

Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Indiumhalogenide

Autor(en): **Wehrli, M. / Miescher, E.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **7 (1934)**

Heft III

PDF erstellt am: **28.04.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110369>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Indiumhalogenide

von M. Wehrli und E. Miescher (Basel).

(31. I. 34.)

Inhalt. Die Salzdämpfe InCl, InBr und InJ werden mittels Quarzspektrograph und 3 m-Gitter (2. Ordnung) in Emission und Absorption untersucht. Es werden ausgedehnte Spektren gefunden und deren Schwingungsanalysen vollständig durchgeführt. Neben den Isotopen des Cl und Br wird in sehr kleinem Prozentsatz ein bisher unbekanntes In-Isotop 113 festgestellt. Das Spektrum jedes Salzes besteht aus 3 Systemen A, B und C, die alle den Grundzustand gemeinsam haben. Das kurzwelligste System (C) tritt in Absorption viel stärker auf als A und B und ist nur bei InCl diskontinuierlich; bei InBr besteht es aus Intensitätsfluktuationen, beim InJ aus einem einzigen schmalen Kontinuum. Die Systeme A und B fallen nahe zusammen und zeigen ausgesprochen Gruppenstruktur ($\omega' \approx \omega''$). Obwohl eine zur Ausmessung genügende Auflösung in Linien nicht möglich ist, können doch die Bandenzweige, insbesondere beim InJ, getrennt beobachtet werden, da auch die Konstanten B' und B'' nahezu gleich sind. Die Systeme A besitzen P - und R -Zweige, die Systeme B P -, Q - und R -Zweige. Die Bandenzweige sind innerhalb eines Systemes teilweise nach Violett, teilweise nach Rot abgeschattiert, einzelne bilden keine Kante, andere haben beiderseits Kanten. Man erkennt darin die Vergrößerung des Kernabstandes infolge der Oszillation und der Rotation. Der Grundzustand dürfte ein $^1\Sigma_0^+$ -Term sein, das System C der $^1\Pi_1 - ^1\Sigma_0^+$ Übergang, während A und B als die 2 aus dem $^3\Pi$ -Term erlaubten Übergänge zum Grundzustande gedeutet werden (System B: $^3\Pi_1 - ^1\Sigma_0^+$, System A: $^3\Pi_0^+ - ^1\Sigma_0^+$). Das Termschema der Moleküle weist eine gewisse Analogie zum Termschema des Cd I auf. Einstrahlung der Wellenlänge $193\text{ m}\mu$ (51800 cm^{-1}) ergibt im InJ-Dampf Atomfluoreszenz des In (2S) und J (normal). Hieraus sowie aus dem nach Spektrum C flach verlaufenden $^1\Pi_1$ -Term lassen sich die Dissoziationsarbeiten zu 4,5 (InCl), 3,2 (InBr), 3,0 (InJ) Volt berechnen.

§ 1. Die vorliegende Arbeit¹⁾ stellt den ersten Teil einer grösseren Untersuchung dar über die Molekülstruktur von Verbindungen der Metalle aus der dritten Gruppe des periodischen Systems. Bisher sind ausser den Hydriden von B, Al und den Oxyden des B, Al, Sc, Y, La nur die Halogenide des Tl eingehend von BUTKOW und TEREIN²⁾ untersucht worden. Eine Ausdehnung

¹⁾ Über die Ergebnisse dieser Arbeit wurde an den Tagungen der schweizerischen physikal. Gesellschaft referiert am 6. Mai und 2. September 1933, s. Helv. Phys. Acta **6**, 256, 457, 1933.

²⁾ K. BUTKOW und A. TEREIN, Zeitschr. f. Phys. **49**, 865, 1928.

K. BUTKOW, Daselbst **58**, 232, 1929.

der spektroskopischen Untersuchung auf die Halogenide der andern Metalle erschien uns in erster Linie lohnend, da durch das Anlagern von Cl, Br und J an die Metalle die Eigenschaften der Moleküle systematisch geändert werden können. Es wird dadurch möglich, den Einfluss von Metall- und Halogenatom auf das Spektrum und somit auf das Termschema des Moleküls getrennt zu ermitteln. Die Spektren der chemisch nahe verwandten Halogenide weisen alle dieselben Grundzüge auf, was ihre Analyse in hohem Masse erleichtert. Die Isotopenaufspaltung herrührend vom Cl und Br sichert zudem die richtige Bestimmung des zum Spektrum gehörenden Moleküls und die eindeutige Zuordnung der Quantenzahlen.

§ 2. **Die Herstellung der Salze**¹⁾ wird gemäss den Arbeiten von A. THIEL²⁾ durchgeführt. Durch Überleiten eines trockenen HCl-Stromes über erwärmtes In³⁾ erhält man das InCl₂. Dieses wird im CO₂-Strom in ein Pyrexrohr überdestilliert, in dem sich In im Überschuss befindet. Die Reaktion zu InCl verläuft im abgeschmolzenen und evakuierten Pyrexrohre mittelst längeren Erwärmens und Umdestillierens. Ganz analog entsteht das InBr unter Verwendung eines Br₂-N₂-Stromes⁴⁾. Zur Darstellung von InJ werden J₂ und im Überschuss In im gut evakuierten, entgasten und abgeschmolzenen Pyrexröhrchen erhitzt, bis jede Reaktion beendet ist. Es entsteht so das tiefrote InJ.

Nach Beendigung der Reaktion wird das Halogenid im Hochvakuum sorgfältig in ein enges Pyrexröhrchen destilliert und dieses abgeschmolzen. Hievon können nach Bedarf durch geeignetes Destillieren und Abschmelzen Portionen abgetrennt werden, ohne dass die teilweise stark hygroskopischen Körper an die Luft gelangen. Das Einbringen der Substanzen in die zur Absorption bzw. Emission dienenden Quarzgefässe geschieht in der Weise, dass ein solches Röhrchen nach Abbrechen der Spitze rasch in einen Ansatz des Quarzrohres eingeschmolzen, und nach dem Auspumpen durch Erhitzen das Salz herausgetrieben wird. Zuletzt wird der das Glasröhrchen enthaltende Ansatz seinerseits abgeschmolzen. Es erwies sich als zweckmässig das Quarzrohr mit einem Überschuss von metallischem In zu beschicken.

¹⁾ Für wertvolle Ratschläge und praktische Mithilfe sind wir Herrn Prof. F. FICHTER und seinem Assistenten, cand. phil. H. BUSS, zu grösstem Dank verpflichtet.

²⁾ Zeitschr. f. Anorg. Chemie **40**, 280, 1904.

³⁾ Das metallische In stammt von der Firma Dr. TH. SCHUCHARDT, Görlitz.

⁴⁾ Reinstes N₂ der Osramges. Berlin.

§ 3. **Erzeugung und Aufnahme der Spektren.** a) *Absorption.* Die mit zwei Planfenstern versehenen Quarzröhren tragen einen Ansatz, der die feste Substanz enthält. Im zweiteiligen elektrischen Ofen wird in bekannter Weise die gewünschte Temperatur und der gewünschte Druck eingestellt, wobei wegen der grossen Flüchtigkeit aller Salze Temperaturen bis höchstens 600° genügen. Als kontinuierliche Lichtquellen dienen eine 7 Amp. Osram-Punktlampe und eine Wasserstofflampe nach BAY und STEINER¹⁾

b) *Emission.* Die Emissionsspektren werden im abgeschmolzenen Geisslerrohre aus Quarz mit Aussenelektroden erzeugt. Als Hochfrequenzstromquelle dient entweder ein Diathermieapparat der Firma Gaiffe (Paris) mit gedämpften Wellen von etwa 300 m Wellenlänge oder ein Röhrengenerator für ungedämpfte Wellen von 4700 m Wellenlänge mit einer Senderöhre Philips Z3 von 120 Watt.

Das im elektrischen Ofen erwärmte Geisslerrohr befindet sich in einem an den Hochfrequenzgenerator angekoppelten Kreise, der auf Resonanz abgestimmt wird. Um eine maximale Energie oder Lichtstärke zu erhalten ist es wesentlich, dass die Elektroden möglichst gross und die Quarzwand dünn gemacht werden, damit der kapazitive Widerstand des Rohres klein ist. Die Herabsetzung der Wellenlänge, welche ebenfalls eine Erniedrigung des kapazitiven Widerstandes bewirkt, ist ungünstig, da der Wirkungsgrad herabgesetzt wird.

Zur *Aufnahme der Spektren* dient ein Hilger E-Quarzspektrograph, ferner der von A. HAGENBACH konstruierte Gitterspektrograph des Institutes (3 m Rowlandgitter).

Resultate.

§ 4. **InCl.** Fig. 1 enthält Absorptionsaufnahmen des InCl mit dem Eisenvergleichsspektrum. Man erkennt daran 3 Bandensysteme: A, B und C. Das *System C* erscheint schon bei tiefern Temperaturen als A und B. Es dehnt sich mit zunehmender Temperatur bei konstantem Drucke nach grösser Wellenlängen aus. Seine Banden sind nach rot abschattiert und doppelt wegen der Isotopie des Cl. Aus 32 meist doppelt gemessenen Kanten ergeben sich die beiden Kantenformeln:²⁾

Für InCl₃₅:

$$\begin{aligned} \nu = & 37484,4 + 179,3(v' + \tfrac{1}{2}) - 13,9(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & - 315,5(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0,85(v'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned} \quad (1)$$

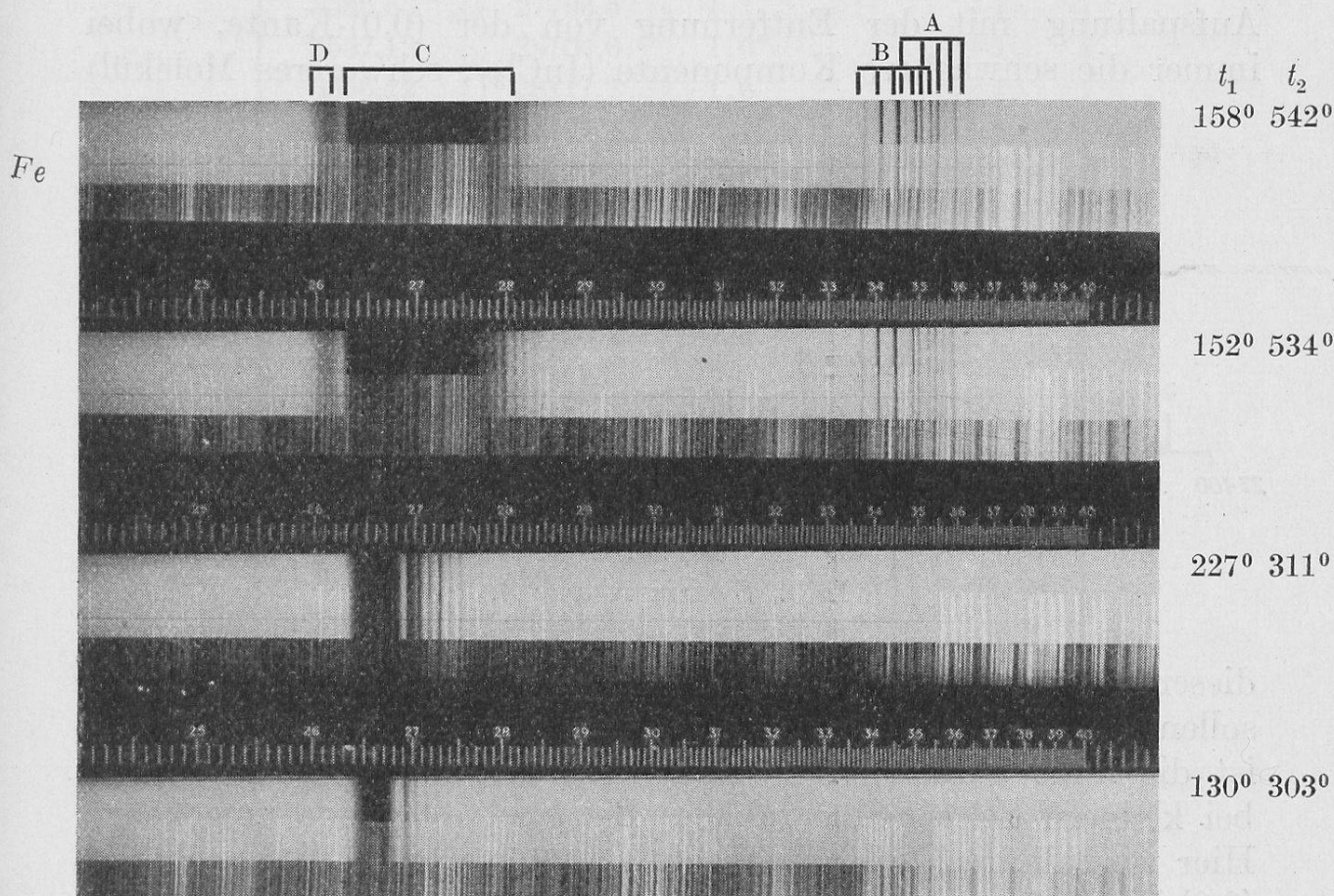
¹⁾ Diese Lampe wurde uns von Herrn Dr. K. WIELAND zur Verfügung gestellt, wofür ihm hier bestens gedankt werden soll.

²⁾ Die berechneten und beobachteten Werte der Schwingungszahlen sowie das Kantenschema sind veröffentlicht in Helv. phys. Acta **6**, 257, 1933.

Für InCl_{37} :

$$\begin{aligned} \nu = & 37484,4 + 175,5(v' + \frac{1}{2}) - 13,3(v' + \frac{1}{2})^2 \\ & - 308,9(v'' + \frac{1}{2}) + 0,81(v'' + \frac{1}{2})^2 \end{aligned} \quad (2)$$

Während im Grundzustande 13 Schwingungsquanten v'' gemessen werden, findet man nur 3 Schwingungsstufen v' des angeregten Zustandes. Die dritte Stufe, $v' = 2$, ist unscharf, d. h. der obere Zustand prädissoziiert. Dementsprechend erscheint in Emission



$t_1, t_2 = \xleftarrow{\nu}$ Temperatur der Substanz, bzw. des Rohres.

Fig. 1.

Absorptionenaufnahmen des InCl .

vom angeregten Zustande nur die Schwingungsstufe $v' = 0$. Die Übergänge von den andern v' -Zuständen fehlen.

Auf der kurzwelligen Seite von System C schliesst sich ein schmales Absorptionskontinuum D an (s. Fig. 1), dessen Maximum bei der Wellenlänge 2613 Å.E. liegt. Es hat bei 400° eine Breite von 10 Å.E., bei höhern Temperaturen verbreitert es sich und verschmilzt mit dem Gebiete der diskontinuierlichen Absorption.

§ 5. Die Spektren A und B liegen sehr nahe beisammen, so dass sie übereinander greifen. Dass es sich tatsächlich um 2 Systeme (2 Elektronensprünge) handelt, konnte erst an Hand

des auf den Gitteraufnahmen vorhandenen Isotopieeffektes erwiesen werden. In Fig. 2 ist ein Teil der beobachteten Kanten mit den zugeordneten Quantenzahlen (v', v'') in Schwingungszahlen aufgetragen. Die Länge der aufgezeichneten Kanten ist ein Mass der Intensität. Die Isotopenaufspaltung verschwindet an zwei Stellen. Dort liegen die (0,0)-Kanten. Im übrigen ist die Anordnung der Isotopenkanten derart, wie sie für 2 Systeme gefordert werden muss. Innerhalb eines Systems wächst die Aufspaltung mit der Entfernung von der (0,0)-Kante, wobei immer die schwächere Komponente (InCl_{37} , schwereres Molekül)

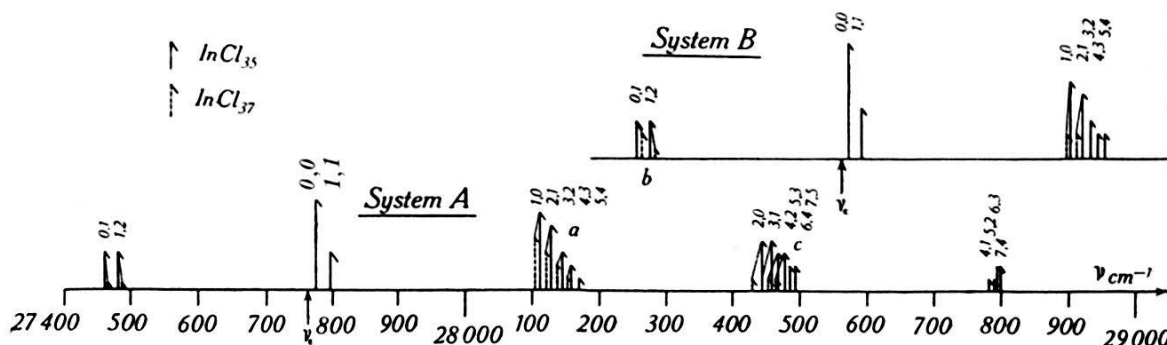


Fig. 2.
InCl. System A und B.

dieser zugewandt ist. An den 3 Kantengruppen *a*, *b* und *c* (s. Fig. 2) sollen die Verhältnisse näher ausgeführt werden. Bei *a* und *c* ist die linke Komponente schwächer, d. h. die (0,0)-Kante liegt bei kleinern Schwingungszahlen. Bei *b* ist es gerade umgekehrt. Hier wird die rechte Komponente schwächer, d. h. die zugehörige (0,0)-Kante muss bei grössern Schwingungszahlen liegen. Die absoluten Werte der Isotopenaufspaltung bestätigen im übrigen quantitativ das Vorhandensein zweier Systeme A und B.

§ 6. Alle gemessenen Kanten des *Systems A* sind in Tabelle 1 zusammengestellt. Sie sind nach Violett abgeschattiert.

Das Kantenschema des *Systems A* ist in Tabelle 2 in abgeschätzten Intensitäten angeführt.

Die zugehörige Kantenformel für InCl_{35} lautet:

$$\begin{aligned} \nu = & 27764,7 + 340,3(v' + \tfrac{1}{2}) - 2,0(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & - 317,4(v'' + \tfrac{1}{2}) + 1,1(v'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned} \quad (3)$$

Wie man aus Tabelle 1 erkennt, weichen die aus Gl. (3) errech-

Tabelle 1.
System A des InCl.

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	ν', ν''	ber. – beob. cm^{-1}
3640,49	27461,0	0,1	0
3637,47	27483,8	1,2	0
3599,22	27775,9	0,0	0
3596,55	27796,5	1,1	+1
3557,12	28104,6	1,0*	+1
3556,22	28111,7	1,0	+1
3554,96	28121,7	2,1*	+1
3554,00	28129,3	2,1	0
3553,00	28137,2	3,2*	0
3552,06	28144,6	3,2	0
3551,13	28152,0	4,3*	-1
3550,36	28158,1	4,3	0
3548,91	28169,6	5,4	0
3516,39	28430,2	2,0*	+1
3514,63	28444,4	2,0 3,1*	0
3513,25	28455,5	4,2*	0
3512,98	28457,8	3,1	0
3512,01	28465,6	5,3*	-1
3511,56	28469,3	4,2	0
3510,36	28479,0	5,3	-1
3509,40	28486,8	6,4	-1
3508,76	28491,9	7,5	0
3473,44	28781,7	4,1	0
3472,44	28790,0	5,2	-1
3471,91	28794,4	6,3	0
3471,43	28798,4	7,4	0

λ = Wellenlänge, ν = Schwingungszahl, ν', ν'' = Oszillationsquantenzahlen,
* = InCl₃₇.

Tabelle 2.
Kantenschema, InCl₃₅, System A.

$\nu' \backslash \nu''$	0	1	2	3	4	5
0	6	2				
1	5	2	2			
2	2	4				
3		3	3			
4		0	2	1		
5			0	2	0	
6				1	1	
7					1	1

neten Kanten um maximal 1 cm^{-1} von den gemessenen ab. Für InCl_{37} ergibt sich mittels des Isotopiefaktors $\rho = 0,9793^1$):

$$\nu = 27764,7 + 333,3(v' + \frac{1}{2}) - 1,9(v' + \frac{1}{2})^2 - 310,8(v'' + \frac{1}{2}) + 1,0(v'' + \frac{1}{2})^2 \quad (4)$$

Tabelle 3.
System B des InCl

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	v', v''	ber. – beob.	Bemerkungen
3538,00	28256,5	0, 1	– 1	
3537,76	28258,4	0, 1		Q
3537,24	28262,6	0, 1*	– 1	(Q dazu beob.)
3535,30	28278,1	1, 2	0	
3534,51	28284,3	1, 2*	– 1	
3499,03	28571,2	0, 0	0	
3498,76	28573,4	0, 0		Q
3496,52	28591,7	1, 1	– 1	
3459,33	28899,1	1, 0*	0	(Q dazu beob.)
3458,46	28906,4	1, 0	0	
3458,21	28908,4	1, 0		Q
3457,47	28914,6	2, 1*	0	
3457,13	28917,5	2, 1*		Q
3456,63	28921,7	2, 1	0	
3456,35	28924,0	2, 1		Q
3455,02	28935,1	3, 2	+1	
3453,63	28946,8	4, 3	+1	
3452,36	28957,4	5, 4	0	
3421,01	29222,8	2, 0*	+1	
3420,63	29226,0	2, 0*		Q
3419,63	29234,6	3, 1*	+1	
3419,35	29237,0	2, 0	0	
3419,07	29239,4	2, 0		Q
3418,48	29244,0	4, 2*	+1	
3418,00	29248,5	3, 1	0	
3417,70	29251,1	3, 1		Q
3416,94	29257,6	4, 2	+1	
3416,61	29260,4	4, 2		Q
3416,06	29265,1	5, 3	+1	
3415,48	29270,1	5, 3		Q
3415,15	29272,9	6, 4	+1	
3380,75	29570,8	4, 1	+1	
3379,93	29578,0	5, 2	+1	

* = InCl_{37} Q = Q-Zweig.

¹⁾ Vergleiche W. JEVONS: Band-Spectra of Diatomic Molecules, S. 212.

Gemäss Tabelle 1 ist die maximale Abweichung zwischen Rechnung und Beobachtung wiederum 1 cm^{-1} . Für die grösste Isotopenaufspaltung, bei der (5,3)-Kante, erhält man aus den Formeln den Wert $13,5\text{ cm}^{-1}$, während $13,4$ gemessen wird.

§ 7. In Tabelle 3 sind alle gemessenen, ebenfalls violett abgeschattigten Kanten des *Systems B* angeführt.

Bei allen stärkeren Banden ist neben der scharfen Kante eine weniger scharfe, schwächere vorhanden, die den *Q-Zweig* der Bande darstellt (in Tabelle 3 mit *Q* bezeichnet). Da diese Zweige unvollkommener gemessen werden können, wird die Kantenformel aus den schärfern *P-Kanten* gerechnet. Sie lautet für InCl_{35} :

$$\begin{aligned} \nu = & 28560,2 + 339,4(v' + \tfrac{1}{2}) - 2,1(v'' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & - 317,4(v' + \tfrac{1}{2}) + 1,1(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (5)$$

Tab. 4 enthält das zugehörige Kantenschema.

Tabelle 4.
Kantenschema, InCl_{35} , System B.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4
0	8	2			
1	5	3	2		
2	3	4			
3		3	2		
4		0	3	1	
5			2	1	1
6					1

Für das Molekül InCl_{37} erhält man mittels des Isotopiefaktors $\varrho = 0,9793$ die Gleichung:

$$\begin{aligned} \nu = & 28560,2 + 332,4(v' + \tfrac{1}{2}) - 2,0(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & - 310,8(v'' + \tfrac{1}{2}) + 1,0(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (6)$$

Die Abweichungen der berechneten von den beobachteten Werten sind gemäss Tabelle 3 wieder im Maximum 1 cm^{-1} .

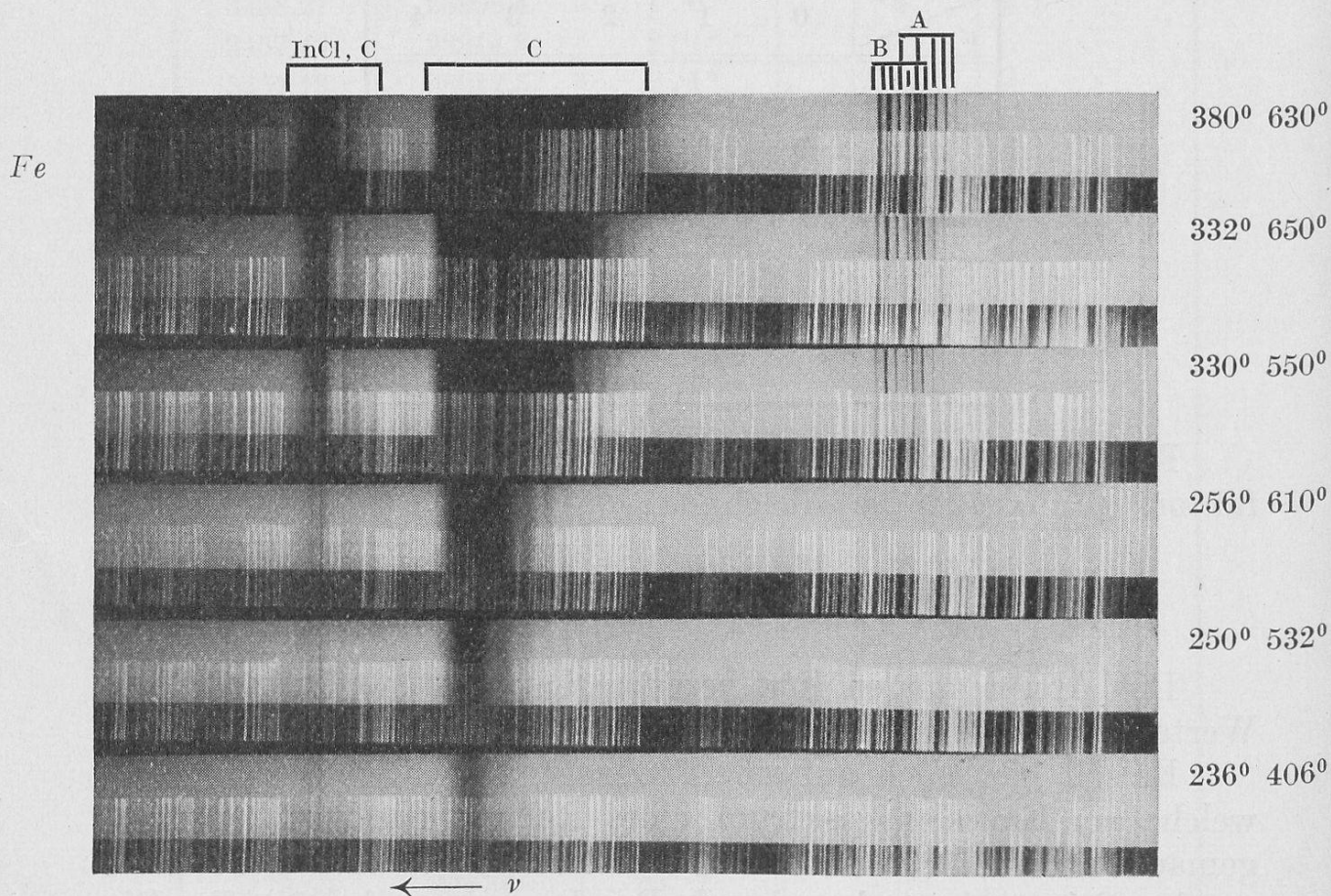
Es soll hier noch auf eine Beobachtung hingewiesen werden, welche am Emissionsspektrum eines Rohres, das InCl_2 enthielt, gemacht wurde. Neben den 3 Systemen A, B und C des InCl werden 2 intensive sehr schmale Bandensysteme festgestellt. Die gemessenen Wellenlängen sind mit den geschätzten Intensitäten in Tabelle 5 eingetragen.

Tabelle 5.
(InCl₂-Rohr.)

Bande 2626,9		Bande 2487,9	
$\lambda_{A.E.}$	Intensität	$\lambda_{A.E.}$	Intensität
2621,8	0	2482,2	0
2622,6	0	2485,2	0
2623,7	0	2486,0	0
2624,4	0	2487,9	5
2625,3	0	2489,0	4 diffus
2625,8	1		
2626,9	5		
2628,0	4 diffus		

Die 2 stärksten Kanten dieses Bandensystemes fallen in die Nähe zweier Wismutlinien, decken sich jedoch nicht, was an Hand einer Vergleichsaufnahme des Wismutbogens festgestellt wird. Als Verunreinigungen ist in dem Rohr spektroskopisch nachzuweisen: Hg, die OH-Banden und das Spektrum des HCl⁺.

§ 8. Das InBr-Spektrum ist in Fig. 3 abgebildet. Man erkennt an diesen Absorptionsaufnahmen ein ganz analoges Verhalten wie



Vergleichsspektrum Eisen. Höhere Temperatur am Rohr, niedrigere an dem mit der Substanz gefüllten Ansatz.

Fig. 3. Absorptionsaufnahmen des InBr.

bei InCl (vgl. Fig. 1). Auch hier treten die 3 Bandensysteme A, B und C auf. Sie sind etwas zu grössern Wellenlängen gerückt.

Das Bandensystem C verhält sich wie dasjenige von InCl, d. h. es erscheint schon bei tiefen Temperaturen und dehnt sich mit wachsender Temperatur stark aus. Übrigens erscheint das System C des InCl gleichzeitig als Verunreinigungsspektrum, wie aus Fig. 3 ersichtlich ist. Ein Unterschied zwischen den beiden Systemen C besteht darin, dass beim InBr keine Kanten, sondern nurmehr Intensitätsfluktuationen auftreten. In Tab. 6 sind die Wellenlängen der Absorptionsmaxima zusammengestellt.

Tabelle 6.

System C, InBr, (Fluktuationsspektrum).

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	v''	$\Delta\nu$	$\nu + G(v'')$
2852	35053	0		35160
2896	34520	1	533	34850
2926	34166	2	354	34710
2956	33820	3	346	34590
2982	33525	4	305	34510
3008	33235	5	290	34430
3033	32961	6	274	34370
3058	32692	7	269	34320
3083	32427	8	265	34260

v'' = Quantenzahl des Grundzustandes, $\Delta\nu$ = Wellenzahldifferenzen,

$$G(v'') = \omega_e''(v'' + \frac{1}{2}) - x''\omega_e''(v'' + \frac{1}{2})^2$$

Das Spektrum verhält sich durchaus analog dem von K. BUTKOW (l. c.) untersuchten Fluktuationsspektrum von TlJ, die Differenzen $\Delta\nu$ der Schwingungszahlen der Maxima nehmen mit wachsender Wellenlänge stark ab. Die Deutung dieses Spektrums ist ganz analog der für TlJ von H. KUHN¹⁾ gegebenen. Es sind jedoch hier die Schwingungsquanten des Grundzustandes im Gegensatz zu TlJ genau bekannt (s. § 9), es können deshalb die absoluten Wellenzahlen der Potentialkurve des oberen Zustandes gerechnet werden. Diese sind in der letzten Kolonne von Tab. 6 angeführt und ergeben einen sehr flach verlaufenden, abstossenden Teil der Potentialkurve des oberen Zustandes von System C.

§ 9. Die Systeme A und B sind in Fig. 4 mit grosser Dispersion (3 m-Gitter) abgebildet. Die $(v', 0)$ - und die $(0, v'')$ -Kanten der einzelnen Systeme sind durch Striche gekennzeichnet.

¹⁾ H. KUHN, Zeitschr. f. Phys. **63**, 458, 1930.

Tabelle 7. System A des InBr.

$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	ν', ν''	ber. — beob.	Bemerkungen
3852,61	25949,1	1, 4	+1	
3851,92	25953,1	2, 5*	-1	
3822,06	26156,5	0, 2*	0	
3821,59	26159,7	0, 2	0	
3821,18	26162,5	1, 3*	+1	
3820,73	26165,6	1, 3	+1	
3820,55	26166,8	2, 4*	+1	
3820,11	26169,9	2, 4	+1	
3819,88	26171,4	3, 5*	+2	
3790,09	26377,1	0, 1*	0	
3789,80	26379,2	0, 1	0	
3789,38	26382,1	1, 2*	0	
3789,14	26383,8	1, 2	0	
3788,85	26385,8	2, 3*	0	
3788,65	26387,2	2, 3	0	
3761,53	26577,4	8, 8	0	
3760,25	26586,5	7, 7	0	
3759,18	26594,0	6, 6	+1	
3758,51	26598,8	0, 0 5, 5	0 + 2	
3740,91	26723,9 <i>d</i>	12, 11	+2	
3738,03	26744,5	11, 10	0	
3735,55	26762,2	10, 9	-1	
3733,45	26777,3	9, 8	-1	
3731,72	26789,7	8, 7	-1	
3730,26	26800,2	7, 6	-1	
3729,15	26808,2	6, 5	+1	
3729,02	26809,1	6, 5*	+1	
3728,28	26814,4	5, 4	+1	
3728,15	26815,4	5, 4*	+1	
3727,64	26819,0	4, 3	+1	
3727,43	26820,5	4, 3*	+1	
3727,21	26822,1	3, 2 1, 0	+1 + 1	
3709,02	26953,7	11, 9	0	
3706,46	26972,3	10, 8	0	
3706,25	26973,8	10, 8*	0	
3704,26	26988,3	9, 7	-1	
3703,97	26990,4	9, 7*	-1	
3702,36	27002,1	8, 6	-1	
3702,10	27004,0	8, 6*	-1	
3700,79	27013,6	7, 5	0	
3700,48	27015,9	7, 5*	+1	
3699,52	27022,9	6, 4	+1	
3699,14	27025,7	6, 4*	+1	
3698,49	27030,4	5, 3	+1	
3698,09	27033,3	5, 3*	+1	
3697,70	27036,2	4, 2	+2	
3697,36	27038,7	4, 2*	+2	
3675,34	27200,7	9, 6	0	
3674,89	27204,0	9, 6*	0	
3673,30	27215,8	8, 5	-1	
3672,86	27219,0	8, 5*	+1	
3671,67	27227,8	7, 4	0	
3671,08	27232,2	7, 4*	0	
3670,15	27239,1	6, 3	+1	
3669,63	27243,0	6, 3*	+1	
3669,07	27247,1	5, 2	+2	
3668,43	27251,9	5, 2*	+2	
3668,08	27254,5	4, 1	+2	
3667,46	27259,1	4, 1* 3, 0	+2 0	
3666,73	27264,5	3, 0*	0	
3645,71	27422 <i>d</i>	9, 5		
3643,70	27437 <i>d</i>	8, 4		
3641,85	27450 <i>d</i>	7, 3		

* = InBr₇₉, *d* = diffus.

Die meisten Kanten sehen sehr schmal aus und weisen die Isotopenaufspaltung des Br auf. Tabelle 7 enthält alle gemessenen Kanten des Systems A, wobei die mit * bezeichneten Kanten dem InBr_{79} , die übrigen dem InBr_{81} angehören. Tabelle 8 stellt

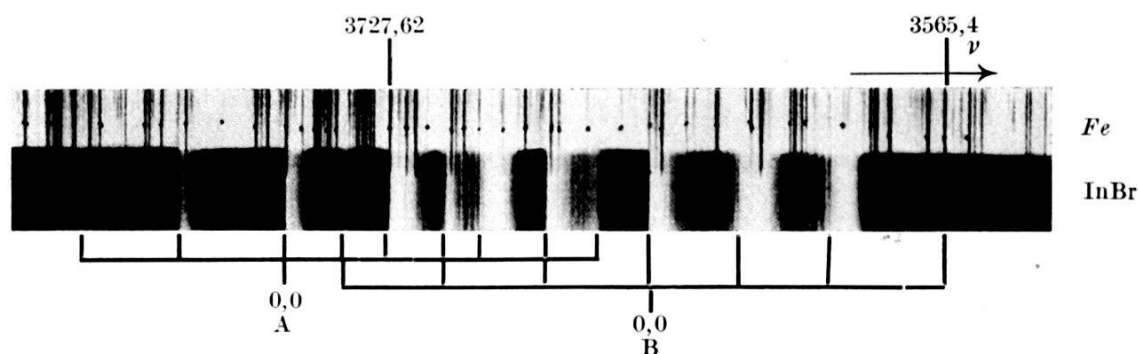


Fig. 4.

Absorptionaufnahme, InBr Systeme A und B.
Punktlampe, 3 m Gitter, 2. Ordnung.

das zugehörige Kantenschema dar. Die Banden sind nach Violett abschattiert.

Tabelle 8.

Kantenschema, InBr_{81} , System A.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
0	8	4	2									
1	4	—	3	2	0							
2	—	⊖	—	3	3							
3	3	—	4	⊖	⊙							
4		3	5	3	—		⊙					
5			3	5	3	2			⊙			
6				4	5	2	1					
7					4	5	2	1				
8						4	5	2	0			
9								5	2			
10									4	2		
11										4	2	
12												2 d

d = diffus, — = verdeckte Kanten,

⊙ = theor. Lage der Konvergenzstellen.

Es ergibt sich für InBr_{81} die Kantenformel:

$$\begin{aligned} \nu = & 26596,0 + 227,4(v' + \tfrac{1}{2}) - 1,58(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & - 221,0(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0,59(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (7)$$

Aus Gleichung (7) folgt mittels des Isotopiefaktors

$\rho = 1,00742$ für das Molekül InBr_{79} :

$$\nu = 26596,0 + 229,0(v' + \tfrac{1}{2}) - 1,60(v' + \tfrac{1}{2})^2 - 222,6(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0,60(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \quad (8)$$

Wie man aus Tabelle 7 erkennt, beträgt die maximale Abweichung der berechneten von den beobachteten Werten 2 cm^{-1} . Eine Reihe von Kanten mit kleinen Quantenzahlen können nicht beobachtet werden, obschon sie nach dem Kantenschema mit wesentlicher Intensität auftreten sollten (in Tabelle 8 mit — bezeichnet). Diese Kanten sind von den andern verdeckt und zwar

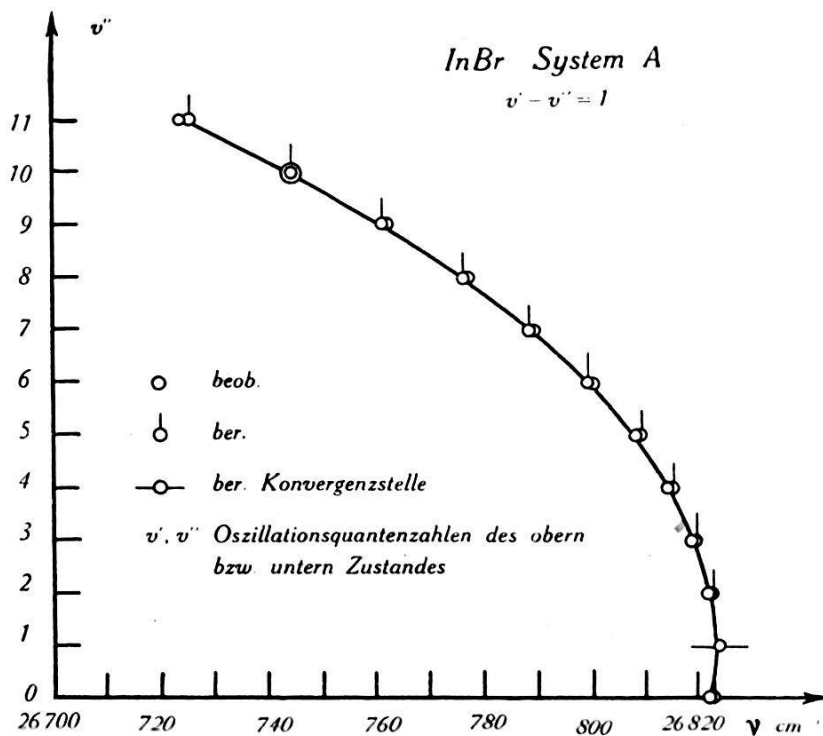


Fig. 5.

InBr . Kantengruppe mit Konvergenzstelle.

aus folgendem Grunde: Die Kantengruppen mit den Quantenzahldifferenzen $v' - v'' = 0$ und 1 weisen eine Konvergenzstelle auf, wie sie von G. HERZBERG¹⁾ bei den negativen Stickstoffbanden (N_2^+) gefunden worden ist. Es kehrt an dieser Stelle die Numerierungsrichtung um, d. h. für kleine Quantenzahlen steigt die Frequenz mit der Quantenzahl, für grössere nimmt sie ab. In Fig. 5 sind die Frequenzen ν für die Kantengruppe $v' - v'' = 1$ als Funktion von v'' aufgetragen. Eine solche Konvergenzstelle tritt

¹⁾ G. HERZBERG, Ann. d. Phys. **86**, 189, 1928. D. COSTER u. H. H. BRONS, Zeitschr. f. Phys. **70**, 492, 1931. Analoge Konvergenzen sind von R. JOHNSON festgestellt bei CaF und SrF , s. Proc. Roy. Soc. **122 A**, 161, 1929.

Tabelle 9.
System B des InBr.

$\lambda_{\text{A.E.}}$	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	ν', ν''	ber. – beob.	Bemerkungen	
3726,6	26726	0, 3	0	diffuses Maxim.	
3717,16	26894,6			<i>v</i>	<i>Q</i>
3716,08	26902,5			<i>r</i>	<i>Q'</i>
3711,16	26938,1	2, 4	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3710,92	26939,4	0, 2*	+1	<i>v</i>	<i>P</i>
3710,75	26941,1	1, 3	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3681,71	27153,6	2, 3	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3681,11	27158,0	1, 2	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3651,25	27380,1	0, 0	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3640,98	27457,3	10, 9		<i>v</i>	<i>Q</i>
3640,72	27459,3	10, 9		<i>r</i>	<i>Q'</i>
3637,61	27482,8	9, 8		<i>v</i>	<i>Q</i>
3636,62	27490,3	9, 8		<i>r</i>	<i>Q'</i>
3635,16	27501,3	8, 7	+2	<i>v</i>	<i>P</i>
3634,60	27505,5	8, 7		<i>v</i>	<i>Q</i>
3632,38	27522,3	7, 6	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3631,97	27525,5	7, 6		<i>v</i>	<i>Q</i>
3630,05	27540,0	6, 5	-2	<i>v</i>	<i>P</i>
3629,62	27543,3	6, 5		<i>v</i>	<i>Q</i>
3628,06	27555,1	5, 4	-2	<i>v</i>	<i>P</i>
3627,70	27557,9	5, 4		<i>v</i>	<i>Q</i>
3626,41	27567,6	4, 3	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3625,07	27577,8	3, 2	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3624,94	27578,8	3, 2*	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3623,97	27586,2	2, 1	+1	<i>v</i>	<i>P</i>
3613,37	27667,1	10, 8		linienhaft	<i>Q</i>
3613,17	27668,7	10, 8		<i>r</i>	<i>R</i>
3609,78	27694,7	9, 7		<i>v</i>	<i>Q</i>
3609,33	27698,1	9, 7		<i>r</i>	<i>Q'</i>
3607,16	27714,8	8, 6	-1	diffuses Maxim.	<i>P</i>
3606,68	27718,5	8, 6		<i>v</i>	<i>Q</i>
3605,28	27729,2	8, 6		<i>r</i>	<i>Q'</i>
3604,55	27734,8	7, 5	-1	linienhaft	<i>P</i>
3604,32	27736,6	7, 5*	0		<i>P</i>
3603,81	27740,5	7, 5*		<i>v</i>	<i>Q</i>
3602,11	27753,6	6, 4	-2	<i>v</i>	<i>P</i>
3601,84	27755,7	6, 4*	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3601,44	27758,8	6, 4*		<i>v</i>	<i>Q</i>
3600,01	27769,8	5, 3	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3599,74	27771,9	5, 3*	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3598,24	27783,5	4, 2	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3597,92	27785,9	4, 2*	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3596,73	27895,1	3, 1	+1	<i>v</i>	<i>P</i>
3596,40	27897,7	3, 1*	+1	<i>v</i>	<i>P</i>
3595,33	27806,0	2, 0	+1	<i>v</i>	<i>P</i>
3574,44	27968,5	6, 3	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3573,96	27972,2	6, 3*	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3572,20	27986,0	5, 2	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3571,70	27989,9	5, 2*	-1	<i>v</i>	<i>P</i>
3570,32	28000,7	4, 1	0	<i>v</i>	<i>P</i>
3569,82	28004,6	4, 1*	+1	<i>v</i>	<i>P</i>
3568,70	28013,5	3, 0	+2	<i>v</i>	<i>P</i>
3568,21	28017,3	3, 0*	+3	<i>v</i>	<i>P</i>

* = InBr₇₉, *v* = violett, *r* = rot-abschattiert, *Q* = *Q*-Zweig, *P* = *P*-Zweig, *R* = *R*-Zweig; die Bedeutung von *Q'* wird in § 12 ff erklärt. (Vgl. Fig. 12.)

dann auf, wenn die Schwingungsquanten des obern und untern Zustandes für kleine Quantenzahlen voneinander abweichen, mit wachsender Quantenzahl dieselben Werte annehmen, um sich für grosse Quantenzahlen wieder voneinander zu entfernen. Gemäss der Kantenformel (7) ist das hier der Fall. Für kleine Quantenzahlen ist das obere Schwingungsquant grösser als das untere. Da aber der obere Zustand eine grössere Anharmonizität (1,58) als der untere (0,59) aufweist, nehmen die Schwingungsquanten im obern Zustand rascher ab als im untern. Es entsteht so die oben skizzierte Konvergenzstelle. Für $v' - v'' = -1$ und -2 liegen die beobachteten Kanten noch bei kleinern Quantenzahlen als die Konvergenzstellen. Für $v' - v'' = 2$ und 3 ist es umgekehrt, da misst man schon oberhalb der Konvergenzstelle, bei grössern Quantenzahlen. Die aus der Kantenformel (7) berechneten Lagen der Konvergenzstellen sind in Tabelle 8 durch Kreise $\bigcirc$ bezeichnet.

§ 10. Die gemessenen Kanten des *Systems B* finden sich in Tabelle 9 zusammengestellt. Die nur mit v bezeichneten Kanten sind schmal und nach Violett abschattiert (*P-Zweige*). Neben diesen intensiveren Kanten existieren analog wie beim System B des InCl breite, weniger intensive *Q-Zweige*, welche in Tabelle 9 mit Q angeschrieben sind. Ausserdem treten bei diesem Spektrum in den Bandengruppen bei hohen Quantenzahlen systematisch neben den violett abschattierten Banden diffuse Maxima und rot-abschattierte Banden auf, die auf eine mit wachsendem v eintretende Änderung in der Rotationsstruktur zurückzuführen sind (vgl. Fig. 12). In den § 12ff. wird darauf eingegangen werden.

Da die grösste Zahl aller Kanten schmale *P-Kanten* darstellen, werden diese für die Aufstellung des Kantenschemas in Tabelle 10 verwendet.

Aus diesem Kantenschema ergibt sich für InBr₈₁ die Kantenformel:

$$\begin{aligned} \nu = 27382,2 + 218,0(v' + \tfrac{1}{2}) - 1,60(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ - 220,9(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0,71(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (9)$$

Mittels des Isotopiefaktors $\rho = 1,00742$ errechnet sich für InBr₇₉ die Gleichung:

$$\begin{aligned} \nu = 27382,2 + 219,6(v' + \tfrac{1}{2}) - 1,62(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ - 222,5(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0,72(v'' + \tfrac{1}{2})^2. \end{aligned} \quad (10)$$

Wie man aus Tabelle 9 erkennt, ist zwischen ber. und beob. Werten gute Übereinstimmung vorhanden.

Tabelle 10.
Kantenschema, InBr_{81} , System B.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	10	—	—	1 d						
1	—		9	2						
2	6	5		1	2					
3	1	6	5							
4		2	6	5						
5			2	6	5					
6				2	6	5				
7						6	6			
8							5 d	7		
9								(3 Q)	(5 Q)	
10									(3 Q)	(6 Q)

d = diffus, — = verdeckt, Q bedeutet, dass von diesen Banden nur der Q -Zweig beobachtbar ist.

§ 11. **InJ.** Das *System C* des InJ wird durch eine Strecke kontinuierlicher Absorption gebildet, die bei etwa 400^0 hervortritt. Das Maximum liegt bei $3180 \text{ \AA.E.}$ Mit zunehmender Temperatur dehnt sich das Absorptionsgebiet vorwiegend nach längeren Wellen hin aus, ohne jedoch einzelne Fluktuationen hervortreten zu lassen.

§ 12. **Die Rotationsstruktur.** Bevor auf die Systeme A und B des InJ näher eingegangen werden kann, ist es notwendig, eine Besonderheit in der Rotationsstruktur dieser Banden eingehender zu behandeln. Es kann sich bei diesen schweren Molekülen keineswegs um eine Auflösung in Linien¹⁾ handeln, hingegen ist schon beim Spektrum B des InBr erwähnt worden, dass bei hohen Oszillationsquantenzahlen neben den normalen, violettabschattierten Banden plötzlich rotabschattierte auftreten. Diese Erscheinung wird bei den Spektren des Jodids besonders deutlich, da sie sich schon in den niedrigsten Schwingungsstufen zeigt. Es treten durcheinander etwa ebenso viele violett- wie rotabschattierte, ferner kantenlose und, was besonders merkwürdig ist, breite, beidseitig scharf begrenzte Banden auf. Die Ursache dieser Erscheinung²⁾ liegt darin, dass sich das Trägheits-

¹⁾ Auf den Gitteraufnahmen (2. Ordnung) insbesondere beim InCl und InBr kann an einigen Stellen in den Ausläufern der Banden (hohe J) Auflösung in Linien als ganz feine Struktur gesehen werden.

²⁾ Für die nachfolgende Erklärung war uns eine Diskussion mit Herrn Dr. HERZBERG von grossem Werte.

moment (der Kernabstand) des Moleküls bei der Ein- oder Ausstrahlung nur wenig ändert. Dadurch vermindert sich die sonst stattfindende starke Überdeckung der einzelnen Zweige einer Bande, so dass diese Zweige weitgehend getrennt beobachtet werden können. Je nachdem sich das Trägheitsmoment beim Übergang zum angeregten Zustande verkleinert oder vergrößert, treten violett- resp. rotabschattierte Banden auf. Ist die (0,0)-Bande wie in den hier vorliegenden Spektren nach violett abschattiert, so besitzt also das Molekül im angeregten Zustande mit $v' = 0$ ein kleineres Trägheitsmoment als im unangeregten Zustande mit $v'' = 0$. Wenn diese bei der Einstrahlung stattfindende Verkleinerung des Trägheitsmomentes nur gering ist, so kann ihr Betrag für Übergänge zwischen höher angeregten Schwingungsstufen wesentlich dadurch beeinflusst werden, dass die Schwingung selbst die Trägheitsmomente vergrößert (schwingendes Molekül hat grösseren mittleren Kernabstand). Es kann sich sogar das Vorzeichen der Trägheitsmomentänderung umkehren, also aus einer Verkleinerung eine Vergrößerung werden, wodurch rotabschattierte Banden auftreten (Tail-Banden).

Diejenigen Banden, deren Anfangs- und Endzustand gerade gleiches Trägheitsmoment besitzen, sollten kantenlose *P*- und *R*-Zweige, ev. einen linienhaften *Q*-Zweig zeigen. In diesem Falle macht sich jedoch die Veränderung der Trägheitsmomente infolge der Rotation (Ausdehnung des Moleküls durch die Zentrifugalkraft) bemerkbar. *P*-, *Q*- und *R*-Zweige können dadurch wiederum Kanten erhalten, ja es kann der Fall eintreten, dass einzelne Zweige 2 Kanten bekommen, wie das hier beobachtet wird¹⁾. Das tritt dann auf, wenn die Trägheitsmomente im rotationslosen Zustande nur nahezu gleich sind.

Dieser Erscheinung wird dadurch Rechnung getragen, dass in der Rotationsenergie²⁾

$$F = BJ(J + 1) + DJ^2(J + 1)^2 \quad (11)$$

das zweite Glied mitberücksichtigt wird. Man übersieht leicht, dass dieses Glied, obwohl $|D| \ll |B|$, nicht mehr vernachlässigt werden darf. Bei den schweren Molekülen sind infolge der grossen Trägheitsmomente die Rotationsstufen klein, daher wird sich für eine bestimmte Temperatur die Rotationsenergie auf sehr viele Stufen verteilen, das bedeutet, dass hohe Quantenzahlen *J* auf-

¹⁾ Ein solcher Fall, wobei die einzelnen Rotationslinien gemessen werden, ist auch von W. LOCHTE-HOLTGREVEN und E. S. VAN DER VLEUGEL (Zeitschr. f. Phys. **70**, 188, 1931) bei BH und von W. WATSON (Phys. Rev. **32**, 600, 1928) bei BeH beobachtet worden.

²⁾ W. JEVONS, Band-Spectra, S. 25.

treten. Dadurch kann aber das Glied, das J^4 enthält, von Einfluss werden. Am besten kann man die Verhältnisse an Hand des Diagramms der Fig. 6 verstehen¹⁾. Man trägt die ersten Differenzen

$$\Delta F = 2B + 4D + (2B + 12D)J + 12DJ^2 + 4DJ^3 \quad (12)$$

als Funktion von J auf. Die so erhaltene Kurve weicht mit zunehmendem J von der Geraden ab und ist zur J -Achse konkav ($D < 0$). Trägt man sowohl die Kurve $\Delta F''$ des untern und $\Delta F'$ des obern Zustandes ein, so ergeben die Abszissen der Schnitt-

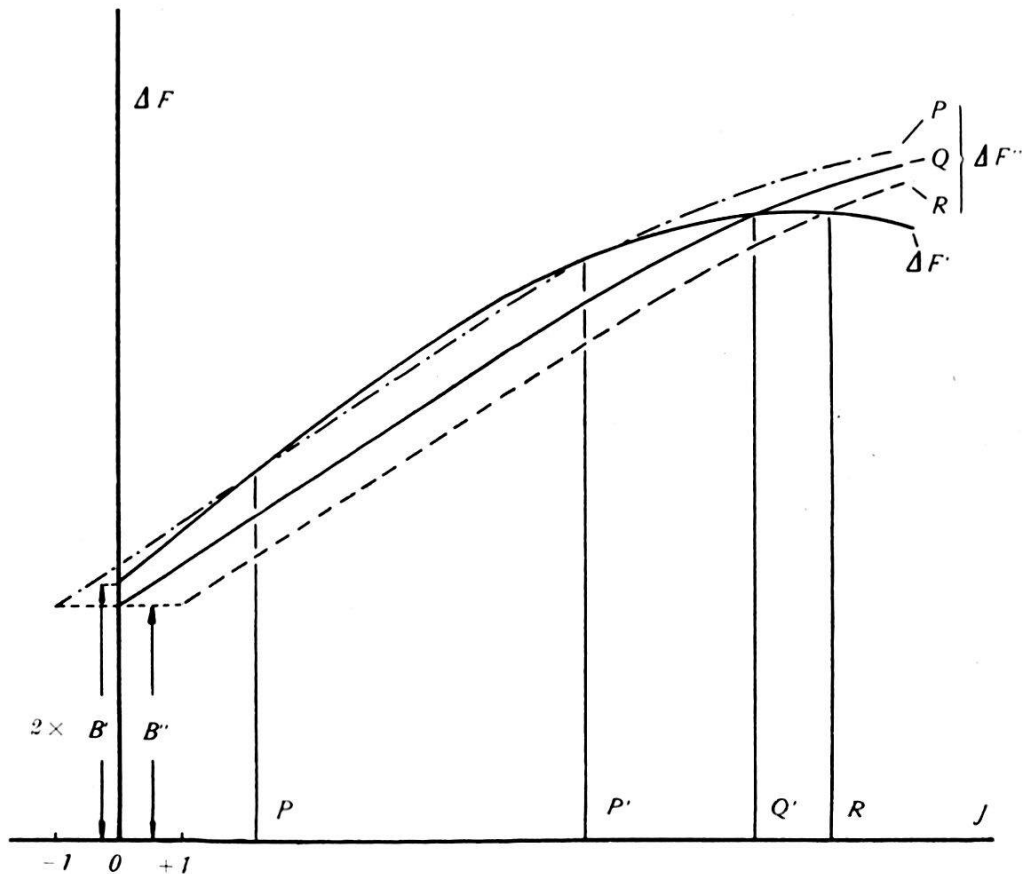


Fig. 6.

Bildung mehrerer Kanten in einer Bande.

punkte dieser Kurven die J -Werte der Kanten des Q -Zweiges. Für den P -Zweig ist die $\Delta F''$ -Kurve um eine Einheit von J parallel der J -Achse nach links zu verschieben, für den R -Zweig nach rechts. In Fig. 6 ist die $\Delta F''$ -Kurve auf diese Weise dreifach eingetragen und mit P, Q, R bezeichnet. Es ist $|D'| > |D''|$ angenommen, wie das im vorliegenden Falle (s. § 13) zutrifft ($\Delta F'$ -Kurve stärker gekrümmt als $\Delta F''$ -Kurve).

¹⁾ Den Hinweis auf diese Darstellung verdanken wir Herrn Dr. G. HERZBERG, der uns einen Absatz seines demnächst erscheinenden Buches freundlichst zur Verfügung stellte.

Wenn B' nahezu gleich B'' , hingegen D' von D'' verschieden ist, so dass zum grössern B auch das grössere D gehört, können schon bei kleinen J -Werten 2 Schnittpunkte also 2 Kanten für einen einzelnen Zweig eintreten. Gleichzeitig können alle 3 Zweige Kanten aufweisen. Man erhält beispielsweise aus Fig. 6 das Fortratdiagramm nach Fig. 7.

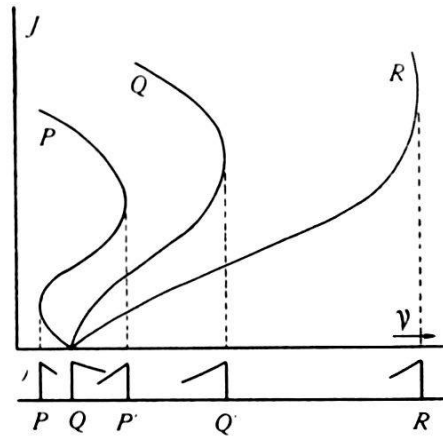


Fig. 7.

Fortratdiagramm nach Fig. 6.

Da die B -Werte mit wachsenden Schwingungsquantenzahlen v abnehmen, ändern sich bei den übrigen Banden die Kurven der Fig. 6 und 7 systematisch. Darauf wird in § 13 und § 15 im einzelnen eingegangen.

§ 13. Die Systeme A und B des InJ sind in Fig. 8 abgebildet. Sie liegen im Gebiete 3900–4300 Å.E. Die Analyse dieses komplizierten Spektrums war nur mittels einer Reihe von Absorptionsaufnahmen am Gitter möglich, bei denen die Dampftemperatur variiert wurde. Die ebenfalls am Gitter erhaltene ausserordentlich klare Emissionsaufnahme der Fig. 8 stimmt mit den Absorptionsaufnahmen bis in alle Einzelheiten überein.

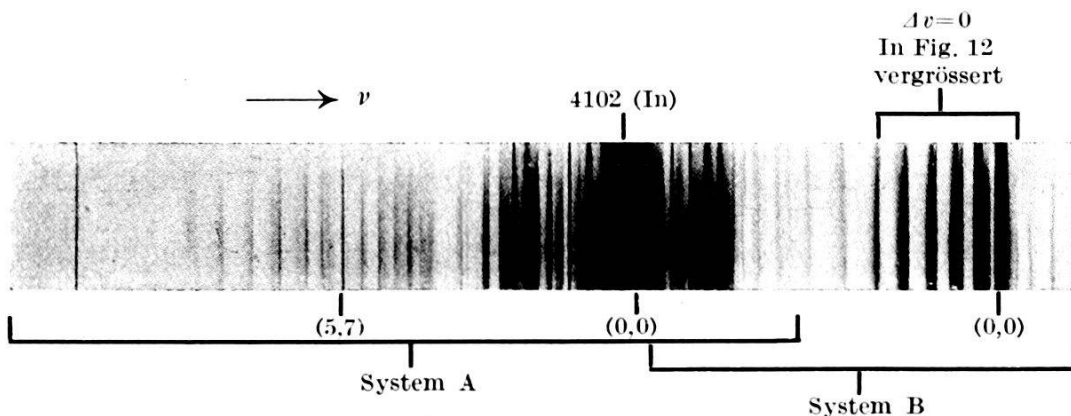


Fig. 8.

Systeme A und B des InJ (Emission, 3 m-Gitter).

Tabelle 11. Systeme A und B des InJ.

I = Intensität, a = Abschattierung (r = rot abgeschattiert, v = violett, l = linienhaft, m = Maximum einer kantenlosen Bande), Z = Zweig, * = In-Isotop 113.

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	System A			System B		
			ν', ν''	ber. — beob.	Z	ν', ν''	ber. — beob.	Z
23284,8	0	r	12, 16		R			
23338,3	1	r	11, 15		R			
23388,3	1	r	10, 14		R			
23434,6	1	r	9, 13		R			
23450,8	00	r						
23479,6	1	r	8, 12		R			
23505,1	0	r						
23524,0	0	r	7, 11		R			
23542,1	2	l	6, 10	+ 2	P			
23555,7	0	r	13, 15		R			
23574,5	0	v	5, 9	+ 1	P			
23602,2	00	v	4, 8	+ 2	P			
23617,9	1	r	12, 14		R			
23629,0	00	v	3, 7	+ 1	P			
23672,9	2	r	11, 13		R			
23723,5	3	r	10, 12		R			
23745,0	1	v	5, 8	0	P			
23767,3	000	r	9, 11*		R			
23770,8	3	r	9, 11		R			
23774,4	1	v	4, 7	0	P			
23800,9	1	v	3, 6	0	P			
23815,3	4	r	8, 10		R			
23825,0	1	v	2, 5	0	P			
23835	0	m	7, 9	(+ 13)	P			
23840,7	000	r	11, 12		R			
23846,9	000	v	1, 4	0	P			
23858,5	4	r	7, 9		R			
23866,0	000	v	0, 3	0	P			
23881,5	2	m	6, 8	(+ 2)	P			
23892,3	0	r	10, 11		R			
23901,5	2	r	6, 8		R			
23913,6	00	l	5, 7*		P			
23915,9	7	l	5, 7	0	P			
23939,9	1	r	9, 10		R			
23945,2	1	r	5, 7?		R			
23946,2	3	v	4, 6	0	P			
23954,4	2	r	12, 12		R			
23973,7	3	v	3, 5	0	P			
23984,6	2	r	8, 9		R			
23989,5	1	r						
23995,1	1	r						
23998,4	3	v	2, 4	0	P			
24009,7	2	r	11, 11		R			
24020,6	2	v	1, 3	0	P			
24027,7	2	r	7, 8		R			
24040,3	2	v	0, 2	0	P			
24061,6	4	r	10, 10		R			
24069,7	0	r	6, 7		R			
24087,5	00	m	5, 6	0	P			
24109,8	5	r	9, 9		R			
24118,8	3	v	4, 5	0	P			
24147,2	4	v	3, 4	0	P			
24155,0	6	r	8, 8		R			
24172,7	5	v	2, 3	0	P			
24195,3	6	v	1, 2	0	P			
24197,5	6	r	7, 7		R			
24215,8	6	v	0, 1	0	P			

Tabelle 11. (Fortsetzung.)

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	a	System A			System B		
			ν', ν''	ber. — beob.	Z	ν', ν''	ber. — beob.	Z
24225	1	<i>m</i>	6, 6	(+1)	<i>P</i>			
24239,0	6	<i>r</i>	6, 6		<i>R</i>			
24258,5	3	<i>m</i>	5, 5	(+2)	<i>P</i>			
24280,5	5	<i>r</i>	5, 5		<i>R</i>			
24291,9	10	<i>l</i>	4, 4	0	<i>P</i>			
24321,0	7	<i>v</i>	3, 3	0	<i>P</i>			
24323,5	1	<i>r</i>						
24326,0	2	<i>r</i>						
24329,4	5	<i>r</i>	8, 7		<i>R</i>			
24347,2	8	<i>v</i>	2, 2	0	<i>P</i>			
24368,8	8	<i>r</i>	7, 6		<i>R</i>			
24370,8	9	<i>v</i>	1, 1	0	<i>P</i>			
24392,0	10	<i>v</i>	0, 0	0	<i>P</i>			
24409,7	8	<i>r</i>	6, 5		<i>R</i>			
24420	4	<i>m</i>	5, 4	(+13)	<i>P</i>			
24450,6	5	<i>r</i>	5, 4		<i>R</i>			
24451,8	0	<i>r</i>						
24465,1	9	<i>m</i>	4, 3	0	<i>P</i>			
24480,9	0	<i>r</i>				5, 7	+1	<i>Q</i>
24482,9	1	<i>r</i>				5, 7		<i>R</i>
24491,6	2	<i>r</i>	4, 3		<i>R</i>			
24495,3	9	<i>v</i>	3, 2	0	<i>P</i>			
24499,2	6	<i>r</i>	3, 2		<i>P'</i>			
24522,4	9	<i>v</i>	2, 1	0	<i>P</i>			
24529,4	1	<i>r</i>				4, 6	0	<i>Q</i>
24534,2	1	<i>r</i>				4, 6?		<i>R</i>
24536,6	1	<i>r</i>						
24546,9	8	<i>v</i>	1, 0	0	<i>P</i>			
24573,6	4	<i>l</i>				3, 5	0	<i>Q</i>
24582,9	2	<i>r</i>				3, 5		<i>R</i>
24609	00	<i>m</i>				2, 4		<i>P</i>
24613,3	2	<i>v</i>				2, 4	+1	<i>Q</i>
24618,9	2	<i>r</i>				2, 4		<i>Q'</i>
24624,0	2	<i>r</i>	5, 3?		<i>R</i>			
24632,4	1	<i>r</i>				2, 4		<i>R</i>
24639	1	<i>m</i>	4, 2	(+1)	<i>P</i>			
24647,5	1	<i>v</i>				1, 3		<i>P</i>
24650,4	0	<i>v</i>				1, 3	0	<i>Q</i>
24670,5	5	<i>l</i>	3, 1	0	<i>P</i>			
24681,1	0	<i>v</i>				0, 2		<i>P</i>
24691,6	0	<i>r</i>	3, 1?		<i>R</i>	0, 2?		<i>P'</i>
24698,4	3	<i>v</i>	2, 0	0	<i>P</i>			
24713,6	3	<i>r</i>	2, 0		<i>P'</i>			
24754,6	3	<i>r</i>				3, 4?		<i>Q'</i>
24770,8	0	<i>r</i>				6, 6	+2	<i>Q</i>
24772,0	3	<i>r</i>				6, 6		<i>R</i>
24787,6	0	<i>v</i>				2, 3	+1	<i>Q</i>
24793,6	1	<i>r</i>				2, 3		<i>Q'</i>
24821,4	2	<i>v</i>				1, 2		<i>P</i>
24825,6	4	<i>r</i>				5, 5	0	<i>Q</i>
24827,4	4	<i>r</i>				5, 5		<i>R</i>
24832,8	1	<i>r</i>	8, 4?		<i>R</i>	1, 2?		<i>Q'</i>
24856,4	2	<i>v</i>				0, 1		<i>P</i>
24858,7	0	<i>v</i>				0, 1	0	<i>Q</i>
24875,4	6	<i>r</i>				4, 4	0	<i>Q</i>
24878,4	6	<i>r</i>				4, 4		<i>R</i>
24883,5	0	<i>r</i>	7, 3?		<i>R</i>	0, 1?		<i>Q'</i>
24920,8	7	<i>r</i>				3, 3	0	<i>Q</i>
24926,6	6	<i>r</i>				3, 3		<i>R</i>

Tabelle 11. (Fortsetzung.)

$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	I	u	System A			System B		
			v', v''	ber. — beob.	Z	v', v''	ber. — beob.	Z
24955		m				- 2, 2		P
24962,5	10	r				2, 2	0	Q
24963,4	10	v				2, 2		Q'
24974,0	8	r				2, 2		R
24996	10	m				1, 1		P
25000,3	10	v				1, 1	0	Q
25007,1	10	r				1, 1		Q'
25021,8	6	r				1, 1		R
25032,1	10	v				0, 0		P
25034,8	9	v				0, 0	0	Q
25037,3	6	r				0, 0		P'
25053,0	7	r				0, 0		Q'
25071,2	3	r				0, 0		R
25095,8	3	r				3, 2	0	Q
25100,2	3	r				3, 2		R
25117,2	00	r				6, 4	+1	Q
25118,1	2	r				6, 4		R
25138,0	7	l				2, 1	0	Q
25146,9	2	r				2, 1		R
25170	3	m				1, 0		P
25173,5	00	r				5, 3	-1	Q
25174,8	3	r				5, 3		R
25176,5	4	v				1, 0	0	Q
25180,1	4	r				1, 0		Q'
25224,5	2	r				4, 2	0	Q
25226,6	2	r				4, 2		R
25271,5	1	r				3, 1	0	Q
25275,0	2	r				3, 1		R
25314,4	1	r				2, 0	0	Q
25321,0	1	r				2, 0		R

Tabelle 11 enthält das Zahlenmaterial und die Einordnung in die Systeme A und B, soweit sie wegen der störenden gegenseitigen Überlagerung nicht verunmöglicht wird. Die Intensitätsangaben zeigen, dass die Banden an 2 Stellen besonders stark werden. Dort liegen die (0,0)-Banden der Systeme A und B.

System A. Sämtliche violett abgeschattierten Banden des langwelligeren Teiles des Spektrums lassen sich in das Kantenschema Tabelle 12 einordnen. Es wird aus den P -Zweigen gebildet. Die daraus berechnete Kantenformel lautet:

$$\nu = 24401,6 + 158,5(v' + \frac{1}{2}) - 1,7(v' + \frac{1}{2})^2 - 177,1(v'' + \frac{1}{2}) + 0,4(v'' + \frac{1}{2})^2. \quad (13)$$

Obwohl die Kernfrequenz im oberen Zustande kleiner ist als im unteren, sind die Banden nach Violett abgeschattiert, die Nummerierung innerhalb einer Kantengruppe läuft also der Abschattierungsrichtung entgegen.

Wie im Kantenschema angegeben ist, treten zu diesen violett abgeschattierten Banden noch einige besonders intensive, linienhafte

Tabelle 12.
Kantenschema, InJ, System A, *P*-Zweige.

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	10	6	2	000							
1	8	9	6	2	000						
2	3	9	8	5	3	1					
3		5 l	9	7	4	3	1	00			
4			1 m	9 m	10 l	3	3	1	00		
5				00 m	4 m	3 m	00 m	7 l	1	0	
6							0 m		2 m		2 l
7										0 m	

l = linienhafte Bande, *m* = Maximum einer kantenlosen Bande.

Banden (*l*) und mehrere kantenlose Banden (*m*) hinzu. Man erhält z. B. als Bild eines Bandenzuges, $v'' = \text{const}$, die Fig. 9, worin

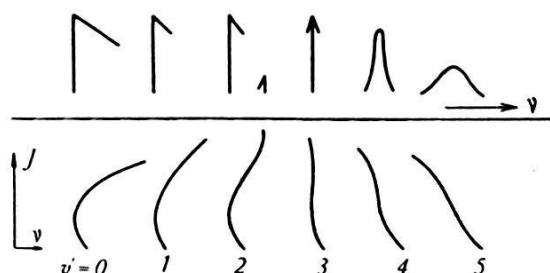


Fig. 9.

Veränderung des *P*-Zweiges der Banden eines Bandenzuges $v'' = \text{const}$. (Vgl. Fig. 10). Oben: beobachtete Gestalt, unten: zugehörige Fortratdiagramme.

oben die beobachtete Gestalt des *P*-Zweiges und unten das zugehörige Fortratdiagramm dargestellt ist.

Die Erklärung folgt leicht an Hand der Fig. 10. Für alle Banden des Bandenzuges $v'' = \text{const}$ bleibt B'' dasselbe, B' nimmt jedoch mit wachsendem v' ab gemäss der Formel¹⁾:

$$B_{v'} = B_e' - \alpha'(v' + \frac{1}{2}). \quad (14)$$

In Fig. 10 ist die für alle Banden (*P*-Zweige) gültige $\Delta F''$ -Kurve eingezeichnet, hiezü für jede Bande besonders die $\Delta F'$ -Kurve (gestrichelt), wie sie sich aus der Veränderung von B' ergibt. Man erkennt daraus, dass aus den 2 Schnittpunkten, die sich für kleine v' ergeben, ein Berührungspunkt ($v' = 3$) wird, wobei die Kurven weitgehend zusammenfallen (linienhafte Bande). Für

¹⁾ W. JEVONS, Band-Spectra, S. 26.

grosse v' tritt kein Schnittpunkt mehr auf, die Bande erhält keine Kante mehr.

Für einen Bandenzug mit grösserem v'' ist B'' kleiner. Die zugehörige $\Delta F''$ -Kurve liegt etwas tiefer und hat etwas geringere Neigung. Es wird also auch der Schnittpunkt der Kurven erst verschwinden, wenn die $\Delta F'$ -Kurve entsprechend mehr nach unten gerückt ist, d. h. die Banden dieses Zuges werden erst bei etwas

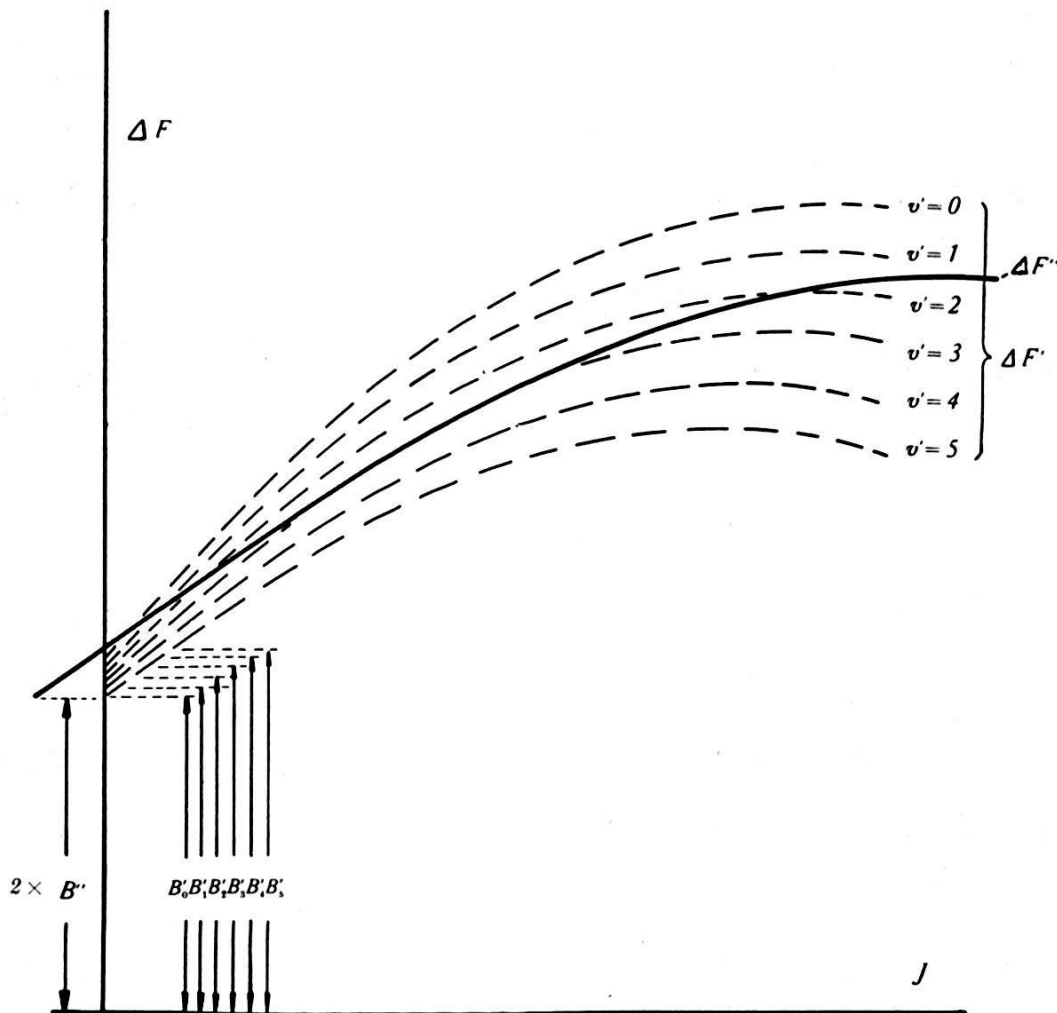


Fig. 10.

Entstehung der P -Zweige in Fig. 9.

grösserem v' linienhaft und darauf kantenlos, genau wie das beobachtet ist (vgl. Kantenschema Tabelle 12).

Der zu den Banden gehörige R -Zweig ist für kleine Schwingungsquantenzahlen zunächst nicht sichtbar, da er nach Fig. 6 erst bei sehr hohen J , die nicht mehr auftreten, eine Kante bilden würde. In demselben Masse wie der P -Zweig gemäss Fig. 9 gestreckt wird und umklappt, rückt die Kante des R -Zweiges zu kleineren J und wird beobachtbar. Schliesslich ist überhaupt nur die R -Kante sichtbar. Die Kanten der rot abschattierten Banden

(*R*-Zweige) lassen sich nicht direkt aus der Kantenformel für die *P*-Zweige berechnen. Wie erwartet werden muss, liegen sie bei grösseren Frequenzen als die Berechnung nach der Formel (13) ergäbe. Mit zunehmender Extrapolation rücken sie jedoch auf die Seite der kleineren Frequenzen hinüber, was beweist, dass die aus den *P*-Kanten berechnete Formel (13) von der Nulllinienformel etwas abweicht. Es wäre möglich unter Berücksichtigung des Ganges Nulllinie-Kante zu einer exakteren Formel zu gelangen. Da jedoch die Abweichungen klein bleiben würden, und die Zuordnung jeder rot abgeschattierten Bande wegen der starken Überlagerung grosse Mühe macht, ist darauf verzichtet worden.

§ 14. **In-Isotop 113.** Sowohl auf der Absorptions- wie der Emissionsaufnahme des InJ findet sich, wie in Tabelle 11 angegeben ist, neben der linienartigen und deshalb besonders stark auftretenden *P*-Kante der (5,7)-Bande ein schwacher Begleiter, der einem Indiumisotopen 113 zugeschrieben werden muss. Sein Abstand von der starken *P*-Kante beträgt $2,3 \text{ cm}^{-1}$. Mittels des Isotopenfaktors für In 113 in bezug auf In 115

$$\varrho - 1 = 0,00464$$

berechnet sich $2,24 \text{ cm}^{-1}$, was völlige Übereinstimmung ergibt. Die Intensität des Begleiters beträgt schätzungsweise nur etwa $\frac{1}{20}$ der Hauptkante. An den übrigen Banden kann die Isotopenkante nur in einigen Fällen andeutungsweise gesehen werden, da alle andern Kanten, die in einer zur Aufspaltung genügenden Entfernung von der (0,0)-Bande liegen, viel kleinere Intensität als die (5,7)-Kante besitzen¹⁾. Ein In-Isotop 113 wurde von Aston²⁾ nicht gefunden, jedoch konnte er seine Existenz zu einem kleinen Prozentsatz, wie sie durch das Atomgewicht 114,8 erwartet wird, nicht ausschliessen.

§ 15. *System B* des InJ bildet den kurzwelligen Teil des in Fig. 8 abgebildeten Spektrums. Seine Struktur ist der des Systems A sehr ähnlich, das Umklappen der Abschattierung erfolgt jedoch schon bei kleineren Schwingungsquantenzahlen, ausserdem besitzen die Banden dieses Systems ebenso wie die der Systeme B des InCl und InBr einen *Q*-Zweig, der hier besonders deutlich

¹⁾ Aus denselben Gründen kann in den Spektren des InCl und InBr die Isotopenkante nicht beobachtet werden.

²⁾ F. W. ASTON, Mass-Spectra and Isotopes, 1933, p. 126. Phil. Mag. **49**, 1192, 1925.

in Erscheinung tritt. In Tabelle 11 sind die beobachteten Kanten mit den Quantenzahlen und der Zweigbezeichnung versehen. Fig. 11 gibt das Schema des Systems, worin für jede einzelne Bande das aus den Aufnahmen direkt ablesbare Fortratdiagramm schematisch eingezeichnet ist. Für die (0,0)-Diagonale, die besonders stark auftritt, kann man sich an Hand der in Fig. 12¹⁾ vergrößert abgebildeten Emissionsaufnahme von der Konstruktion der Kurven, die den Verlauf der Zweige angeben, überzeugen. Einzelne Zweige besitzen 2 Kanten (in Tabelle 11 mit P und P'

$\begin{smallmatrix} v'' \\ v' \end{smallmatrix}$	0	1	2	3	4	5	6	7
0								
1								
2								
3								
4								
5								
6								

Fig. 11.

Kantenschema InJ System B. Für jede Bande ist schematisch der Verlauf der Bandenzweige angegeben. (Vgl. Fig. 12).

resp. Q und Q' bezeichnet), z. B. P - und Q -Zweig der (0,0)-Bande. Die systematische Veränderung der Fortratdiagramme in Fig. 11, und damit der Erscheinungsform der Banden in den Aufnahmen folgt genau der Erwartung, wie man sie sich an Hand der Fig. 10, diesmal mit Q - und R -Zweig, konstruiert. Analog dem Vorgehen in Fig. 10 hat man die Abnahme der B mit wachsendem v gemäss Gleichung (14) in Betracht zu ziehen.

¹⁾ In Fig. 12 ist zum Vergleiche ebenfalls ein Ausschnitt aus dem Spektrum B des InBr schematisch aufgezeichnet, worin man einen ganz ähnlichen Verlauf der Bandenzweige erkennt (vgl. § 10).

Aus den Kanten (Anfängen) der Q -Zweige lässt sich für das System B eine Nulllinienformel berechnen:

$$\begin{aligned} \nu = & 25050,5 + 146,7(v' + \tfrac{1}{2}) - 2,3(v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ & - 177,1(v'' + \tfrac{1}{2}) + 0,4(v'' + \tfrac{1}{2})^2 \end{aligned} \quad (15)$$

wodurch diese recht genau wiedergegeben werden (vgl. Tabelle 11).

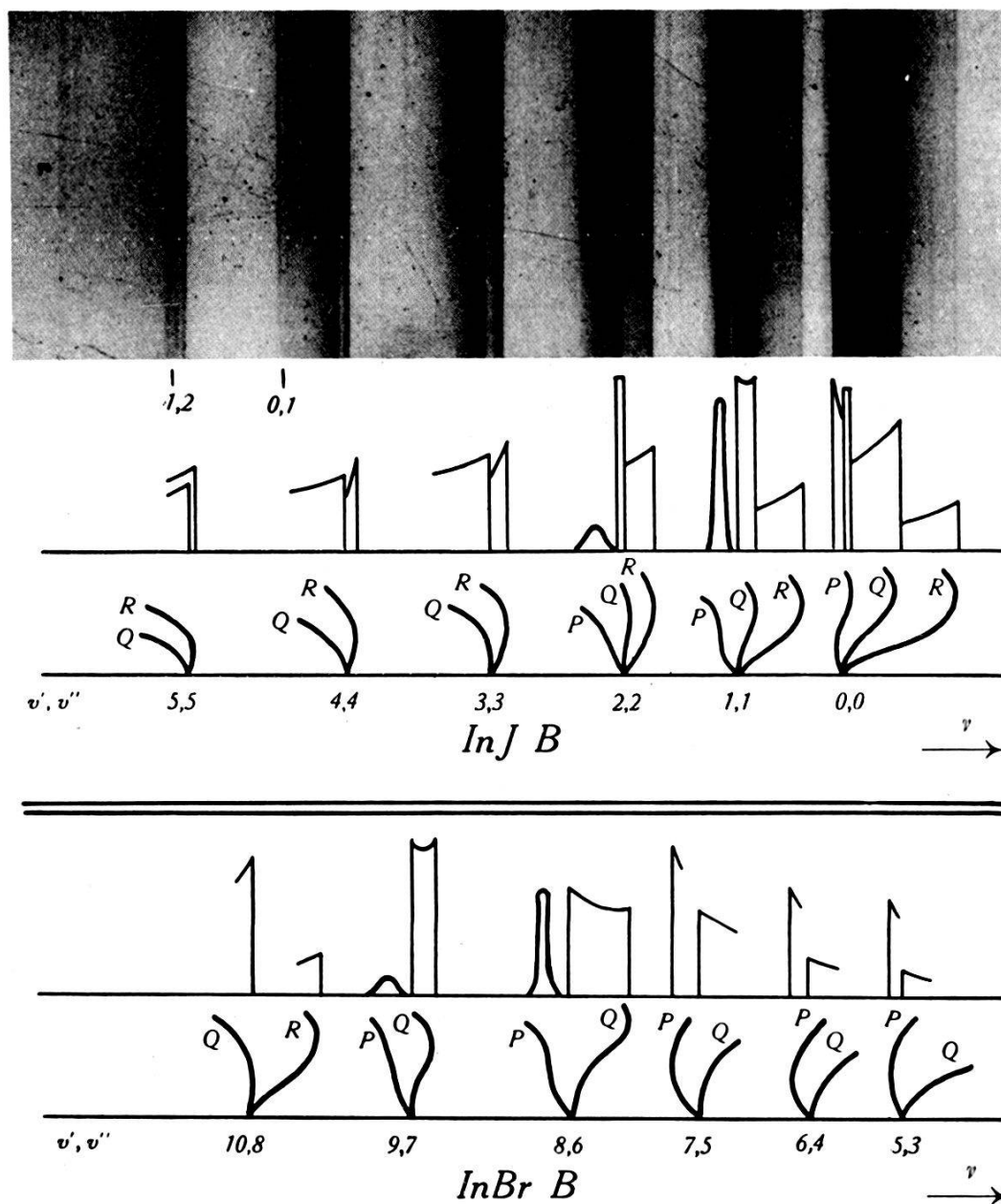


Fig. 12.

Oben: Bandengruppe $\Delta v = 0$ des InJ B; Vergrößerung aus Fig. 8, darunter schematisch beobachtete Gestalt der Bande und Verlauf der Bandenzweige in den zugehörigen Fortratdiagrammen. (Im linken Teil der Aufnahme sind noch schwach die (0,1) und (1,2)-Banden sichtbar, die (1,2)-Bande verdeckt zum Teil die (5,5)-Bande.

Unten: Teil der Bandengruppe $\Delta v = 2$ des InBr B, wo dieselbe Umklapperscheinung der Abschattierung zu beobachten ist.

In Übereinstimmung mit der zur Erklärung des Verlaufes der Bandenzweige nötigen Annahme $|D'| > |D''|$ (vgl. § 12) ergibt sich für beide Systeme A und B gemäss den Formeln (13) und (15) nach der KRATZER'schen Formel¹⁾

$$D = -\frac{4 B^3}{\omega^2} \quad (16)$$

ebenfalls D' seinem Betrage nach grösser als D'' , da B' und B'' nahezu gleich sein müssen, jedoch ω' kleiner als ω'' ist. Die durch die Rotation des Moleküls bewirkte Abstandsvergrößerung der Kerne ist im angeregten Zustande grösser.

§ 16. **Zusammenstellung.** In Tabelle 13 sind alle Daten²⁾ der 3 Indiumhalogenide vereinigt.

Tabelle 13.
Zusammenfassung.

Substanz	System	a	$\nu_{\text{cm}^{-1}}$	ω_e''	$x''\omega_e''$	ω_e'	$x'\omega_e'$	$\frac{\omega_e''^2}{Z_1 Z_2}$	$\Delta \nu_e$ B – A
InCl ₃₅	A	v	27764,7	317,4	1,1	340,3	2,0	$8,3 \cdot 10^7$	795,5
	B	v	28560,2	317,4	1,1	339,4	2,1		
	C	r	37484,4	315,5	0,85	179,3	13,9		
InBr ₈₁	A	v	26596,0	221,0	0,59	227,4	1,58	$8,5 \cdot 10^7$	786,2
	B	v u. r	27382,2	220,9	0,71	218,0	1,60		
	C	–	34260*)	Fluktuationsspektrum					
InJ	A	v u. r	24401,6	177,1	0,4	158,5	1,7	$8,1 \cdot 10^7$	649,2
	B	v u. r	25050,5	177,1	0,4	146,7	2,3		
	C	–	31500	Lage des Maximums eines Kontinuums					

a = Abschattierung der Banden, ν_e = Elektronentermdifferenz,

ω_e', ω_e'' = Kernschwingungszahl des obern bzw. untern Zustandes.

$x' \omega_e', x'' \omega_e''$ = Entsprechende Anharmonizitätsfaktoren.

Z_1, Z_2 = Ordnungszahlen der Atome.

*) Absolute Lage der tiefsten beobachteten Fluktuation, vgl. Tabelle 6.

Man ersieht daraus, wie die Kernfrequenzen beim Übergang vom Chlorid zum Bromid und Jodid abnehmen. Aus der zweit-letzten Kolonne folgt, dass die ROSEN'sche Formel³⁾ gut erfüllt ist.

§ 17. Nachdem der experimentelle Teil dieser Arbeit fertiggestellt und auch die Analyse mit Ausnahme des Jodidspektrums

¹⁾ W. JEVONS, Band-Spectra, S. 27.

²⁾ Bezeichnungen nach W. JEVONS, Band-Spectra, S. 266.

³⁾ B. ROSEN, Naturwiss. 14, 978, 1926.

beendet war, ist eine Veröffentlichung von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹⁾ erschienen, welche sich ebenfalls mit den von uns untersuchten Spektren befasst, jedoch zu teilweise wesentlich anderen Resultaten gelangt. Es soll deshalb näher auf diese Arbeit eingegangen werden.

InCl: Den Autoren war unser Bericht²⁾ der die ausführlichen Daten des Systems C (27 Wellenzahlen, Kantenschema, 5-gliedrige Kantenformel) enthält, unbekannt. Sie geben für dieses System, gestützt auf 11 Kanten eine 3-gliedrige Kantenformel, die roh mit der unserigen übereinstimmt. Die merkwürdige Störung im Zustande $v'' = 2$ konnten wir nicht finden, hingegen beobachteten wir den prädissoziierenden Zustand $v' = 2$, der auf ihren Aufnahmen bei kleinen Drucken nicht erschien. Das System C kann entgegen den Angaben von PETRIKALN und HOCHBERG sehr wohl in Emission erscheinen. Unsere Systeme A und B fassen sie als ein einziges System B auf, da ihnen keine Aufnahmen grösserer Auflösung zur Verfügung standen. Das von ihnen zu 790 cm^{-1} berechnete erste Schwingungsquant des angeregten Zustandes ist der Abstand der beiden Systeme. Die von ihnen als Rotationslinien bezeichnete Struktur erweist sich als Gruppenstruktur ($\omega' \sim \omega''$).

InBr: Die von PETRIKALN und HOCHBERG mitgeteilten Daten über das Fluktuationsspektrum stimmen mit den unsern innerhalb der Versuchsgenauigkeit überein. Auch beim *InBr* betrachten diese Autoren unsere Systeme A und B als ein einziges System B und gelangen so zu anderen Schwingungsquanten. Was sie als wenig scharfe Kanten bezeichnen, erweist sich in den Gitteraufnahmen als Konvergenzstellen äusserst scharfer Einzelkanten (s. Fig. 4).

InJ: Über die Spektren des *InJ* enthält die Arbeit keine Angaben.

§ 18. **Diskussion.** Wie man aus Tab. 13 erkennt, stimmen die Kernschwingungszahlen ω'' und die $x''\omega''$ für die 3 Systeme A, B und C bei den einzelnen Substanzen nahezu überein. Da ferner alle 3 Systeme in Absorption erscheinen, ist der untere Zustand allen Systemen gemeinsam und der Grundzustand der Moleküle. Die 3 Systeme A, B und C liefern also 4 Elektronenterme. Diese sind in Fig. 13 aufgezeichnet (ausgezogen).

¹⁾ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Zeitschr. f. Phys. **86**, 214, 1933. — E. MIESCHER und M. WEHRLI, Bemerkung dazu, Zeitschr. f. Phys. **87**, 310, 1934.

²⁾ E. MIESCHER und M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **6**, 257, 1933. Bericht über die Spektren von *InCl*, *InBr*, *GaCl* und *GaBr*.

Um höhere Terme festzustellen und etwas zu erfahren über die Zuordnung der Zustände zu ihren Dissoziationsprodukten werden Fluoreszenzversuche ausgeführt, wie sie A. TERENIN¹⁾ an TIJ angestellt hat. Tatsächlich ergibt der Aluminiumfunken beim InJ eine starke, blaue Fluoreszenz, welche, wie im Handspektroskop beobachtet werden kann, von der blauen Indiumlinie 4511 Å.E. ($^2S - ^2P_{3/2}$) herrührt. Um die wirksame Wellenlänge festzustellen, wird das Funkenlicht in einem Monochromator (Flusspatprisma, Quarz- und Flusspatlinsen) zerlegt. Es werden analog wie bei TERENIN die monochromatischen Lichtbündel, welche ein sicht-

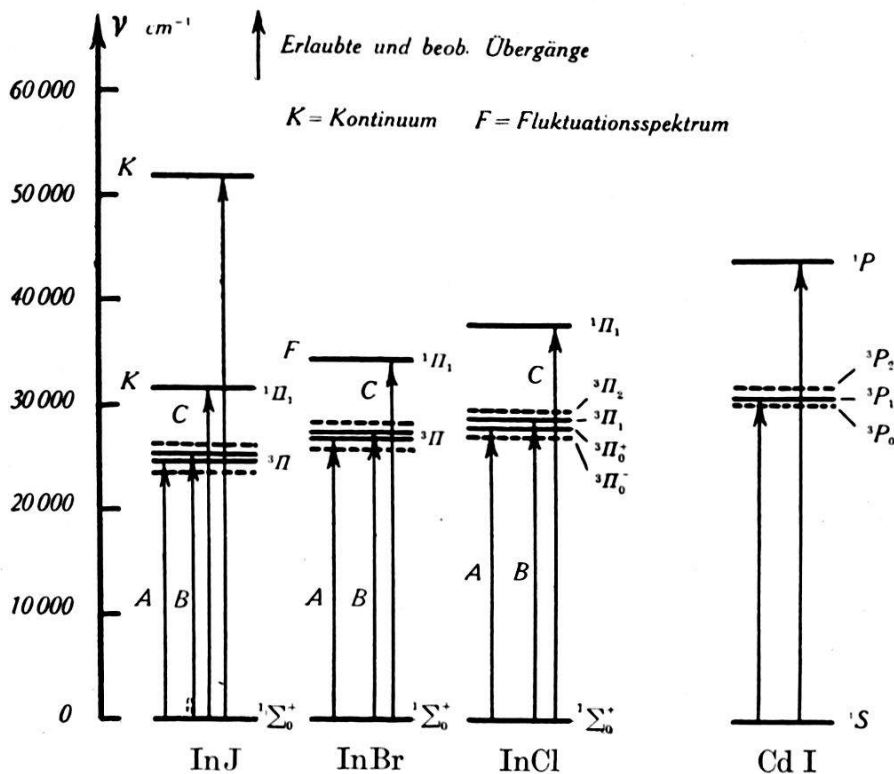


Fig. 13.

Terme von InJ, InBr, InCl. Analogie mit Cd I.

bares Leuchten im InJ-Dampf ergeben, mittels eines Fernrohres beobachtet. Es lassen sich dabei die Bündel 199, 193 (186,3, 185,5) $\text{m}\mu$ des Al sehr gut getrennt beobachten. Das Dublett (186,3, 185,5) erscheint auf dem Fluoreszenzschirm stärker als die Wellenlänge 193, während im Fluoreszenzgefäße das Bündel 193 bei weitem am längsten und intensivsten beobachtet wird. Die starke Sn-Linie 190 gibt eine bedeutend schwächere Fluoreszenz als die Al-Linie 193, so dass sich als wirksamste Wellenlänge 193 ergibt. Die zugehörige Wellenzahl 51800 cm^{-1} ist in Fig. 13 eingezeichnet. Dieser Term besitzt eine abstossende Kurve und führt zu einem Zerfall in ein angeregtes Indiumatom (im 2S -Zustand)

¹⁾ A. TERENIN, Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927.

und ein unangeregtes Jodatome (s. § 19). Bei den andern Substanzen wird keine Fluoreszenz beobachtet, was davon herrühren dürfte, dass die wirksame Wellenlänge kleiner als $185\text{ m}\mu$ sein muss, also aus dem in Luft betriebenen Funken nicht mehr zu erhalten ist.

Alle 3 Moleküle haben eine gerade Anzahl von Elektronen. Infolgedessen ist die Spinsumme S eine ganze Zahl und die Multiplizität $2S + 1$ ungerade. Die Terme sind deshalb Singulett- oder Triplettterme.

Die Halogenatome haben aussen 5 p -Elektronen, das Indiumatom 1 p -Elektron. Das Molekül wird daher im Grundzustand eine abgeschlossene Schale vom Typus $\sigma^2 \pi^4$ bilden, d. h. der Grundzustand wird ein $^1\Sigma_0^+$ -term sein. Der obere Zustand des Systems C, das stets äusserst intensiv erscheint, wird damit ein $^1\Pi_1$ -term. Die oberen Zustände der Systeme A und B müssen dagegen $^3\Pi$ -terme sein (s. Fig. 13). Der Übergang von den Singulett- zu den Tripletttermen ist viel weniger wahrscheinlich, deshalb erscheinen die Systeme A und B in Absorption bedeutend schwächer als das System C. Immerhin ist der Übergang noch recht häufig, analog dem Übergang $^3P_1 - ^1S$ beim Cd I oder Hg I (Resonanzlinie 2536). Man hat es mit einem Kopplungsfalle zu tun, der nahe an den HUND'schen Fall c herankommt. Nach der Theorie gibt es 4 $^3\Pi$ -Zustände, nämlich $^3\Pi_0^+$, $^3\Pi_0^-$, $^3\Pi_1$, $^3\Pi_2$. Der $^3\Pi_0^-$ -Term spaltet in 2 Terme auf infolge des „ Ω -type-doubling“¹. Diese Aufspaltung ist zwar bei allen $^3\Pi$ -Termen vorhanden, aber sie ist nur beim $^3\Pi_0^-$ -Term beträchtlich und von der Rotationsquantenzahl J unabhängig. Wie bei den Atomen Cd und Hg wird auch hier die Zahl der Übergänge durch Auswahlregeln beschränkt und zwar sind, gerade wie die Spektren ergeben, nur 2 Übergänge erlaubt, nämlich $^3\Pi_1 - ^1\Sigma_0^+$ und $^3\Pi_0^+ - ^1\Sigma_0^+$. In Fig. 13 sind alle Zustände eingezeichnet und die beobachteten Übergänge mit Pfeilen versehen.

Die Auswahlregeln ergeben sich folgendermassen: Beim HUND'schen Kopplungsfalle c tritt nur die Quantenzahl Ω auf. Für diese gilt die Auswahlregel $\Delta\Omega = 0, \pm 1$. Damit wird der Übergang $^3\Pi_2 - ^1\Sigma_0^+$ verboten, da $\Delta\Omega = 2$ ist. Von den 2 Übergängen $^3\Pi_0^+ - ^1\Sigma_0^+$, $^3\Pi_0^- - ^1\Sigma_0^+$ scheidet der zweite aus: P - und R -Zweig sind verboten, da negative Terme nur mit positiven kombinieren¹). Der Q -Zweig fällt weg gemäss den Formeln von HÖNL-LONDON²) ($J' - J'' = 0$, $\Omega' = \Omega'' = 0$).

¹) W. WEIZEL, Bandenspektren, S. 135 und 169. Die Terme sind bei einer Rotationsfolge bekanntlich abwechselungsweise $+$ und $-$, und zwar beginnen die Folgen ($J = 0$) beim $^3\Pi_0^+$ mit $+$, beim $^3\Pi_0^-$ mit $-$.

²) ebenda S. 166.

Bei dem einen der zwei erlaubten Interkombinationssysteme, dem ${}^3\Pi_0^+ - {}^1\Sigma_0^+$ muss der Q -Zweig fehlen, da Terme gleichen J stets beide zugleich $+$ oder $-$ sind, beim andern, dem ${}^3\Pi_1 - {}^1\Sigma_0^+$ muss er auftreten. Tatsächlich enthalten die Banden der Systeme A keinen Q -Zweig, wohl aber die der Systeme B. A entspricht also dem ${}^3\Pi_0^+ - {}^1\Sigma_0^+$, B dem ${}^3\Pi_1 - {}^1\Sigma_0^+$ -Übergang. Es ist beachtenswert, dass hier der ${}^3\Pi_1$ -Zustand (System B) höher liegt als der ${}^3\Pi_0^+$ -Zustand (System A).

Falls die ${}^3\Pi_0^-$ und ${}^3\Pi_2$ -Zustände Minima aufweisen, haben die 3 Moleküle je 2 metastabile Zustände, über deren Lage lediglich ausgesagt werden kann, dass sie nahe an den gemessenen ${}^3\Pi$ -Termen sein wird.

§ 19. Über die **Dissoziationsenergie D** und die Zuordnung der Molekülterme zu den Zuständen der getrennten Atome lässt sich am meisten beim InJ aussagen. Der Atomfluoreszenzversuch liefert einen Maximalwert für D nach der Gleichung:

$$D + h\nu_{fl} \leq h\nu_{\text{wirksam}}. \quad (17)$$

Es ergibt sich zu $D \leq 27430 \text{ cm}^{-1}$, wenn für ν_{fl} 24373 cm^{-1} gesetzt ist. Dabei sowie im folgenden wird vorausgesetzt, dass das Molekül vom Grundzustande aus mit grosser Wahrscheinlichkeit in 2 unangeregte Atome zerfällt. Diese Annahme scheint dadurch gerechtfertigt, dass die Elektronenkonfiguration von InJ vollständig analog ist wie bei TlJ, das sicher ein Atommolekül¹⁾ darstellt. Einen Minimalwert von D erhält man mittels folgender Überlegung: Der abstossende ${}^1\Pi_1$ -Zustand dürfte sehr flach sein, da er ja beim InBr noch ein flaches Minimum hat. Damit ergibt sich die Gleichung:

$$D \approx h\nu_c - E_a \quad (18)$$

wenn ν_c der Lage des Maximums von System C und E_a der Energie der aus dem ${}^1\Pi_1$ -Term getrennten Atome entspricht. Der Maximalwert dieser Energie ist sicher $\text{In}({}^2P_{3/2}) + \text{J}({}^2P_{1/2})$, da die nächst höhere Möglichkeit bei viel zu grosser Energie liegt. Mit $E_a = 2210 + 7610 = 9820 \text{ cm}^{-1}$ wird damit der Minimalwert von D 21700 cm^{-1} . Wahrscheinlicher ist jedoch die Zuordnung des ${}^1\Pi_1$ -Zustandes zur Zersetzung in $\text{In}({}^2P_{1/2}) + \text{J}({}^2P_{1/2})$, d. h. $E_a = 7610 \text{ cm}^{-1}$. Denn bei TlJ zerfällt die dem ${}^1\Pi$ -Term entsprechende Kurve nach A. TERENIN¹⁾ in $\text{Tl}({}^2P_{1/2}) + \text{J}({}^2P_{1/2})$, und nach der Theorie werden tiefere Zersetzungsenergie E_a bevorzugt. Diese Zuordnung ergibt für $D \approx 23900 \text{ cm}^{-1}$. Damit wird D für InJ

¹⁾ A. TERENIN, Phys. Zeitschr. d. Sowjetunion **2**, 377, 1932.

$24000 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$ oder $3,0 \pm 0,4 \text{ Volt}$. Man kann sich noch fragen, ob beim Atomfluoreszenzversuche das Jod im metastabilen Zustande $^2P_{1/2}$ abgetrennt werden kann. Das ist nicht möglich, da die hierfür aufgewendete Energie selbst bei der untern Grenze von **D** den Betrag 53000 cm^{-1} erreicht, d. h. die wirksamste Schwingungszahl 51800 cm^{-1} übertrifft.

Bei InCl hat der $^1\Pi_1$ -Zustand ein flaches Minimum. Die Dissoziationsenergie dieses Zustandes soll nach der Gleichung $\mathbf{D}_c = \frac{\omega^2}{4 x \omega}$ roh abgeschätzt werden und ergibt sich zu $\mathbf{D}_c \approx 600 \text{ cm}^{-1}$. Damit liegt der Wert von ν_c in Gleichung (18) innerhalb der Grenzen 37500 und 38400 cm^{-1} . E_a kann im Minimum 0 und im Maximum, analog wie bei InJ, $\text{In}(^2P_{3/2}) + \text{Cl}(^2P_{1/2})$, d. h. $2200 + 900 = 3100 \text{ cm}^{-1}$ sein. Damit wird der Maximalwert von **D** 38400 cm^{-1} und der Minimalwert 34400 cm^{-1} . Erfolgt die Zuordnung wie bei TlJ und InJ zu $\text{In}(^2P_{1/2}) + \text{Cl}(^2P_{1/2})$, so wird $E_a = 900$ und $\mathbf{D} \approx 37000 \text{ cm}^{-1}$. Damit ist $\mathbf{D} = 36400 \pm 2000 \text{ cm}^{-1}$ oder $4,5 \pm 0,3 \text{ Volt}$.

Beim InBr ist der $^1\Pi_1$ -Zustand flacher als bei InCl, es wird $\nu_c \approx 34200 \text{ cm}^{-1}$ (s. Tabelle 6). E_a kann im Minimum 0, im Maximum analog wie bei InJ $\text{In}(^2P_{3/2}) + \text{Br}(^2P_{1/2})$, d. h. $2200 + 3700 = 5900 \text{ cm}^{-1}$ sein. Nach Gleichung (18) liegt **D** innerhalb der Grenzen 34000 und 28000 cm^{-1} . Erfolgt die Zuordnung entsprechend wie bei TlJ, InJ und InCl zu $\text{In}(^2P_{1/2}) + \text{Br}(^2P_{1/2})$, so wird $E_a = 3700$ und $\mathbf{D} \approx 30500 \text{ cm}^{-1}$. Damit ist $\mathbf{D} = 31000 \pm 3000 \text{ cm}^{-1}$ oder $3,2 \pm 0,4 \text{ Volt}$.

Wie man erwarten muss, steigt die Dissoziationsenergie **D** in der Reihenfolge InJ, InBr, InCl. Eine Zusammenfassung und ein Vergleich aller Resultate mit denjenigen der Halogenide des Ga und Tl erfolgt in der unmittelbar anschliessenden Arbeit.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, bestens zu danken: Herrn Prof. A. HAGENBACH für die entgegenkommende Überlassung der Institutsmittel, den Herren Privatdozenten E. C. G. STÜCKELBERG (Zürich) und G. HERZBERG (Darmstadt) für anregende und fördernde Diskussionen und dem ALUMINIUM-FONDS NEUHAUSEN für finanzielle Unterstützung bei den Entladungsversuchen.

Physikalische Anstalt, Basel.