Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

**Band:** 15 (1942)

Heft: III

Artikel: Absorptionsspektren dreiatomiger Moleküle im Schumanngebiete

Autor: Müller, P. / Wehrli, M.

**DOI:** https://doi.org/10.5169/seals-111307

## 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:** 19.11.2025

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

## Absorptionsspektren dreiatomiger Moleküle im Schumanngebiete

von P. Müller und M. Wehrli.

(13. III. 1942.)

Inhalt: Es werden die Absorptionsspektren der Dämpfe von  $TeCl_2$ ,  $TeBr_2$ ,  $HgF_2$  und  $Hg(CN)_2$  im Vakuumultraviolett untersucht und dabei einige neue Bandensysteme oder Kontinua festgestellt.

Das bekannte Bandensystem von TeCl<sub>2</sub>, das im Wellenlängengebiet 4700—6400 ÅE. liegt, gehört, wie in früheren Arbeiten¹) hier gezeigt worden ist, zu einem teilweise verbotenen Elektronenübergang, bei dem die Elektroneneigenfunktion ihre Symmetrie relativ zur Symmetrieebene des Moleküls nicht ändert. Die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit ist nur 1/500 erlaubter Systeme. Es erschien deshalb interessant zu untersuchen, ob TeCl<sub>2</sub> nicht im Schumanngebiete andere Bandensysteme aufweist, die zu erlaubten Übergängen gehören, wie sie zum Beispiel bei den Quecksilberdihalogeniden beobachtet worden sind.

Der Dampf über TeCl<sub>2</sub> und TeBr<sub>2</sub> wurde mit einer kürzlich näher beschriebenen Versuchsmethodik<sup>2</sup>), die bei raschem Auswechseln der Substanzen bis 1500 ÅE. zu messen gestattet, untersucht. Die Apparatur enthält ein mit Reinstickstoff gefülltes Absorptionsrohr, in welchem die Substanzen verdampft werden. Als Spektrographen gelangten der kleine Göttinger-Flußspat-Prismenspektrograph und das 1-m-Vakuumgitter unserer Anstalt zur Verwendung.

Ergebnisse: 1. TeCl<sub>2</sub> und TeBr<sub>2</sub>. Die Dämpfe dieser Substanzen zeigen tatsächlich drei neue Elektronenbandensysteme und ein Kontinuum, deren allgemeine Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

M. Wehrli, Helv. Phys. Acta 9, 208, 1936 und 11, 339, 1938. Arbeiten I.
 M. Wehrli und N. Gutzwiller, Helv. Phys. Acta 14, 307, 1941.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) P. MÜLLER, Helv. Phys. Acta 15, 233, 1942.

Tabelle 1. Spektren von TeCl $_2$  und TeBr $_2$  zwischen 2400 und 1600 ÅE.

	Kurzwellige Bandensysteme									
Substanz	Erschei- nungs- temperatur	Bereich in ÅE	Abschattie- rung	Zahl der Banden						
$\mathrm{TeCl_2}$ $\mathrm{TeBr_2}$	120° C 165°	1680—1840 1760—1900	violett ?	13 z. T. diffus 16 diffus						
	Langwellige Systeme									
${ m TeCl_2}$ ${ m TeBr_2}$	145° C 225° 255°	2050—2200 2100—2300 2000—2400	${f violett}$	25 z.T. diffus  Kontinuum						

 $\begin{tabelle} \textbf{Tabelle 2.}\\ Langwelliges & Bandensystem & von & TeCl_2.\\ Kanten & oder & langwellige & Bandenränder.\\ \end{tabelle}$ 

Nr.	Wellen- länge in ÅE	Wellen- zahl in cm	Int.	Bem.	Nr.	Wellen- länge in ÅE.	Wellen- zahl in cm	Int.	Bem.
1	2049,1	48802	0	dd	14	2131,5	46915	3	dd
2	2056,0	48638	1	dd	15	2138,6	46760	5	d
3	2061,7	48504	1	dd	16	2143,9	46644	3	dd
4	2067,4	48370	3	dd	17	2151,4	46481	2	dd
5	2073,2	48235	3	d	18	2158,1	46337	3	K
6	2079,6	48086	5	d	19	2163,5	46221	2	K
7	2084,6	47971	5	d	20	2168,9	46106	1	K
8	2091,8	47806	3	dd	21	2175,7	45962	2	K
9	2099,8	47624	3	dd	22	2181,2	45846	1	K
10	2105,4	47497	4	dd	23	2187,2	45721	0	d
11	2111,9	47351	5	d	24	2193,5	45589	0	K
12	2118,6	47201	5	d	25	2198,8	45479	0	dd
13	2124,5	47070	3	d					
13	700 16 200 100 100 Vote	Office Supplies Suppl	82.0	20279	Ascordings		500000000000000000000000000000000000000	or some	

K= violett abschattierte Kante, d= diffus, dd= sehr diffus, Int.= geschätzte Intensität.

Tabelle 3.  $Kurzwelliges \ System \ von \ TeCl_2$ . Kanten oder langwellige Bandenränder.

Nr.	Wellen- länge in ÅE	Wellen- zahl in cm <sup>-1</sup>	Int.	Bem.	Nr.	Wellen- länge in ÅE	Wellen- zahl in ${ m cm^{-1}}$	Int.	Bem.
1	1687	59276	5	K d	8	1773	56402	0	dd
2	1699	58858	6	Ks	9	1784	56053	3	dd
3	1711	58445	7	K s	10	1797	55648	3	dd
4	1723	58038	6	K s	11	1811	55218	3	dd
5	1736	57603	4	d	12	1825	54794	1	dd
6	1749	57175	2	dd	13	1837	54437	0	dd
7	1761	56786	0	dd	9 2 3				

K = violett abschattierte Kante, s = scharf, d = diffus, dd = sehr diffus, Int. = geschätzte Intensität.

Tabelle 4. Bandensystem von  $TeBr_2$ . Bandenmitten.

Nr.	Wellen- länge in ÅE.	Wellen- zahl in cm <sup>-1</sup>	Int.	Bem.	Nr.	Wellen- länge in ÅE.	Wellen- zahl in cm <sup>-1</sup>	Int.	Bem.
1	1758	56883	0		9	1830	54644	1	
2	1767	56593	1		10	1841	54318	2	
3	1776	56306	3		11	1850	54054	2	
4	1785	56022	3	*	12	1860	53763	3	*
5	1793	55772	3		13	1870	53475	3	17
6	1802	55493	3		14	1879	53219	3	Ti.
7	1812	55187	2		15	1888	52966	2	
8	1820	54945	1		16	1898	52687	0	

<sup>\* =</sup> sämtliche Banden sehr diffus, Int. = geschätzte Intensität.

Man erkennt aus Tab. 1, dass je zwei Systeme zusammengehören, wobei dasjenige des Bromids etwas nach langen Wellen verschoben ist, eine Tatsache, die auch für die oben erwähnten bekannten Bandensysteme der Tellurdihalogenide im Sichtbaren gilt. Die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten die Wellenlängen der einzelnen Kanten bzw. Banden der Diskontinua. Weitere Versuche, die zur Sicherstellung der Träger und zur Schwingungsanalyse der Bandensysteme führen sollen, sind im Gange.

2.  $HgF_2$ . Ausgehend von  $Hg_2F_2$  wurde nach G. Bahlau<sup>1</sup>) mittels der Reaktion:

$$Hg_2F_2 + Cl_2 = HgF_2 + HgCl_2$$
  
(erhitzt) (Trennung durch Sublimation)

wasserfreies HgF<sub>2</sub> hergestellt, das in einem Platinschiffchen im Absorptionsrohr verdampft wird. Das gesuchte, dem bekannten Bandensystem von HgCl<sub>2</sub> entsprechende Diskontinuum konnte nicht gefunden werden. Es dürfte unterhalb 1400 ÅE. liegen. Dagegen wird oberhalb 400° C ein Kontinuum festgestellt, das mit steigender Temperatur zu längeren Wellen vorrückt und bei 500° C eine langwellige Grenze von 1850 ÅE. aufweist. Es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um das langwelligste HgF<sub>2</sub>-Kontinuum a (nach K. Wieland<sup>2</sup>)) handelt, dessen Maximum bei HgCl<sub>2</sub> die Wellenlänge 2050 ÅE. aufweist.

3.  $Hg(CN)_2$ . Bei 110° ist ein deutliches Kontinuum zwischen 1800 und 1650 ÅE. erkennbar. Mit wachsender Temperatur verschiebt sich die kurzwellige Grenze nach kleineren Wellenlängen. Die Quecksilber-Resonanzlinie 1849,7 ÅE., welche unterhalb 280° nur schwach sichtbar ist, nimmt oberhalb 300° stark an Intensität zu, was mit der bekannten Zersetzung³)  $Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$ , oberhalb 320°, in Übereinstimmung ist.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH für die entgegenkommende Überlassung der Institutsmittel und dem Aluminium-Fonds Neuhausen für finanzielle Unterstützung aufs beste zu danken.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

<sup>1)</sup> G. Bahlau, Diss. 1919, Weida i. Th.

<sup>&</sup>lt;sup>2</sup>) K. Wieland, Zs. f. Phys. 77, 157, 1932 und Arbeiten I (l. c.).

<sup>3)</sup> H. Remy, Lehrbuch der anorganischen Chemie, II. Bd. 356, Leipzig 1932.