausmessung benützt worden.

Innerhalb der so abgegrenzten Spektren I, II, III, die übrigens nichts mit den früher erwähnten Zonen I-IV zu tun haben, treten nur rotabschattierte Banden auf. Diejenigen rotabschattierten Banden des Emissions- und des normalen Fluoreszenzspektrums, die am langwelligen Ende des Spektrums (Zone IV), also ausserhalb der vorhin gewählten Grenzen liegen, sind in einem Anhang zu Tabelle 1 besonders aufgeführt worden. In dieser Zone bildet das gleichzeitige Auftreten von linienartigen und violettabschattierten Banden eine Erschwerung bei der Vermessung der rotabschattierten Banden. Die in cm⁻¹ angegebenen Zahlenwerte sind mit Hilfe von Kayser's Tabelle der Schwingungszahlen aus den primär gemessenen Wellenlängenwerten umgerechnet worden. Die Zahlenwerte bilden Mittelwerte, die aus mindestens zwei, meistens drei oder vier verschiedenen Spektralaufnahmen gewonnen worden sind. Der mittlere Messfehler schwankt zwischen ± 0.5 und ± 2 cm⁻¹. Nur am kurzwelligen Ende des Emissionsspektrums, wo die Banden teilweise sehr unscharf aussehen (uss in Tabelle 1), können die Abweichungen trotz Benützung von Gitteraufnahmen grössere Beträge annehmen. Die Angabe von Intensitätswerten, die nur auf grober okularer Schätzung beruhen, soll lediglich einen Anhaltspunkt für die ungefähre Stärke einer Bande geben. In den Übergangsgebieten, wo gleichzeitig Werte verschiedenartig angeregter Spektren (I und II oder II und III) vorliegen, lassen sich die Intensitätswerte in einer für unsere Zwecke genügenden Weise aneinander anpassen.

Mit wenigen Ausnahmen, bei denen es sich durchwegs um sehr schwache Banden handelt, können sämtliche in Tabelle 1 aufgeführten Banden, d. h. alle rotabschattierten Banden des Systemes B, durch eine gemeinsame Kantenformel dargestellt werden. Bei der Aufstellung dieser Formel ist so verfahren worden, dass die HgCl³⁵-Werte möglichst gut wiedergegeben werden. Mit Benützung des Isotopenfaktors $\varrho=0.9767$ berechnet sich dann unmittelbar die Formel für HgCl³⁷. Bei ganzzahliger Quantennumerie-

rung, die für die praktischen Bedürfnisse besonders zweckmässig ist, lautet die Kantenformel folgendermassen:

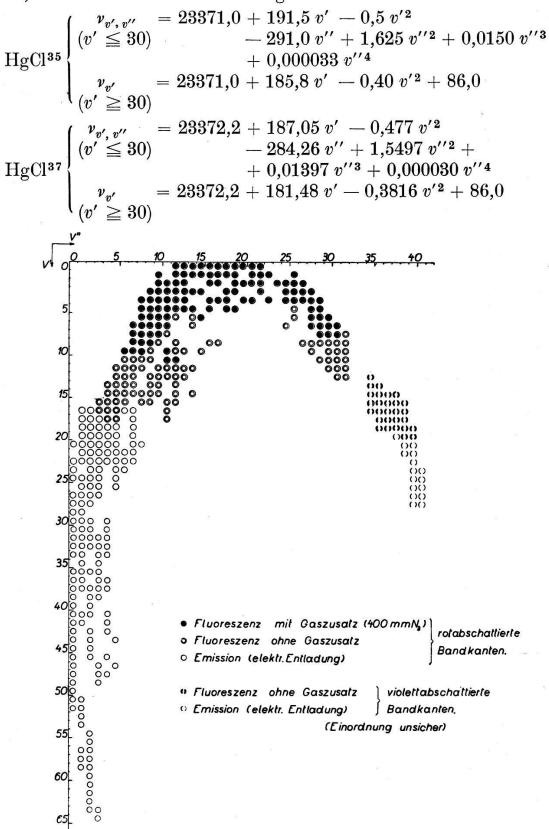


Fig. 3. Kantenschema.

Auf halbzahlige Quantenzahlen umgerechnet ergeben sich folgende Werte für die einzelnen Konstanten (mit Beschränkung auf $v' \leq 30$):

Die Tatsache, dass sich Schwingungsquanten, in unserem Fall die jenigen des oberen Elektronentermes, besser durch zwei quadratische Formeln als durch eine geschlossene Formel mit höheren Potenzen darstellen lassen, ist bei hohen Laufzahlen v durchaus keine seltene Erscheinung¹). Ungewöhnlich in unserem Falle ist nur, dass die Schwingungsquanten mit hohen Laufzahlen (v' > 30) schwächer konvergieren als die mit niederen Laufzahlen (v' < 30).

Die stufenweise Vereinfachung des Bandensystems beim Übergang vom Emissionsspektrum zum Fluoreszenzspektrum ohne und mit Gaszusatz kommt im Kantenschema der Fig. 3 deutlich zum Ausdruck. Man erkennt ferner, dass die Banden auf einer schön ausgebildeten Condon-Parabel liegen, deren Scheitel ungewöhnlich weit vom Koordinatenursprung gegen grosse v''-Werte zu verschoben ist. Diese ungewöhnliche Anordnung lässt unmittelbar auf eine starke Verlagerung der beiden Potentialkurven gegeneinander schliessen (vgl. § 11).

§ 10. Die Quecksilberisotopen.

Quecksilber besitzt zahlreiche Isotopen, von denen die folgenden 6 mit merklichem Prozentanteil (Zahlenwerte in Klammer) vertreten sind:

198 (10%), 199 (16%), 200 (24%), 201 (14%), 202 (29%), 204 (7%). Die letzte Komponente 204 ist bereits recht schwach vertreten und darf zweifellos neben der nächsten, viermal stärkeren Komponente 202 für die spektroskopische Beobachtung vernachlässigt werden. Für alle rotabschattierten Banden, deren Frequenzwerte $\nu < \nu_{0,0}$ sind, wird daher Hg 202 als kantenbildende Komponente in Frage kommen. (Diese Atomzahl ist auch dem im vorigen Paragraphen benützten Isotopenfaktor 0,9767 zugrunde gelegt worden.) Bei den rotabschattierten Banden, deren Frequenzwerte $\nu > \nu_{0,0}$ sind, lässt sich dagegen schwer abschätzen, welche

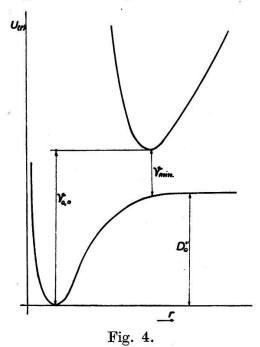
¹) Es seien hier nur folgende Beispiele angeführt: O₂: R. T. Birge, Trans. Farad. Soc. **25**, 707, 1929. Cl₂: A. Elliott, Proc. Roy. Soc. **127**, 638, [1930. JCl: O. Darbyshire, Phys. Rev. **40**, 366, 1932. As₂: G. D. Kinzer und G. M. Almy, Phys. Rev. **52**, 814, 1937.

der drei Quecksilberkomponenten 198, 199 oder 200 als kurzwelligste Kante tatsächlich gemessen wird. Eine Trennung der einzelnen Komponenten kann auch bei den kurzwelligsten Banden, welche maximale Isotopenaufspaltung zeigen, selbst auf Gitteraufnahmen nicht festgestellt werden. Aus diesem Grunde ist auf die Anbringung einer Korrektur verzichtet worden, die der kleinen Verschiebung der kurzwelligen Banden ($\nu > \nu_{0,0}$) infolge der Aufspaltung der Quecksilberisotopen Rechnung tragen würde. Festgehalten sei, dass diese Korrektur erst bei den ν' -Termen sehr hoher Laufzahl merklich werden würde.

Deutung der experimentellen Ergebnisse.

§ 11. Die Potentialkurven.

Gegenseitige Lage der Potentialkurven. Wir kommen jetzt auf die eingangs erwähnte Tatsache zu sprechen, dass das Intensitätsmaximum des Spektrums ganz am langwelligen Ende liegt, völlig analog wie bei den entsprechenden Spektren B von HgBr und HgJ. Zur Erklärung dieser ungewöhnlichen Erscheinung haben



Potentialkurvenschema nach früherer Annahme.

wir früher¹) angenommen, dass die obere Potentialkurve derart weit nach grossen Kernabständen verlagert ist, dass ihr Minimum bereits über dem horizontal verlaufenden Ast der unteren Kurve liegt. Dementsprechend wurde damals die Lage

^{1) § 1} l. c. Z. Phys. 76, 811, 1932.

der Nullkante $v_{0,0}$ aus der Beziehung $v_{0,0} = D_0'' + v_{\min}$ abgeschätzt, wo v_{\min} die Frequenz des langwelligen Endes des Spektrums und D_0'' die Dissoziationsenergie des Grundzustandes bedeuten (Fig. 4). Die jetzt durchgeführte Analyse des Spektrums von HgCl zeigt, dass diese frühere Annahme in diesem Ausmass nicht zutrifft, dass aber immerhin eine sehr starke Verlagerung der oberen Potentialkurve vorliegt.

Die stärkste Bande der von G'(0) ausgehenden Serie, nämlich der Übergang $G'(0) \rightarrow G''(21)$ für HgCl³5, gibt auf Grund des Franck-Condon'schen Prinzips ein Mass für die Verschiebung der Potentialkurven gegeneinander. Danach muss der Kernabstand r_0' des schwingungslosen Moleküls im angeregten Elektronenzustand gleich dem maximalen Kernabstand r''_{21} des stark schwingenden Moleküls im Grundzustand sein. r_0' muss daher viel grösser als r_0'' sein, was rein qualitativ natürlich bereits aus der Rotabschattierung der Banden folgt.

Angesichts dieser Tatsache würde man nicht zögern, die violettabschattierten Banden, die vor allem im Emissionsspektrum stark in Erscheinung treten, einem andern Bandensystem (mit $r_0' < r_0''$) zuzuschreiben, wenn nicht das in § 8 erwähnte Auftreten von Kantenkanten deutlich für einen gemeinsamen Zusammenhang zwischen rot- und violettabschattierten Banden sprechen würde. Um diesen scheinbaren Widerspruch zu klären, bedarf es der Kenntnis der Trägheitsmomente bzw. der mittleren Kernabstände \overline{r}^{1}) in den verschiedenen Schwingungszuständen der beiden Elektronenterme. Die exakte Kenntnis der Kernabstände \overline{r} vermittelt nur eine Rotationsanalyse der einzelnen Banden. Da vorläufig wenig Hoffnung besteht, die Rotationsstruktur eines so schweren Moleküls genügend aufzulösen — unsere Aufnahmen am 3 m-Gitter in zweiter Ordnung genügen noch nicht —, so schien es lohnend, auf Grund der vorliegenden Schwingungsanalyse zunächst möglichst zuverlässige Potentialkurven und aus diesen dann, nach einem von Rydberg angegebenen graphischen Verfahren, die mittleren Kernabstände zu berechnen.

Berechnung der Potentialkurven. Eine exakte Berechnung von Potentialkurven, wie sie z. B. Hylleraas²) durchgeführt hat, erfordert eine vollständige Analyse der Vibrations- und Rotationsstruktur, die nur bei einigen leichten Molekülen vorliegt. Bei un-

 $^{^1)}$ Der Kürze halber wird hier \bar{r} statt des korrekten Ausdruckes $\sqrt{\overline{r^{-2}}}$ geschrieben.

²) E. A. Hylleraas, Z. Phys. **96**, 643, 1935.

vollständig durchgeführter Analyse gibt es verschiedene Näherungsverfahren¹), von denen sich das eine oder das andere empfiehlt, je nach Kenntnis der Molekülkonstanten. In unserem Falle kennt man aus der Schwingungsanalyse (Kantenformel) für beide Elektronenzustände nur die Grundfrequenzen ω_e , die Konstanten $\omega_e x_e = b_e$ des in v quadratischen Gliedes (Anharmonizität) sowie mit ziemlich guter Genauigkeit die Dissoziationswerte D_e . In diesem Falle empfiehlt sich die besonders einfache Morse'sche Potential funktion $U(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_0)})^2$, die nur drei Parameter enthält, nämlich D_e , r_e und die Konstante $a=1,218\cdot 10^7 \cdot \sqrt{-D_e}$, wo die reduzierte Masse μ in Atomgewichtseinheiten und \dot{D}_e in cm⁻¹ einzusetzen sind. Die Morsefunktion erfordert auf Grund der Schrödinger'schen Wellengleichung, dass die Konvergenz der Schwingungsterme G(v) bis zur Dissoziationsgrenze einer in v quadratischen Gleichung genügt, dass also gilt: $G(v) = \omega_e(v+\frac{1}{2})$ $b_e (v + \frac{1}{2})^2$, woraus $D_e = G(v)_{\text{max}} = \frac{\omega_e^2}{4 b_e} \text{folgt.}$

In Wirklichkeit, wie auch in unserem Falle, weicht die Konvergenz der Schwingungsterme immer mehr oder weniger stark von dieser einfachen quadratischen Formel ab. Dann verfährt man in der Regel so, dass der tatsächliche Wert von D_e, der jetzt nicht mehr gleich, sondern in den allermeisten Fällen kleiner als $\frac{\omega_e^2}{4b_e}$ ist, in die Morse-Funktion eingesetzt wird. Diesem Verfahren möchten wir uns aber hier nicht anschliessen. Von der Überlegung ausgehend, dass die Morse-Funktion die wirklichen Verhältnisse nur so lange einigermassen richtig wiedergeben kann, als die Schwingungsquanten einer in v quadratischen Gleichung genügen, haben wir die für den unteren Zustand (= Grundzustand) von HgCl35 erhaltene Gleichung 4. Grades (siehe Kantenformel in § 9) durch drei in v'' quadratische Gleichungen ersetzt. Diese Gleichungen sind so aufgestellt worden, dass die experimentell gefundenen Schwingungsquanten $\Delta G''(v)$ für die Bereiche v''=0—10, 10-25, 25-40 möglichst gut wiedergegeben werden, ohne Rücksicht auf den tatsächlichen Dissoziationswert, wie er sich aus der Gleichung 4. Grades ergibt. Man erhält so mit Benützung der entsprechenden Werte $D_e = \frac{\omega_e^2}{4 b_e}$ drei Stücke von Potentialkurven, die zu einer geschlossenen Kurve aneinandergesetzt werden können. Eine Rechtfertigung für dieses Verfahren erblicken wir darin, dass die so konstruierte Potentialkurve, soweit wir sie benötigen

¹) Siehe z. B. die zusammenfassende Darstellung in der Monographie von H. Sponer, Molekülspektren II (Springer, Berlin, 1936) pag. 99 u. ff.

(bis v'' = 40), bei einer Abweichung von nur ½% der Quantenbedingung $\oint p \cdot dq = (v + \frac{1}{2}) \cdot h$ genügt, was sich nach Oldenberg¹) graphisch prüfen lässt. Die analoge Berechnung für die Potentialkurve des Moleküls im oberen Elektronenzustand gestaltet sich einfacher, da man hier mit der für v' < 30 gültigen quadratischen Formel auskommt. Der obere Teil dieser Kurve (v' > 30) ist für unsere Zwecke unwesentlich.

Berechnung von r_0 . Die Gleichgewichtslage $r_e = r_0^2$, die für HgCl nicht bekannt ist, kann aus der von Morse empirisch gefundenen Beziehung $\omega_e \cdot r^3 = 3000~(\omega_e~{\rm in~cm^{-1}},~r_e~{\rm in~ ÅE})$ abgeschätzt werden. Man erhält so für den Grundzustand mit $\omega_e=292,6~\mathrm{cm^{-1}}$ den Wert $r_e^{"}=2,2$ ÅE. In neuerer Zeit haben sich verschiedene Autoren, namentlich Douglas Clark³), mit der Aufstellung empirischer Gesetzmässigkeiten zur Berechnung der Kernabstände zweiatomiger Moleküle befasst. Alle diese Relationen benützen jedoch empirisch ermittelte Konstanten, die meistens nur bei leichten Molekülen bekannt sind. Dagegen kennt man aus Röntgenstrahl-4) und Elektronenbeugungsversuchen⁵) an HgCl₂-Dampf den Hg-Cl-Abstand im gestreckten dreiatomigen Molekül, er beträgt im Mittel 2.31 ± 0.05 ÅE. Da die Bindungsenergie eines Chloratoms im dreiatomigen Molekül wesentlich grösser ist als im zweiatomigen Radikal (104 kcal gegen 24 kcal), so muss der Kernabstand im zweiatomigen Radikal jedenfalls grösser als 2,3 ÅE angenommen werden. In dieselbe Richtung weisen auch die Beträge der Grundfrequenzen, da die von Wehrli⁷) im Absorptionsspektrum von $HgCl_2$ gemessene totalsymmetrische Grundschwingung $\omega_s^{"}=362$ cm⁻¹ grösser als die Grundschwingung $\omega_e^{\prime\prime} = 293 \text{ cm}^{-1} \text{ von HgCl}$ ist. Auf Grund dieser verschiedenen Abschätzungen dürfte der runde Wert $r_0'' = 2.5$ ÅE als Atomabstand von HgCl im Grundzustand der Wirklichkeit am besten entsprechen.

¹⁾ O. OLDENBERG, Z. Phys. 56, 563, 1929.

²) Der kleine Unterschied zwischen r_e , der dem Minimum der Potentialkurve entsprechenden Gleichgewichtslage, und r_o , dem mittleren Kernabstand im tiefsten Schwingungszustand (v=0), spielt bei unserer Betrachtung keine Rolle, so dass wir einfach $r_e=r_o$ setzen dürfen.

³⁾ Z. B. C. H. Douglas Clark u. a., Trans. Farad. Soc. 37, 293 (1941).

⁴⁾ A. Gregg u. a. Trans. Farad. Soc. 33, 852, 1937.

⁵) H. Braune und S. Knoke, Z. phys. Chem. B. 23, 163, 1933.

⁶) Diese Werte ergeben sich aus bekannten thermochemischen Daten in Verbindung mit dem hier berechneten Wert $D_o^{"}=24$ kcal.

⁷⁾ M. Wehrli, Helv. phys. Acta 11, 339, 1938.

Nun haben kürzlich MAXWELL und Mosley¹) aus Elektronenbeugungsversuchen an dampfförmigem Calomel einen Hg-Cl-Abstand von 2,23 ÅE erhalten, den sie dem zweiatomigen HgCl-Radikal zuschreiben, da ihrer Meinung nach Calomeldampf aus zweiatomigen HgCl-Molekülen besteht. Sie stützen sich bei dieser ungewöhnlichen Annahme vor allem auf eine Arbeit von Gucker und Munch²). Diese Autoren bestätigen zunächst auf Grund von sorgfältigen Dampfdruckmessungen die allgemein übliche Ansicht, dass Calomel (Hg₂Cl₂) bei der Verdampfung vollständig in HgCl₂+ Hg zerfällt. Den Partialdruck von Quecksilber können sie mittels der Absorptionslinie bei 2537 ÅE direkt erfassen. Bei äusserst scharf getrocknetem Calomeldampf, unterhalb 250°C, verschwindet jedoch merkwürdigerweise die Quecksilberlinie, dafür tritt ein schwaches kontinuierliches, von kurzen Wellenlängen bis etwa 3000 ÅE reichendes Absorptionsspektrum auf. Da der Dampfdruck nach wie vor für eine Dissoziation in zwei Bestandteile spricht, so scheint jetzt nur ein Zerfall von Hg₂Cl₂ in 2 HgCl dem spektroskopischen Befund gerecht zu werden. Das Verschwinden der Hg-Linie bzw. des Hg-Dampfes ist zweifellos rätselhaft. Sicher aber ist, dass im Falle einer Dissoziation in 2 HgCl nicht ein kontinuierliches Spektrum, sondern die diskreten Bandensysteme B, C und D in Absorption erscheinen müssten. Die Autoren weisen übrigens selbst auf eine Arbeit von Sponer hin, wonach aus rein thermodynamischen Gründen HgCl in Dampfform nicht stabil sein kann. Ebenso finden auch Selwood und Preckel³) aus Messungen der magnetischen Suszeptilität, dass im Dampf von Quecksilberchlorid keine HgCl-Radikale anwesend sein können. Unserer Meinung nach können sich daher die von Mosley und Maxwell gemessenen Atomabstände nur auf das dreiatomige Molekül HgCl, beziehen; sie stimmen ja auch innerhalb der Fehlergrenze (±0,03 ÅE) mit dem von denselben Autoren an HgCl₂-Dampf gemessenen Hg-Cl-Abstand (2,27 ÅE) befriedigend überein.

Die Gleichgewichtslage r_0' des Moleküls im oberen Elektronenzustand erhält man jetzt, wo die Potentialkurve und die Gleichgewichtslage r_0'' des Grundzustandes bekannt sind, in der oben angedeuteten Weise durch Gleichsetzen mit dem maximalen r''-Wert im 21. Schwingungszustand, also $r_0' = r''_{21} = 3,15$ ÅE. Eine gewisse Kontrolle für die Richtigkeit dieses Wertes liefert die empirische Regel, dass für die verschiedenen Elektronenzustände desselben Moleküls die Beziehung $r_e^2 \cdot \omega_e = \text{konstant gut erfüllt sein soll}^4$). Diese Gesetzmässigkeit ist in unserem Falle mit den Werten $r_e'' = 2,5$ und $r_e' = 3,15$ sowie mit den zugehörigen ω_e -Werten (siehe Kantenformel) bei einer Abweichung von nur 4% befriedigend erfüllt. Die auf diese Weise erhaltenen Potentialkurven des HgCl-Moleküls sind in Fig. 5 masstäblich dargestellt.

Berechnung von \overline{r} . Einigermassen korrekte Potentialkurven vorausgesetzt können nun die über eine Schwingungsperiode T_v gemittelten Kernabstände \overline{r} , die für die Abschattierung der Bandkanten massgebend sind, graphisch ermittelt werden. Im allge-

¹⁾ L. R. MAXWELL und C. M. Mosley, Phys. Rev. 57, 21, 1939.

²) F. T. Gucker und U. R. H. Munch, J. Amer. chem. Soc. 59, 1275, 1937.

³⁾ P. W. SELWOOD und R. PRECKEL, J. Amer. Chem. Soc. 62, 3055, 1940.

⁴) R. T. Birge, Phys. Rev. **25**, 240, 1925. R. Mecke, Z. Phys. **32**, 823, 1925.

meinen ist $\overline{r} \ddagger \frac{r_{\min} + r_{\max}}{2}$, wo r_{\min} und r_{\max} den minimalen bzw. maximalen Kernabstand des schwingenden Moleküls bedeuten. Zur Ermittlung von \overline{r} muss man vielmehr von folgender Gleichung ausgehen:

$$\left(\overline{\frac{1}{r^2}}\right) = \frac{1}{T_r} \oint \frac{1}{r^2} dt.$$

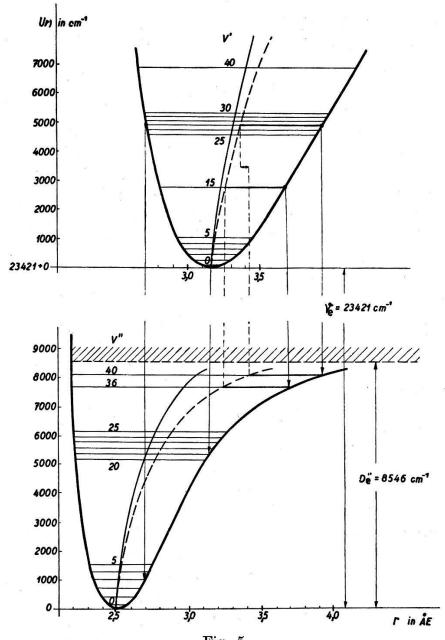


Fig. 5.
Potentialkurven für HgCl.

Rydberg hat gezeigt¹), wie man bei Kenntnis der Potentialkurve dieses zyklische Integral auf graphischem Wege integrieren

¹⁾ R. RYDBERG, Z. Phys. 80, 514, 1933.

und damit die gesuchten \overline{r} -Werte erhalten kann. Die auf diesem ziemlich mühsamen Wege erhaltenen mittleren Kernabstände sind in Fig. 5 als gestrichelte Kurven eingetragen. Sie weichen merklich von den $\frac{r_{\min} + r_{\max}}{2}$ -Werten (ausgezogene Kurven) ab.

Abschattierung der Banden. Wir sind jetzt in der Lage, die Verhältnisse, die die Abschattierung der Banden bestimmen, zu übersehen. Aus Fig. 5 lesen wir ab, dass für den Übergang $v'=15 \rightarrow v''=36$ $\overline{r}'=\overline{r}''$ ist, d. h. dass hier tatsächlich eine Um-klappung der Abschattierung einsetzen muss. Das Auftreten von violettabschattierten Banden ist also verständlich, trotzdem $r'_0 \gg r''_0$ ist. Auf Grund der Schwingungsanalyse findet die Umklappung bei etwas niedrigeren Quantenzahlen statt, indem die letzten Glieder der in § 8 erwähnten Diagonalgruppen, die für HgCl³⁵ den Übergängen v'=9 bis $15 \rightarrow v''=31$ entsprechen, bereits völlig linienhaft aussehen, offenbar infolge des hier einsetzenden Wechsels der Abschattierung. Es zeigt sich somit, dass die in Fig. 5 dargestellten Potentialkurven ein ziemlich zutreffendes Bild von der Entstehung des Bandensystems B vermitteln.

Form und Lage der Potentialkurven geben auch den Schlüssel für die verwirrende Kompliziertheit des ganzen Spektrums B, namentlich für die Entstehung der verschiedenen Zonen I bis IV. Rotabschattierte Banden, die zum linken Ast (r'min) der oberen Potentialkurve gehören, überlagern sich frequenzgleichen, aber violettabschattierten Banden, die zum rechten Kurvenast (r'_{max}) gehören. Der kurzwellige Teil des Emissionsspektrums (Zone I), der nur rotabschattierte Banden enthält, entspricht Übergängen von den höchsten angeregten Termen G'(v) des linken Kurvenastes nach den untersten Schwingungstermen G''(v) des Grundzustandes. Hier findet keine Überlagerung durch violettabschattierte Banden statt, weil die von den gleichen Schwingungstermen G'(v) des rechten Kurvenastes ausgehenden Übergänge auf sehr hoch angeregten Schwingungstermen G''(v) enden und daher in einem langwelligeren Spektralgebiet (Zone II) liegen. Erst in Zone II findet dann eine Überlagerung mit solchen rotabschattierten Banden statt, die von verhältnismässig niedrigen Schwingungstermen G'(v) des linken Kurvenastes ausgehen. Dass im Emissionsspektrum in Zone III nur noch violettabschattierte Banden auftreten, erklärt sich dadurch, dass bei elektrischer Erregung — ganz im Gegensatz zur Fluoreszenzerregung — die tiefsten Terme G'(v) (von v'=0 bis etwa v'=5) praktisch nicht angeregt werden. Daher fehlen die von diesen Termen ausgehenden rotabschattierten Banden, die mit den violettabschattierten Banden der Zone III frequenzgleich wären. Der langwelligste, mit maximaler Intensität ausgebildete Teil des Spektrums (Zone IV) entsteht dadurch, dass die beiden Potentialkurven da, wo sie sich am nächsten kommen und wo daher die kleinsten Frequenzwerte auftreten, eine Strecke lang ungefähr gleichsinnig zueinander laufen, so dass hier eine starke Anhäufung von nahezu frequenzgleichen Banden stattfindet. Hinzu kommt, dass gerade in dieser Zone Diagonalgruppen gebildet werden, die zu Umkehrstellen und schliesslich zu einem Wechsel der Abschattierung führen.

§ 12. Die Diagonalgruppen mit Umkehrstellen.

Den Zusammenhang zwischen rot- und violettabschattierten Banden vermitteln die Diagonalgruppen mit Umkehrstellen. Man sollte meinen, dass durch allmähliche Verringerung des Fremdgasdruckes das vereinfachte Fluoreszenzspektrum, in welchem sämtliche Banden eingeordnet werden können, kontinuierlich in das normale Fluoreszenzspektrum übergeführt werden kann und dass die hierbei neu hinzukommenden Banden schrittweise eingeordnet werden können. Am kurzwelligen Ende, wo nur rotabschattierte Banden auftreten, trifft dies auch zu. Im langwelligen Teil des Spektrums aber sind die Verhältnisse wesentlich komplizierter. Wir wollen uns dies am Spektrum von HgCl37 vergegenwärtigen, in welchem die störende Anwesenheit einer zweiten Isotopenkomponente wegfällt. Die ausgezogenen Vertikallinien im Kantenschema der Fig. 2 beziehen sich auf die im Spektrum a vorhandenen Bandenkanten, die gestrichelten Vertikallinien auf die in den folgenden Spektren b, c, d neu hinzugekommenen Banden, soweit sie sich einordnen lassen. Der Zuwachs an diesen neu eingeordneten Banden fällt ziemlich mager und lückenhaft aus, indem einzelne Sequenzglieder, z. B. v', v'' = 9.30 in der Diagonalgruppe $\Delta v = 21$, mit grosser Intensität auftreten, während andere, niedrigere Glieder völlig fehlen. Diese augenfällige Bevorzugung einiger Banden dürfte damit zusammenhängen, dass in Zone IV $\omega' \sim \omega''$ ist. In diesem Falle können die wellenmechanisch berechneten (im Gegensatz zu den klassisch berechneten) Intensitätswerte beträchtliche "individuelle" Schwankungen aufweisen, wie z.B. Wehrli gezeigt hat1). Für die Richtigkeit der Zuordnung dieser Banden spricht der Umstand, dass dadurch gerade alle rotabschattierten Banden, die im langwelligen Teil des Emissionsspektrums noch vorhanden sind, sich als höhere Glieder einer Diagonalgruppe einordnen lassen (vgl. Tabelle 1, Anhang).

¹⁾ M. Wehrli, Helv. phys. Acta 7, 676, 1934.

Beim direkten Vergleich von Spektrum a mit Spektrum d in Fig. 2 erhält man den Eindruck von zwei völlig verschiedenen Spektren. Die im Spektrum a dominierenden Serien, die von den tiefsten Schwingungstermen G'(v=0,1,2...) ausgehen, fehlen im Spektrum d fast gänzlich. In diesem dominieren vielmehr die von höheren Schwingungstermen $G'(v \geq 10)$ ausgehenden Progressionen. Die wenigen, beiden Spektren gemeinsamen Banden unterscheiden sich bezeichnenderweise hinsichtlich der Intensität. Besonders augenfällig tritt dies am Ursprung der Diagonalgruppe $\Delta v = 18$ zutage. Hier ist im Spektrum a die Bande v', v'' = 1,19kaum zu erkennen, während im Spektrum d die an dieser Stelle liegende Bande besonders stark in Erscheinung tritt. Daraus muss man schliessen, dass es sich im Emissionsspektrum nicht um den Übergang 1,19, sondern um den an derselben Stelle liegenden Übergang 12,30 handeln wird. Besonderes Interesse verdient die Tatsache, dass jede dieser langwelligen Diagonalgruppen sich im Emissionsspektrum bis zu je einer bestimmten linienartigen Bande verfolgen lässt, aber nicht darüber hinaus. Diese linienartigen Banden, deren Aussehen mit der Umklappung der Abschattierung zusammenhängt, bilden eine v'-Progression mit der gemeinsamen Quantenzahl v'' = 32 für HgCl³⁷ bzw. v'' = 31 für HgCl³⁵. Dass die Umklappung bei HgCl³⁷ später einsetzt als bei HgCl³⁵, erklärt sich einfach durch die Isotopenaufspaltung, indem der Term G''(31)von HgCl³⁵ sehr nahe beim Term G''(32) von HgCl³⁷ liegt.

Wir müssen hier auf eine Schwierigkeit hinweisen, die bei der Einordnung der Glieder hoher Quantenzahlen in den langwelligen Diagonalgruppen auftritt. Die Quantennumerierung kann hier zunächst nicht ganz sicher festgelegt werden, weil die ersten Glieder der langwelligen Diagonalgruppen gänzlich oder sehr nahe zusammenfallen. Statt der in Fig. 2 angeschriebenen Quantennumerierung, die sich aus der Kantenformel von § 9 (Formel 1) ergibt, könnte die Zählung für v' und v'' auch um je eine Einheit erhöht werden. Diesem Falle würde eine mit Bezug auf v'' schwächer konvergierende Kantenformel (Formel 2) entsprechen, nämlich:

$$\begin{split} \text{HgCl}^{35}\colon \ v_{v^{\prime\prime}} = 23370, 0 - 291, 0 \ v^{\prime\prime} + 1,645 \ v^{\prime\prime\,2} + 0,0150 \ v^{\prime\prime\,3} \\ - 0,000025 \ v^{\prime\prime\,4} \\ \text{HgCl}^{37}\colon \ v_{v^{\prime\prime}} = 23371, 2 - 284, 25 \ v^{\prime\prime} + 1,568 \ v^{\prime\prime\,2} + 0,01397 \ v^{\prime\prime\,3} \\ - 0,0000228 \ v^{\prime\prime\,4} \end{split}$$

(Eine Änderung der Kantenformel von § 9 in bezug auf die Glieder v' kommt nicht in Frage, da die Schwingungsterme G'(v) auf Grund der einwandfreien Zuordnung der kurzwelligen Banden bis zu sehr hohen Quantenzahlen v' bekannt sind.) Der Unterschied

der beiden Kantenformeln macht sich vor allem bei den linienartigen Banden der Diagonalgruppen bemerkbar. Das linienartige Aussehen dieser Banden weist auf das Vorliegen von Q-Zweigen hin, deren Rotationslinien im Umklappgebiet $(\overline{r}' \sim \overline{r}'')$ sehr nahe zu einer einzigen "Linie" zusammenfallen. Vergleicht man an Hand der Zusammenstellung von Tabelle 2 die nach den beiden

Tabelle 2.

Wellenzahlen und Wellenzahldifferenzen in cm⁻¹ der linienartigen Banden der Umklappserie. (Die Messungen beziehen sich wie bei rotabschattierten Bandenkanten auf die kurzwellige Kante der "Linie".)

	ec 8		Hg	Cl ³⁵							Hg	Cl ³⁷		art , 11	
Beob cm ⁻¹	achtet $\Delta G'$ (ausgegl.)	v'	v'' = 3 er. nach cm ⁻¹	177		v'' = 3 oer. nacl cm ⁻¹	h 2)	beoba cm ⁻¹	achtet A G' (aus- gegl.)	$egin{bmatrix} \mathbf{b} \ v' \end{bmatrix}$	v'' = 3 er. nach cm ⁻¹	n 1)	v'	v'' = cm ⁻¹	h 2)
17709		7	17705	* 0-3	8	17708	8. (7772)								
$182 \\ 17891$	7	8	184 17889		9	183 17891		17830		8	17818	+12	9	17819	+11
184		0	183	15 12 1	9	182		177	178	0	17010		9	17819	T11
18075		9	18072		10	18073		18007	1.0	9	17997		10	17997	+10
179	181		182			181		177	177	6(2)	178			177	
18254		10	18254	0	11	18254	0	18184		10	18175	+9	11	18174	+10
180	6000000		181			180		176	176		177		- 01	176	
18434		11	18435		12	18434		18360		11	18352		12	18350	+10
179			180			179		175	0.000.000.000		176			175	
18613		12	18615		13	18613		18535		12	18528		13	18525	+10
177	16.62	10	179			178		174	0 00000 0000	10	175			174	
18790		13	18794	-4	14	18791	1	18709		13	18703		14	18699	+10
								172	3000	14	174		15	173	1.0
						51		18881		14	18877	+4	19	18872	+9

- 1) berechnet mit der in v'' stärker konvergierenden Formel 1 von § 9.
- 2) berechnet mit der in v" schwächer konvergierenden Formel 2 von § 12.

Formeln berechneten Werte mit den beobachteten, so zeigt sich bei $\mathrm{HgCl^{35}}$, dass die nach Formel 2 berechneten Werte sowohl für die Frequenzwerte als auch für die Schwingungsquanten $\Delta G'$ besser stimmen. Auch bei $\mathrm{HgCl^{37}}$ stimmen die beobachteten mit den nach Formel 2 berechneten Werten $\Delta G'$ ausgezeichnet miteinander überein. Aber die berechneten Frequenzwerte selbst sind um $10~\mathrm{cm^{-1}}$ zu klein, d. h. die berechnete Isotopenaufspaltung stimmt nicht mehr. Eine derartige Abweichung ist beim Vorliegen von Q-Zweigen unverständlich. Anders liegt der Fall für R-Zweige, bei denen gerade im Umklappgebiet der Abstand Kante—Nullinie einer Bande beträchtlich werden kann. Dann sind systematische, innerhalb einer Progression zu- oder abnehmende Abweichungen zu erwarten, so wie sie zwischen den beobachteten und den nach Formel 1 berechneten Werten auftreten. Aus diesem Grunde haben

wir, unter der Annahme von R-Zweigen, der Kantenformel 1 den Vorzug gegeben. Die Identifizierung einer linienartigen Bande mit einem R-Zweig ist allerdings ungewöhnlich, aber, wie Wehrli und Miescher in mehreren Fällen haben zeigen können¹), im Umklappgebiet nicht unmöglich. Andrerseits muss das Auftreten von normalen Q-Zweigen ausgeschlossen werden, wenn ein ${}^{2}\Sigma \rightarrow {}^{2}\Sigma$ Übergang stattfindet, was in unserem Falle sehr wahrscheinlich zutrifft (vgl. § 14).

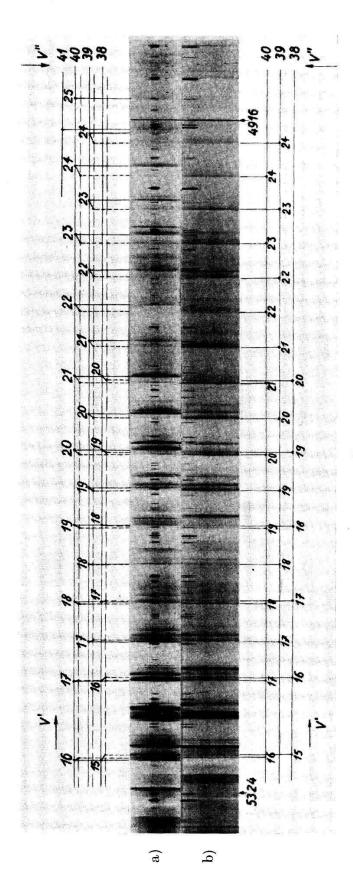
Wenn sich somit unsere Kantenformel auf die Kanten von R-Zweigen bezieht, so muss sie im Umklappgebiet von der korrekten, nicht bekannten Nullinienformel abweichen. Betont sei nochmals, dass sich diese Abweichungen nur auf die G''(v)-Terme, etwa von v''=25 an, nicht aber auf die G'(v)-Terme beziehen. Denn die G'(v)-Terme sind nicht aus den langwelligen, im Umklappgebiet liegenden Banden (die Übergängen im kernfernen Teil der Potentialkurven (r'_{max}) entsprechen), sondern aus den kurzwelligen Banden (r'_{min}) gewonnen worden. Bei diesen darf aber, weil hier $\overline{r}' \gg \overline{r}''$ ist, die Differenz zwischen Kante und Nulllinie vernachlässigt werden. Die bei Benützung von Formel 1 resultierende Tatsache, dass die im Umklappgebiet beobachteten Schwingungsquanten $\Delta G'(v)$ durchwegs etwas kleiner sind als die entsprechenden, im kurzwelligen Spektralgebiet beobachteten $\Delta G'$ -Werte (die mit den berechneten Werten übereinstimmen), ist also beim Vorliegen von R-Zweigen durchaus verständlich.

§ 13. Die nach Violett abschattierten Banden.

Die eben erwähnten systematischen Abweichungen im Umklappgebiet sowie die sehr unübersichtliche Bandenstruktur, die in diesem Gebiet (Zone IV) im Fluoreszenzspektrum ohne Gaszusatz und erst recht im Emissionsspektrum vorliegt, machen es verständlich, dass der unmittelbare Anschluss der violettabschattierten Banden (P-Zweige) an die rotabschattierten bzw. linienartigen Banden (R-Zweige) der Diagonalgruppen nicht gelingen wollte. Günstiger liegen die Verhältnisse in Zone III, da hier die violettabschattierten Banden im Emissionsspektrum — und nur in diesem — nicht durch frequenzgleiche rotabschattierte Banden überlagert werden (vgl. § 11). Hier können daher mit Vorteil Gitteraufnahmen zur Auswertung herangezogen werden, von denen Fig. 6 eine Reproduktion zeigt.

Wie eingangs erwähnt, lassen sich in Zone III wenige, ziemlich lang ausgedehnte v'-Progressionen feststellen. Die Ermittlung

¹⁾ M. Wehrli und E. Miescher, Helv. Phys. Acta 7, 298 und 331, 1934.



a) natürliches HgCl (volle Linien: Kanten von HgCl³⁵, gestr. Linien: Kanten von HgCl³⁷) b) 92% schweres HgCl³⁷ (keine Kanten von HgCl³⁵). Gitteraufnahme des Emissionsspektrums in Zone III (5330—4900 ÅE)

Tabelle 3.

Kantenschema eines Teils der violettabschattierten Banden (in cm-1).

Gerade gedruckte Zahlen beziehen sich auf HgCl³5 " HgCl³⁷

Kursiv ,, ,, ,, ,, HgCl³7 Unter G'(v), G''(v) und G_{35} — G_{37} sind die aus der Kantenformel berechneten Schwingungsterme bzw. ihre Isotopenaufspaltungen angeführt, unter *G''(v) und * G_{35} — G_{37} die entsprechenden beobachteten Mittelwerte, die sich bei Kenntnis der v'-Numerierung aus den beobachteten Frequenzwerten v mittels der Gleichung * $G''(v) = v_{0,0} + G'(v) - v$ ergeben.

			v'':	38	ii .	39		40		41
		3,	G'':	7820 7735	92 96	7912 7831	84 89	7996 7920	76 82	8072 8002
v'	G'	Ć I	_G ₃₅ "—G ₃₇ ":	85	- 30	81	0.0	77	02	72
		G_{35}	*G'':	7286 7214	90 91	7376 7305	84 85	7460 7390	3	
			*G ₃₅ "-*G ₃₇ ":	72		71		70		
15	2760. 2698.4 176. 172.2	61.6		$\begin{array}{r} 18847 \\ 18858 \\ 175 \\ 172 \end{array} +$	11	(8)				
16	2936. 2870.6 175. 171.4	65.4		${ 19022\atop 19030\atop 174\atop 170} +$	8		1 82	18847 18855 175 168	- 8	
17	3111. 3042.0 174. 170.4	69.1		$^{19196}_{19200}+\\^{173}_{169}$	4 89 88	$^{19107}_{19112} \ + \\ ^{174}_{169}$	5 85 89	19022 19023 174 170	1	
18	3285. 3212.4 173. 169.4	72.7		19369 19369 172 168	0 88	19281 19281 173 167	$0\begin{array}{c} 85\\88\end{array}$	19196 <i>19193</i> 173 <i>169</i>	- 3	
19	3458. 3381.8 172. 168.4	76.3		$^{19541}_{19537} - ^{171}_{168}$	4 87	$19454 \\ 19448 \\ 172 \\ 168$	- 6 85 86	19369 19362 172 169	- 7	
20	3630. 3550.2 171. 167.5	79.8		19712 19705 —	7 86 89_	$egin{array}{c} 19626 \ 19616 \ 170 \ 166 \ \end{array}$	-10 ⁸⁵ -85	$19541 \\ 19531 \\ 171 \\ 167$	- 10	
21	3801. 3717.7 170. 166.5	83.3				$^{19796}_{19782}$ $^{-}$ $^{169}_{166}$	-14 ⁸⁴	19712 19698 170 168	- 14	
22	3971. 3884.2 169. 165.6	86.8				$19965 \\ 19948 \\ 169 \\ 165$	-17 ⁸³ ₈₂	19882 19866 169 165	- 16	
23	4140. 4049.8 168. 164.6	90.2				$rac{20134}{20113} - \\ 168 \\ 165$	$-21 \begin{array}{c} 83 \\ 82 \end{array}$	20051 20031 168 163	- 20	
24	4308. 4214.4 167. 163.7	93.6				20302 20278 —	-24 $\begin{array}{c} 83 \\ 84 \end{array}$	20219 20194 - 167 163	- 25	
25	4475. 4378.1 166. 162.7	96.9						20386 20357 166 163	- 2 8	
26	4641. 4540.8 165. 161.8	100.2						$20552 \\ 20520 \\ 167 \\ 162$	- 32	
27	4806. 4702.6	103.4	st.					20719 20682 -	– 37	

der v''-Progressionen dagegen gestaltet sich schwierig, weil die Schwingungsquanten $\Delta G''$ hier sehr klein, gerade etwa halb so gross wie die Schwingungsquanten $\Delta G'$ sind, was zu zahlreichen, unerwünschten Koinzidenzen führt. Identifiziert man die beobachteten Frequenzdifferenzen der v'-Progressionen mit den aus der Kantenformel von § 9 berechneten $\Delta G'$ -Werten, so ist dadurch die v'-Numerierung und, mit Hilfe der beobachteten Chlor-Isotopenaufspaltung¹), auch die v''-Numerierung festgelegt. Dabei muss allerdings vorausgesetzt werden, dass die Kantenformel noch bis v''=41 benützt werden darf, obwohl sie auf Grund der rotabschattierten Banden nur bis v''=31 experimentell gesichert ist.

Auf diese Weise erhält man zwangsläufig das in Tabelle 3 dargestellte Kantenschema, das jedoch nur die stärksten, (in Fig. 6 angeschriebenen) Kanten berücksichtigt. Beim Vergleich der beobachteten Frequenzdifferenzen (Kanten von P-Zweigen) mit den aus der Kantenformel berechneten Werten (Kanten von R-Zweigen) wird man von vornherein mit kleinen systematischen Abweichungen rechnen, wie sie in Tabelle 3 auch auftreten. Ganz anderer Natur aber ist die grosse Diskrepanz von über 500 cm⁻¹ zwischen den beobachteten Schwingungstermen *G'' und den berechneten Werten G''. Diese schwerwiegende Unstimmigkeit legt zunächst die Frage nahe, ob die violettabschattierten Banden nicht doch einem andern Bandensystem angehören. Das Ergebnis der früher erwähnten Fluoreszenzversuche spricht aber deutlich für eine Verneinung dieser Frage. Wir haben früher (siehe § 6 sowie Fig. 3) gesehen, dass im normalen Fluoreszenzspektrum (bei Erregung mit 22 1863-1855) die rotabschattierten Banden nur noch bis etwa 3900 AE reichen, entsprechend einem höchsten, gerade noch angeregten Schwingungsterm G' (18). Gleichzeitig können, bei dieser Art der Erregung, die violettabschattierten Banden nur noch im langwelligen Teil der Zone III beobachtet werden. Die kurzwelligsten, eben noch erkennbaren Banden daselbst haben die Werte 19541 und 19626 cm⁻¹, denen auf Grund der Zuordnung von Tabelle 3 die Quantenzahl v'=20zukommt. Die Übereinstimmung der Schwingungsterme G'(v) ist also so gut wie sie füglich erwartet werden darf und beweist, dass die in Tabelle 3 benützte v'-Numerierung jedenfalls angenähert richtig sein muss. Damit ist aber die Zugehörigkeit der violett-

¹) Die Auffindung zusammengehöriger Isotopenbanden ist bei sehr grossen Quantenzahlen v' und v'' allerdings nicht mehr selbstverständlich und kann, wie hier, erst im Zusammenhang mit anderen Gesichtspunkten mehr oder weniger eindeutig festgelegt werden. Auf Grund der hier gegebenen Zuordnung ist die Isotopenaufspaltung in Zone III zufälligerweise ziemlich klein und geht bei der Bande v'=18, v''=39 durch einen Nullwert, wie Fig. 6 erkennen lässt.

abschattierten Banden zum Bandensystem B sichergestellt. Denn die Möglichkeit, dass der untere Elektronenterm nicht mit dem Grundzustand identisch, sondern etwa 500 cm⁻¹ höher als dieser sein könnte, scheidet aus verschiedenen ersichtlichen Gründen, auf die hier nicht näher eingegangen werden kann, aus.

Durch eine Erhöhung der v'-Numerierung um 1 oder 2 Einheiten würde zwar die Unstimmigkeit zwischen beobachteten und berechneten G''(v)-Termen im Kantenschema der Tabelle 3 verkleinert werden. Dadurch würden aber die beobachteten G'-Werte etwas grösser als die berechneten werden, während sich theoretisch nur ein Kleinerwerden der Kantenwerte verstehen lässt¹). Zur Erklärung der Diskrepanz bleibt daher schliesslich nur die Annahme, dass die G''(v)-Terme von v''=31 an sehr viel stärker konvergieren als der Kantenformel entspricht. Eine derart starke Konvergenz ist allerdings recht ungewöhnlich und lässt sich auf Grund der zur Zeit vorliegenden Messdaten nicht sicher genug rechtfertigen. Wir müssen daher die genaue Quantennumerierung der violettabschattierten Banden offenlassen und uns vorerst mit der Feststellung begnügen, dass die violettabschattierten Banden mit den rotabschattierten Banden zusammen ein gemeinsames System bilden und Übergängen zwischen hochangeregten Schwingungstermen der kernfernen Äste (r_{max}) der Potentialkurven von Fig. 5 entsprechen.

§ 14. Dissoziationswerte und Termschema.

Dissoziationswerte. Durch Vergleich der hier mitgeteilten Kantenformel mit derjenigen des Bandensystems D^2) bestätigt sich der aus früheren Fluoreszenzversuchen gefolgerte Schluss (vgl. § 1), dass die unteren Elektronenterme der beiden Systeme B und D identisch und gleich dem Grundzustand des HgCl-Moleküls sind. Die von Sponer³) und von Kondratjew⁴) aus Spektrum D berechnete Dissoziationsenergie, die auf der Kenntnis der 14 ersten Schwingungsterme G''(v) beruht, kann jetzt auf Grund der bis v''=31 beobachteten Schwingungsterme (Kantenformel von § 9) wesentlich genauer berechnet werden. Man findet so den Wert $D''_0=8406~{\rm cm}^{-1}$ (1,04 Volt) als Dissoziationsenergie für das HgCl-

¹) Siehe z. B. W. Jevons, Report on Band-Spectra, Cambridge 1932, p. 54 bis 55.

²) S. D. CORNELL, Phys. Rev. **54**, 341, 1938, hat das früher vom Verfasser analysierte Bandensystem D von HgCl mit wesentlich grösserer Dispersion neu vermessen.

³⁾ H. SPONER, Z. phys. Chem. B. 11, 425, 1931.

⁴⁾ V. Kondratjew, ebenda 11, 470, 1931.

Molekül im Grundzustand. Dieser Wert ist merklich kleiner als der von Sponer erhaltene (1,4 Volt) und muss überdies nach dem, was in § 13 ausgeführt worden ist, eher als oberer Grenzwert angesehen werden.

Für die Dissoziationsenergie D_0' des angeregten Elektronenzustandes erhält man aus der für v'>30 gültigen Kantenformel den Wert $D_0'=21662$ cm⁻¹ (2,69 Volt). Dieser Wert muss nun eher als unterer Grenzwert aufgefasst werden, da die Schwingungsquanten $\Delta G'$ — entgegen dem üblichen Verhalten— bei höheren Quantenzahlen (v'>30) schwächer konvergieren als bei den niederen (v'<30). Mit diesen Dissoziationswerten der beiden Elektronenzustände sowie mit dem Wert der Nullinie $v_{0,0}$ (2,90 Volt) erhält man als unteren Grenzwert für die Atomtermdifferenz der Dissoziationsgrenzen $v_a=v_{0,0}+D_0'-D_0''=4,55$ Volt. Dieser Zahlenwert macht es wahrscheinlich, dass der angeregte Elektronenzustand B des HgCl-Radikals in der Grenze zu einem angeregten Hg-Atom im 3P_0 -Term (4,65 Volt) und einem normalen Cl-Atom, der Grundzustand X zu unangeregten Atomen führt.

Ionenzustand. Verschiedene Umstände lassen aber auch eine andere Zuordnung des oberen Elektronenzustandes als möglich erscheinen, wonach dieser als Ionenzustand des HgCl-Moleküls gedeutet werden muss. In diesem Falle würde eine auf der Extrapolation von Schwingungsquanten beruhende Berechnung der Dissoziationsenergie D_0' unstatthaft sein¹). Die Dissoziationsgrenze der Ionenkurve muss um 6,65 Volt, i.e. um die Energiedifferenz zwischen der Ionisierungsspannung des Quecksilberatoms (10,39 Volt) und der Elektronenaffinität des Chloratoms (3,74 Volt), über der Dissoziationsgrenze des in normale Atome dissoziierenden Grundzustandes liegen, die Dissoziationsenergie des Ionenmoleküls würde also 4,79 Volt betragen. Für das Vorhandensein einer Ionenkurve spricht der ungewöhnliche Umstand, dass die obere Potentialkurve trotz ihrer starken Verlagerung nach grossen Kernabständen ausserordentlich stabil ist, sehr viel stabiler als die untere Kurve. Sie unterscheidet sich darin in auffälliger Weise nicht nur vom Grundterm X, sondern auch von den beiden höher gelegenen Elektronentermen C und D der entsprechenden kurzwelligen Systeme (vgl. § 15).

Es ist in diesem Zusammenhang nicht uninteressant, die an Kristallen gefundenen bzw. berechneten Wirkungsradien von Atomen und Ionen zum Vergleich heranzuziehen. Die kovalenten Radien für Hg und Cl betragen 1,50 bzw. 0,97 AE²).

¹⁾ Siehe die Monographie von H. SPONER l. c., p. 249.

²) Siehe L. PAULING, "The Nature of the Chemical Bond", 1939, oder E. Kordes, Z. phys. Chem. B. 44, 249, 1939 u. f.

Durch Addition erhält man daraus für das kovalent gebundene HgCl-Radikal einen Kernabstand von 2,47 ÅE. Die wirksamen Ionenradien betragen für Hg⁺⁺ 1,12 ÅE, für Au⁺ 1,45 ÅE und für Cl⁻ 1,81 ÅE. Für Hg⁺, das für unser Problem benötigt wird, dürfte der Wirkungsradius zwischen demjenigen von Au⁺ und demjenigen von Hg⁺⁺ liegen, also etwa 1,3 ÅE betragen. Durch Addition erhält man somit für das Ionenmolekül Hg+Cl- einen Kernabstand von 3,1 ÅE. Die Übereinstimmung dieser Werte mit unseren ziemlich grob abgeschätzten Kernabständen $r_0^{\prime\prime}=2.5$ und $r_0^{\prime}=3.15$ ÅE muss hinsichtlich des absoluten Betrages als zufällig angesehen werden. Sie zeigt aber doch, dass die Kernverlagerung der Potentialkurven im Bandenspektrum B, also die Differenz $r_0' - r_0''$, gerade ungefähr mit derjenigen Änderung der Kernabstände übereinstimmt, die man beim Übergang vom Ionenmolekül zum Atommolekül erwarten muss. Mit dem Wert 3,1 ÅE für den Ionenabstand kann man nun noch die rein Coulomb'sche Anziehungsenergie des Ionenmoleküls Hg⁺Cl⁻ berechnen und erhält einen Betrag von 4,6 Volt, der natürlich nur ein grobes Mass für die wirklichen Energieverhältnisse abgibt. Die zufällig gute Übereinstimmung dieses Wertes mit dem Wert von 4,79 Volt darf wieder nur dahin gewertet werden, dass die Möglichkeit für das Vorliegen einer Ionenkurve im Bandenspektrum B jedenfalls ernstlich in Betracht gezogen werden muss.

Termschema. Der Grundzustand von HgCl, der in der Grenze in die unangeregten Atome Hg (^1S_0) und Cl (^2P_{3/2}) dissoziiert, kann nur ein ${}^2\Sigma$ - oder ein ${}^2\Pi$ -Term sein. In Analogie zu den Grundtermen von CdCl und ZnCl1) sowie überhaupt zu allen bisher analysierten Grundtermen der Halogenide der zweiten Gruppe darf auch derjenige von HgCl als ${}^{2}\Sigma^{+}$ -Term angesprochen werden. Analog kann der obere Term, unabhängig davon, ob er in $Hg(^3P_0)$ + $Cl(^{2}P_{3/2})$ oder in die Ionen $Hg^{+}+Cl^{-}$ dissoziiert, ebenfalls nur ein ${}^2\Sigma^+$ oder ein ${}^2\Pi$ -Term sein. Wir glauben auch hier auf einen $^{2}\Sigma^{+}$ -Term schliessen zu dürfen. Auf Grund der elementaren Valenztheorie von Heitler und London²) würde man erwarten, dass das Quecksilberatom im ¹S₀-Grundzustand mit seinen zwei spinabgesättigten Valenzelektronen überhaupt keine Bindung eingehen könnte. Dass dies trotzdem der Fall ist, wird erst verständlich bei Berücksichtigung der gegenseitigen Beeinflussung von Termen gleicher Rasse, die sich abstossen. In Analogie zu dem von Herz-BERG diskutierten Beispiel des BeH-Moleküls3) wird man auch beim HgCl-Molekül annehmen müssen, dass der obere, besonders stabile ${}^{2}\Sigma^{+}$ -Term den unteren, ursprünglich unstabilen Grundterm nach unten drückt und ihn dabei gleichzeitig stabilisiert4).

¹⁾ S. D. CORNELL l. c.

²) W. Heitler und F. London, Z. Phys. 44, 455, 1927.

³) G. Herzberg, "Molekülspektren und Molekülstruktur zweiatomiger Moleküle" I. 1939, p. 262.

⁴) Die Vernachlässigung dieser Austauschenergie haben Samuel und Mitarbeiter in einer Reihe von Arbeiten (z. B. Proc. Ind. Acad. Sci. 3, 466, 1936) irrtümlicherweise dazu veranlasst, die Grundterme aller Oxyde und Halide der Metalle der zweiten Gruppe mit angeregten Termen des Metallatoms in Verbindung zu bringen.

Das Bandensystem B von HgCl darf demnach mit grosser Wahrscheinlichkeit als ${}^2\Sigma^+ \rightarrow {}^2\Sigma^+$ -Übergang gedeutet werden. Damit steht das Ergebnis unserer Schwingungsanalyse, wonach voraussichtlich keine Q-Zweige und keine Dublettaufspaltung der Elektronenterme vorhanden sind, in Einklang. Wäre der obere Zustand ein 2H -Term, so müsste, bei einem so schweren Molekül wie HgCl, mit einer Dublettaufspaltung von mehreren 1000 cm $^{-1}$ gerechnet werden 1). Mit Benützung von Infrarotplatten, die bis 8500 ÅE empfindlich waren, konnten wir auf der langwelligen Seite von Spektrum B keine weiteren Banden mehr feststellen. Auf der kurzwelligen Seite des Spektrums B treten bei etwa 2950 ÅE die ersten schwachen, offensichtlich zu System C gehörenden Banden auf. Für die Annahme einer Elektronentermaufspaltung besteht demnach keine Veranlassung.

§ 15. Vergleich mit verwandten Spektren.

Die kurzwelligen Bandensysteme von HgCl. Das Bandensystem B mit seinem ungewöhnlichen Aufbau unterscheidet sich merklich von den kurzwelligen Systemen C und D von HgCl. Aus der normalen, symmetrisch zur Nullbande $v_{0,0}$ angeordneten Schwingungsstruktur dieser beiden Bandensysteme darf geschlossen werden, dass hier $r_0' \sim r_0''$ ist. Bezeichnenderweise scheint auch in beiden Fällen angenähert $D_0' \sim D_0''$ zu sein. Ordnet man nämlich, wie es Sponer und neuerdings auch Cornell tun, die Dissoziationsgrenze des oberen Elektronenzustandes von Bandensystem D dem Quecksilberatom-Term 3P_1 (4,86 Volt) zu, so berechnet sich damit und mit dem Wert der Nullkante (4,92 Volt) $D_0' = D_0'' - 0,06$ Volt, d. h. $D_0' \sim D_0''$.

Was das langwelligere Bandensystem C anbelangt, so muss hier zunächst darauf hingewiesen werden, dass die von Cornell²) gegebene Schwingungsanalyse dieses Spektrums nicht richtig sein kann. Wir haben eingangs erwähnt, dass kein Zweifel darüber bestehen kann, dass der untere Zustand aller drei Systeme B, C und D der Grundzustand des HgCl-Moleküls sein muss. Im Gegensatz dazu findet nun aber Cornell für die Grundschwingung den Wert $\omega_0'' = 279$ statt 291 cm⁻¹. Die Aufstellung der richtigen Kantenformel ist vermutlich nicht ganz einfach, da infolge einer sehr weitgehenden Übereinstimmung der Schwingungsfrequenzen ω in den beiden Elektronentermen die Banden einer Diagonalgruppe so nahe zusammenfallen, dass sie beinahe den Eindruck von Rota-

¹⁾ G. D. ROCHESTER (Proc. Roy. Soc. (A) 167, 567, 1938) findet bei PbF eine Elektronentermaufspaltung von 8270 cm⁻¹!

²⁾ loc. cit.

tionslinien einer Einzelbande erwecken. In diesem Falle muss ausserdem auch mit Umklapperscheinungen gerechnet werden. Die Durchführung der Schwingungsanalyse von System C liegt zur Zeit ausserhalb unseres Programmes. Wir haben uns aber auf Grund von Aufnahmen mit schwerem $\mathrm{HgCl^{37}}$ davon überzeugen können, dass die Analyse von Cornell tatsächlich unrichtig ist. Unsere Aufnahmen lassen nämlich ohne weiteres erkennen, dass die Nullkante des Bandensystems nicht, wie Cornell annimmt, bei 2741 ÅE, sondern etwa bei 2790 oder 2812 ÅE liegen muss. Mit diesem Wert für $\nu_{0,0}(4,45 \text{ Volt})$ und unter der naheliegenden Annahme, dass die Atomtermdifferenz dem Quecksilberterm 3P_0 (4,65 Volt) entspricht, berechnet sich dann $D_0' = D_0'' - 0,2$ Volt, also auch hier wieder $D_0' \sim D_0''$.

Die Terme D und C sowie der Grundterm X bilden also einigermassen ähnliche Potentialkurven, während die Potentialkurve des Termes B wesentlich andersartig angeordnet ist.

Die Bandensysteme B von HqBr und HqJ. Es ist eingangs erwähnt worden, dass Quecksilberbromid und Quecksilberjodid völlig analoge Bandenspektren B emittieren. Das Spektrum B von HgBr (λλ 5050 bis etwa 3100 ÅE) zeigt in seinem ganzen Aufbau dieselbe Anordnung wie das entsprechende Spektrum von HgCl. Es gelang auch ohne Schwierigkeit, unter Zuhilfenahme von Fluoreszenzaufnahmen mit und ohne Zusatz von Fremdgas, den grössten Teil der rotabschattierten Banden durch eine gemeinsame Kantenformel darzustellen¹). Erwartungsgemäss zeigt sich auch hier, dass der untere Elektronenterm dieses Spektrums mit dem Grundzustand von HgBr identisch ist. Die teils linienartig aussehenden, teils violettabschattierten Emissionsbanden, die auch hier wieder im langwelligen Teil des Spektrums auftreten, erweisen sich trotz Benützung von Gitteraufnahmen in erhöhtem Masse ungünstig für die Durchführung einer Schwingungsanalyse. Das kommt grösstenteils daher, dass die Banden der beiden Bromisotopen viel weniger weit aufgespalten sind als die der Chlorisotopen und dass sie ferner, infolge ihres ungefähr gleichen Mengenverhältnisses, voneinander nicht unterschieden werden können. Noch ungünstiger liegen die Verhältnisse beim Spektrum B von HgJ (λλ 4450 bis etwa 3200 ÅE), wo das Fehlen von Jodisotopen die Festsetzung der Quantennumerierung sehr schwierig gestaltet. Ausserdem sind die Schwingungsquanten von HgJ schon sehr klein ($\omega_0'' = 124 \text{ cm}^{-1}$). Die Durchführung einer Schwingungsanalyse dürfte sich daher hier ziemlich mühsam gestalten.

¹⁾ K. Wieland, Helv. phys. Acta 12, 295, 1939 (kurze Mitteilung).

Es sei noch erwähnt, dass völlig analoge Spektren vom Typus B von den Dämpfen der Cadmium- und Zinkhalogenide, insbesondere von den Jodiden emittiert werden. Es kann kein Zweifel darüber bestehen, dass alle diese Spektren, die früher¹) irrtümlicherweise den dreiatomigen Molekülen zugeschrieben worden sind, in analoger Weise wie bei HgCl und HgBr gedeutet werden müssen.

§ 16. Zusammenfassung.

Das ausgedehnte Bandenspektrum B ($\lambda\lambda$ 5700—3000 ÅE) des zweiatomigen Radikals HgCl wird in Emission (elektrische Entladung) sowie in Fluoreszenz mit und ohne Fremdgaszusatz eingehend untersucht. Ausserdem werden Aufnahmen von künstlich angereichertem, 92% schwerem HgCl³ mit herangezogen, die sich als sehr wertvoll erweisen. Es gelingt, den ungewöhnlichen Aufbau des ganzen Spektrums zu klären und sämtliche nach Rot abschattierte Bandkanten (etwa 300 für jede der beiden Chlor-Isotopenkomponenten) durch eine gemeinsame Kantenformel darzustellen. Darüber hinaus kann gezeigt werden, dass auch alle übrigen, teils linienartig aussehenden, teils nach Violett abschattierten Banden, die vor allem im Emissionsspektrum stark in Erscheinung treten, demselben Bandensystem B angehören müssen. Eine eindeutige Quantennumerierung dieser Banden stösst jedoch auf Schwierigkeiten, die diskutiert werden.

Es bestätigt sich, dass der untere Elektronenterm des Bandensystems B mit dem Grundzustand des HgCl-Moleküls identisch ist. Aus der Kantenformel berechnen sich folgende Konstante:

$$\begin{array}{lll} {\omega_0}^{\prime\prime} = & 291,0~{\rm cm^{-1}} & D_0^{\prime\prime} = 1,04~{\rm Volt} \\ {\omega_0}^{\prime} = & 191,5~{\rm cm^{-1}} & D_0^{\prime} = 2,69~{\rm Volt} \\ {v_{0,0}} = & 23371,0~{\rm cm^{-1}}~(2,90~{\rm Volt}) \end{array}$$

und daraus als Atomtermdifferenz der Dissoziationsgrenzen $\nu_a = \nu_{0,0} + D_0'' - D_0'' = 4,55$ Volt. Da der Grundzustand in unangeregte Atome dissoziiert, legt der Zahlenwert von ν_a für den oberen Elektronenzustand eine Dissoziation in ein angeregtes Quecksilberatom im 3P_0 -Term (4,65 Volt) nahe. Mehrere Umstände, die diskutiert werden, lassen aber auch die Möglichkeit offen, den oberen Elektronenzustand als Ionenzustand des Moleküls Hg+Cl-aufzufassen. Unabhängig von der Wahl dieser Zuordnung darf das Bandensystem B sehr wahrscheinlich als $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$ Übergang gedeutet werden.

¹⁾ Siehe § 1, l. c. Helv. Phys. Acta.

Zum Schluss wird auf den auffälligen Unterschied des Systems B gegenüber den kurzwelligen Systemen C und D von HgCl und auf die Ähnlichkeit mit entsprechenden Systemen B von HgBr und HgJ sowie von CdJ, ZnJ u. a. hingewiesen.

Die vorliegende Untersuchung, die sich über eine längere Zeitperiode erstreckt hat, ist in der Physikalischen Anstalt der Universität Basel begonnen und im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich beendet worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, in erster Linie Herrn Prof. H. v. Halban sowie Herrn Prof. A. Hagenbach (Basel) für das meiner Arbeit entgegengebrachte Interesse meinen herzlichen Dank auszusprechen. Besonderen Dank schulde ich Herrn Prof. K. Clusius (München) für die freundliche Zusendung einer wertvollen Probe von künstlich angereicherter, schwerer HCl³⁷-Lösung. Ferner bin ich Herrn Prof. E. Miescher (Basel) für tatkräftige Hilfe bei experimentellen und theoretischen Fragen, sowie den Herren Prof. M. Wehrli (Basel) und P. D. Dr. F. Almasy (Zürich) für manchen nützlichen Rat aufrichtigen Dank schuldig.

Unser Institut verdankt der Stiftung für wissenschaftliche Forschung an der Universität Zürich die Anschaffung eines lichtstarken Glasspektrographen von Halle, der sich im Verlauf der vorliegenden Untersuchung als besonders wertvoll erwiesen hat. Endlich möchte ich dem Mathematischen Institut der Universität Zürich für langdauernde Überlassung der unentbehrlichen Rechenmaschine bestens danken.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität.