

# Das langwellige Emissions- und Fluoreszenzspektrum ( 5700-3000 ÅE.) von natürlichem HgCl und von künstlich angereichertem HgCl<sup>37</sup>

Autor(en): **Wieland, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **14 (1941)**

Heft V-VI

PDF erstellt am: **19.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111187>

## **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.

**Das langwellige Emissions- und Fluoreszenzspektrum  
( $\lambda\lambda$  5700—3000 ÅE.) von natürlichem HgCl und von künstlich  
angereichertem HgCl<sup>37</sup>**

von **K. Wieland.**

(28. VI. 1941.)

*Inhalt:*

§ 1. Einleitung.

*Experimentelle Anordnungen:*

- § 2. Reinigung bzw. Herstellung von HgCl<sub>2</sub>.
- § 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 HgCl<sup>37</sup>.
- § 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 (HgCl<sub>2</sub>) oder -chlorür (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) 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 Untersuchung<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> K. WIELAND, Helv. Phys. Acta **2**, 46, 1929.

Klasse I (D) dem zweiatomigen Radikal HgX ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ) angehören. Dagegen wurde irrtümlicherweise vermutet, dass die Spektren der Klasse II (C) und III (B) dem dreiatomigen Molekül  $\text{HgX}_2$  zuzuordnen seien. In einer späteren Untersuchung<sup>1)</sup>, 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 Entladung<sup>2)</sup>, in Fluoreszenz<sup>3)</sup> sowie in Chemilumineszenz<sup>4)</sup>. Ansätze zu einer Schwingungsanalyse sind aber nirgends über Vermutungen hinaus gediehen.

## Experimentelle Anordnungen.

### § 2. Reinigung bzw. Herstellung von HgCl<sub>2</sub>.

*Natürliches Quecksilberchlorid.* Für die spektroskopische Untersuchung von Quecksilberchlorid wurde das mit purissime bezeichnete HgCl<sub>2</sub>-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, hoch-evakuiertes und zugeschmolzenes Quarzgefäss blieb in der Regel für eine lange Versuchsdauer gebrauchsfähig.

*Künstlich angereichertes Quecksilberchlorid.* Die Darstellung von 92%ig schwerem HgCl<sup>37</sup> erfolgte aus einer von Prof. CLUSIUS

<sup>1)</sup> K. WIELAND, Z. Phys. **76**, 801; **77**, 157, 1932.

<sup>2)</sup> A. C. JONES, Wied. Ann. **62**, 30, 1897; J. LOHMEYER, Z. wiss. Photogr. **4**, 367, 1904.

<sup>3)</sup> A. TEREININ, Z. Phys. **44**, 713, 1927.

<sup>4)</sup> 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  $\text{HCl}^{37}$ -Lösung<sup>1)</sup>, die in 4 cm<sup>3</sup> Wasser rund 20 cm<sup>3</sup>  $\text{HCl}^{37}$ -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 Quarzkölbchen 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 Hochvakuum 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  $\text{HgCl}$ , nur aus  $\text{HgCl}$ -Banden und  $\text{Hg}$ -Linien.

### § 3. Erzeugung der Spektren.

*Emission*<sup>2)</sup>. 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  $\text{HgCl}_2^{37}$ , 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  $\text{HgCl}_2$  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 Aluminiumelektroden* in Luft brannte und mittels einer Quarzlinse aus Bergkristall ins Innere des Fluoreszenzgefässes abgebildet wurde. Dieses

<sup>1)</sup> K. CLUSIUS und G. DICKEL, Z. phys. Chem. B. **44**, 397, 1939.

<sup>2)</sup> 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 HgCl<sub>2</sub>-Salz lag etwa 10 cm hinter der Ofenmitte, so dass seine Temperatur, die den Dampfdruck von HgCl<sub>2</sub> 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 HgCl<sub>2</sub>-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 sauerstofffrei ist, während der handelsübliche Bombenstickstoff, der etwa 1/2% 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 lichteicht. 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 E<sub>2</sub> 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 Ergebnisse<sup>1)</sup>.

##### § 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-

<sup>1)</sup> 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 HgCl<sup>37</sup>* bezieht.

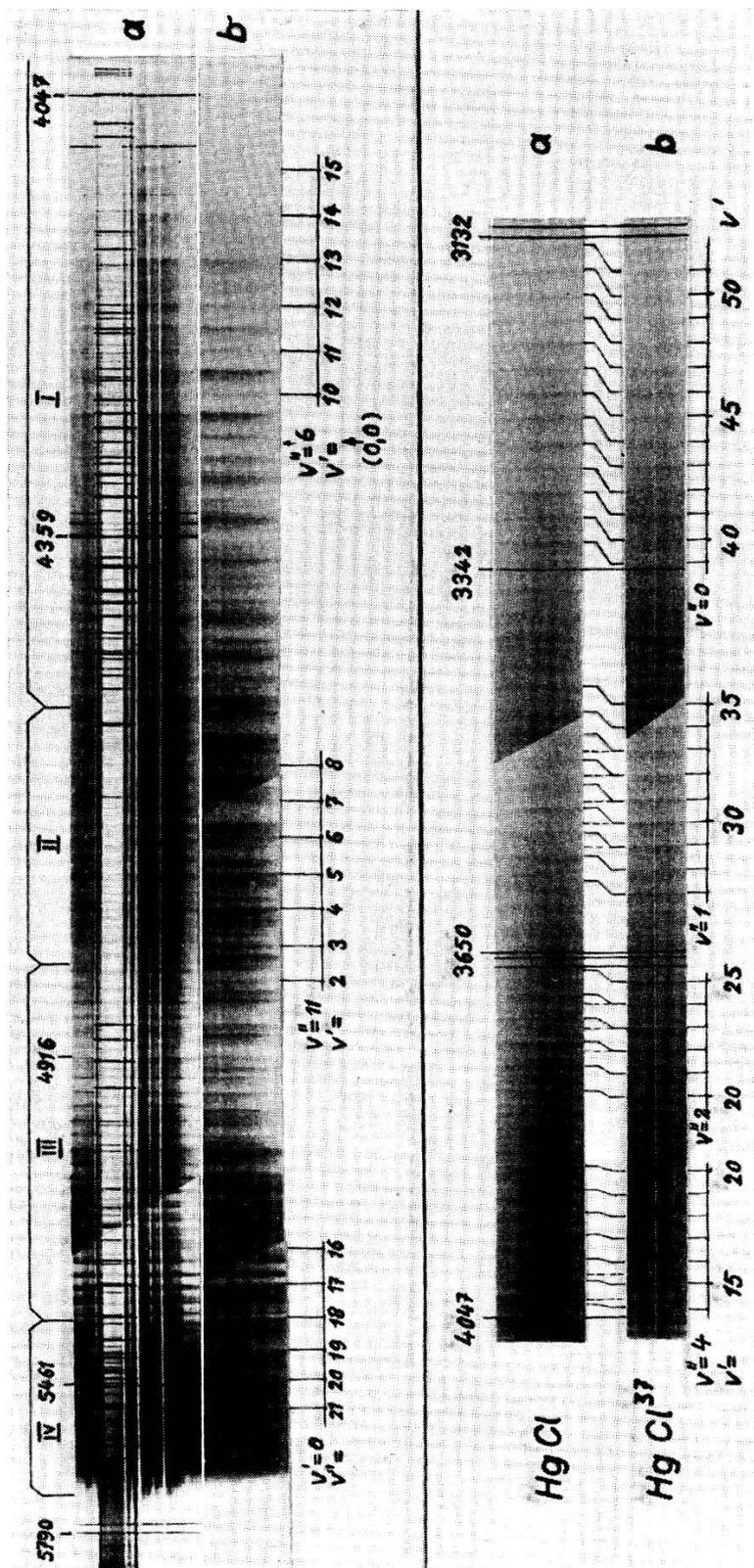


Fig. 1. Bandensystem B von HgCl.

Obere Hälfte: langwelliger Teil (Aufnahme am Fuess'schen Glasspektrographen 1:10).

a) Emissionsspektrum von natürlichem HgCl (Eisenbogenlinien in der Mitte).

b) Normales Fluoreszenzspektrum von natürlichem HgCl.

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

a) Emissionsspektrum von natürlichem HgCl.

b) Emissionsspektrum von 92% schwerem HgCl<sup>37</sup>.

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  $\text{HgCl}^{37}$ -Banden, die sich im Spektrum von natürlichem  $\text{HgCl}$  beobachten lassen (in Fig. 1a, untere Hälfte, durch gestrichelte Linien gekennzeichnet), als solche erst durch Vergleich mit dem entsprechenden Spektrum von künstlich angereichertem  $\text{HgCl}^{37}$  (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 vorgelegerte Banden lassen Isotopenkomponenten vermuten, was sich auch später an Hand des Spektrums von  $\text{HgCl}^{37}$  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!

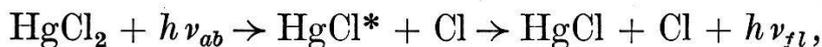
### § 6. Das normale Fluoreszenzspektrum.

TERENIN hat beobachtet<sup>1)</sup>, dass bei der Bestrahlung von dreiatomigem  $\text{HgCl}_2$ -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  $\text{HgCl}_2$ -Dampf beobachteten kontinuierlichen Absorptionsgebiet, dessen Intensitätsmaximum bei etwa 1810 ÅE liegt<sup>2)</sup>. Der Fluoreszenzprozess, der mit einer Dissoziation

<sup>1)</sup> TERENIN l. c.

<sup>2)</sup> Z. Phys. **77**, 161, 1932.

des HgCl<sub>2</sub>-Moleküls verbunden ist, muss nach folgender Reaktionsgleichung verlaufen:



wo  $\nu_{ab}$  die eingestrahlte, von HgCl<sub>2</sub> absorbierte und  $\nu_{fl}$  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. 1 b, obere Hälfte) einfacher und regelmässiger angeordnet ist als diejenige des Emissionsspektrums (Fig. 1 a, 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 Emissionsspektrum<sup>1)</sup>. 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 umfasst<sup>2)</sup>. Als Kuriosum sei erwähnt, dass auch im Fluoreszenzspektrum die Chlor-Isotopenaufspaltung (ohne Zuhilfenahme von künstlich angereichertem HgCl<sup>37</sup>) 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  $h\nu_{fl} \leq h\nu_{ab} - D_I$  bedingt, wo  $D_I$  die Zerfallsenergie für den Prozess  $\text{HgCl}_2 \rightarrow \text{HgCl} + \text{Cl}$  bedeutet. Danach kann bei Benützung einer bestimmten einge-

<sup>1)</sup> Besser als aus Fig. 1 erkennt man dies aus Fig. 2, die sich jedoch auf HgCl<sup>37</sup> bezieht. Die entsprechende Abbildung für natürliches HgCl siehe a. a. O. Fig. 1 (vgl. § 5, Anm. 1).

<sup>2)</sup> K. WIELAND, Nature **139**, 590, 1937 (vorläufige Mitteilung).

strahlten Frequenz  $\nu_{ab}$  ein maximaler Fluoreszenzfrequenzwert  $\nu_{fl}$  bzw. ein maximaler Schwingungsterm  $G'(v)$  nicht überschritten werden. Man versteht so *qualitativ*<sup>1)</sup> das Aufhören des Fluoreszenzspektrums bei 3900 ÅE ( $v'_{\max} = 18$ ). 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 50mal 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 TIBILOV<sup>2)</sup>, 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 HgCl<sub>2</sub> beschickte Fluoreszenzgefäß mit Stickstoff von einigen 100 mm Druck — der Effekt tritt schon bei etwa 30 mm N<sub>2</sub> 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 tiefsten  $G'(v)$ -Termen ausgehenden Serien, ganz besonders die von  $G'(0)$  ausgehende Serie, mit verstärkter Intensität in Erscheinung. Mit Ausnahme von 6 schmalen Banden,

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

<sup>2)</sup> 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  $\text{HgCl}^{37}$  treten jetzt sehr deutlich hervor und bestätigen die Richtigkeit der  $v', v''$ -Numerierung.

Die *Veränderung der Schwingungsstruktur* eines Fluoreszenz- oder allgemein eines Emissionsspektrums *durch Zusatz eines Fremdgases* kann auf zweierlei Arten zustande kommen: entweder infolge einer *selektiven Resonanzwirkung*<sup>1)</sup> 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, H<sub>2</sub> u. a. völlig analog wie N<sub>2</sub> 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 ELLIOTT<sup>2)</sup> 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 $\text{HgCl}^{37}$ .

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-

<sup>1)</sup> Ein schönes Beispiel für diesen Fall bildet das kürzlich von BERNARD (Ann. de Phys. **13**, 5, 1940) eingehend studierte Emissionsspektrum von N<sub>2</sub> bei Zusatz von Argon, wo infolge einer Resonanzwirkung von Termen des Argonatoms mit solchen des N<sub>2</sub>-Moleküls bestimmte  $v'$ -Terme bevorzugt angeregt werden.

<sup>2)</sup> A. ELLIOTT, Proc. Roy. Soc. **174**, 273, 1940.

lyse äusserst wertvoll, die von Prof. CLUSIUS stammende Probe von 92%ig schwerem  $\text{HCl}^{37}$  zur Verfügung zu haben<sup>1)</sup>. Das Spektrum des aus dieser  $\text{HCl}^{37}$ -Lösung dargestellten Quecksilberchlorids lässt bis auf 2 oder 3 sehr schwache Banden, die den stärksten Banden des Spektrums von  $\text{HgCl}^{35}$  entsprechen, *nur noch die Banden der schweren Komponente  $\text{HgCl}^{37}$  erkennen*. Dies macht sich vor allem in dem durch Fremdgaszusatz vereinfachten Fluoreszenzspektrum vorteilhaft bemerkbar (Fig. 2a). Zwischen den

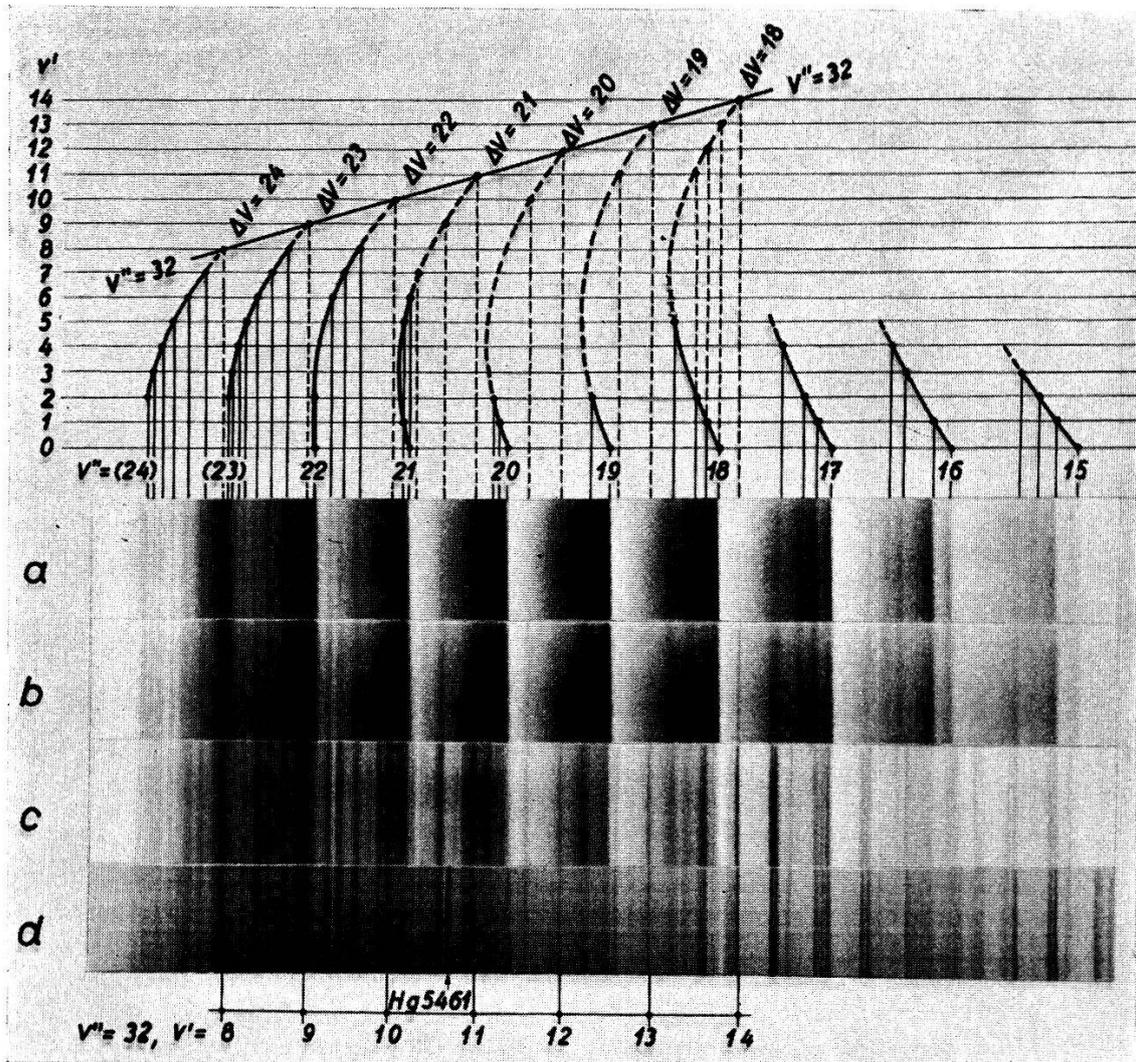


Fig. 2. Langwelliges Ende (Zone IV) des Spektrums von  $\text{HgCl}^{37}$  (Aufnahme am Halle'schen Glasspektrographen).

- a) Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von 400 mm  $\text{N}_2$ .
- b) Fluoreszenzspektrum bei Zusatz von 30 mm  $\text{N}_2$ .
- c) Normales Fluoreszenzspektrum (ohne Gaszusatz).
- d) Emissionsspektrum.

<sup>1)</sup> 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  $\text{HCl}^{37}$ -Probe überlassen, womit bereits wertvolle Versuche durchgeführt werden konnten.

starken Kanten der langwelligsten, von  $G'(0)$  ausgehenden Serie, wo gerade die  $\text{HgCl}^{35}$ -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 *Diagonalgruppen* ( $\Delta v = v'' - v' = \text{konstant}$ ) zusammenfassen, welche *unter Bildung einer Umkehrstelle (Kantenkante)* in sich selbst zurücklaufen. In analoger Weise lassen sich jetzt nachträglich auch für  $\text{HgCl}^{35}$  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  $\text{N}_2$  und seither auch in mehreren andern Spektren beobachtet worden<sup>1)</sup>. 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 abgeschattiert 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 Bandenkanten sind in Tabelle 1 zusammengestellt, und zwar sowohl für natürliches HgCl, bei welchem die Isotopenkomponenten  $\text{HgCl}^{35}$  und  $\text{HgCl}^{37}$  im Mengenverhältnis 3:1 vorhanden sind, als auch für das 92%ig angereicherte  $\text{HgCl}^{37}$ , bei welchem praktisch nur noch die  $\text{HgCl}^{37}$ -Komponente in Erscheinung tritt. Entsprechend

<sup>1)</sup> Siehe z. B. die Monographie von G. HERZBERG, Molekülspektren und Molekülstruktur I. Zweiatomige Moleküle. 1939, pag. 120.

Tabelle 1.

Wellenzahlen in  $\text{cm}^{-1}$  aller rotabschattierten Bandkanten von System B.  
Legende:

1. Kolonne ( $v'$ ,  $v''$ ): Vibrationsquantenzahlen des oberen bzw. unteren Elektronentermes.
2. Kolonne ( $\nu$ ): beobachtete Kantenwerte im Spektrum von natürlichem  $\text{HgCl}$ . Die mit \* gekennzeichneten Zahlenwerte gehören zu  $\text{HgCl}^{37}$ , alle übrigen zu  $\text{HgCl}^{35}$ .
7. Kolonne ( $*\nu$ ): beobachtete Kantenwerte im Spektrum von 92%ig angereichertem  $\text{HgCl}^{37}$ . Bis auf 3 Werte, die auch  $\text{HgCl}^{35}$  zugeschrieben werden können, gehören sämtliche Zahlenwerte zu  $\text{HgCl}^{37}$ .
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  $\text{N}_2$ .
11. und 12. Kolonne ( $*\nu - \nu$ ): beobachtete und berechnete Chlor-Isotopenaufspaltung.

$v', v''$	natürliches $\text{HgCl} (\text{HgCl}^{35})$				Spektr.	92% angereichertes $\text{HgCl}^{37}$				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	beob. -ber.	Bemerkung		$*\nu$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	Int.	beob. -ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
68, 3					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					I	32670	0 us	- 1			- 180
63, 3					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						- 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		- 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) oder (52,0)	I	31859	1	- 4	oder (56,2)	- 176	- 172
53, 1	31887	1	- 4	oder (55,2) oder (51,0)	I	31717	1	- 5	oder (51,0)	- 170	- 169
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		I	31150	1 us	+ 5	oder (49,1)	- 156	- 161
46, 0	31159	1	+ 2		I	30999	1	0		- 160	- 159
45, 0	31006	1	- 2		I	30852	1 us	0		- 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		- 150	- 150
48, 3					I	30449	0 uss	- 3			- 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					I	30177	0 uss	- 2			- 138
44, 2					I	30141	0 us	- 1			- 140

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
40, 0	30249	1	0		I	30107	1	0		- 142	- 142
	30205	0 us			I						
43, 2					I	29993	0 us	- 1			- 137
39, 0	30095	1	0		I	29954	1	- 2		- 141	- 139
46, 4					I	29883	0 us	- 5			- 133
					I	29855	0 uss				
42, 1	29978	0 us	- 2		I						- 141
38, 0	29942	1	+ 2		I	29804	1	+ 1		- 138	- 136
41, 1	29831	0	+ 4		I						- 138
47, 5					I	29766	0 uss	+ 2			- 130
41, 2					I	29697	0	+ 2			- 132
	29792	0			I						
37, 0	29782	1	- 2		I	29655	1	+ 4		- 127	- 133
40, 2	29673	1	- 1		I	29548	1	+ 3		- 125	- 129
38, 1	29651	1	0		I						- 130
36, 0	29625	1	- 2		I	29499	1	+ 2		- 126	- 131
43, 4					I	29451	0	+ 6			- 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	29467	1 us	- 3		I	29342	1	- 1		- 125	- 127
44, 5	29441	0 us	- 4		I						- 122
42, 4	29422	0	+ 4		I	29288	0 us	- 8		- 134	- 122
38, 2	29362	0 us	- 3		I						- 123
36, 1	29340	1 us	+ 2		I	29213	1 us	- 1		- 127	- 124
34, 0	29314	1	+ 2		I	29185	1	- 2		- 129	- 124
41, 4					I	29143	0	- 3			- 119
39, 3					I	29113	0	- 4			- 120
35, 1	29181	1 us	0		I	29061	2	+ 1		- 120	- 121
33, 0	29154	0 us	+ 1		I						- 121
38, 3	29087	1 us	+ 5		I	28961	1 us	- 4		- 126	- 117
36, 2	29051	0	- 1		I	28930	0 us	- 5		- 121	- 117
34, 1	29022	1	0		I	28906	2	+ 1		- 116	- 118
32, 0	28995	1 us	+ 2		I	28880	2 us	+ 5		- 115	- 118
(38, 3)	*28960	0 us	- 5		I						
(34, 1)	*28903	0 us	- 2		I						
37, 3					I	28813	0	+ 1			- 114
33, 1	28859	2	- 4		I	28751	2	+ 4		- 108	- 115
31, 0	28829	1	- 3		I	28723	2 us	+ 6		- 106	- 115
38, 4	28799	1 us	- 4		I	28691	0 us	- 1		- 108	- 111
36, 3	28767	1	- 2		I	28661	1 us	+ 3		- 106	- 111
(33, 1)	*28746	0	- 1		I						
(31, 0)	*28717	1 us	0		I						
32, 1	28703	2	- 1		I	28595	2	+ 3		- 108	- 112
30, 0	28673	1 us	+ 2		I	28566	2 uss	+ 7		- 107	- 112
37, 4	28650	1 us	+ 3		I						- 108
35, 3	28615	1	+ 3		I	28506	1	+ 2		- 109	- 108
(32, 1)	*28592	0	0		I						
33, 2					I	28466	0 us	- 3			- 108
31, 1	28542	2	- 1		I	28434	2	- 1		- 108	- 108
29, 0	28503	2 us	- 1		I	(28403	2 uss	+ 8)		-(100)	- 109
34, 3	28458	1	+ 4		I	28353	1 us	+ 4		- 105	- 105
(31, 1)	*28437	1 us	+ 2		I						
32, 2	(28408	0 us	- 10)		I	28307	1	- 5		- 101	- 105
30, 1	28381	2	- 1		I	28278	2	+ 2		- 103	- 105
					I	28247	1 us				
28, 0	28347	2 us	+ 6								- 105
	28316	1		Linie ?	I						
33, 3	28291	1	- 4		I	28199	2 us	+ 6		- 92	- 102

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	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		I	28116	2	+ 3		- 100	- 102
27, 0	28180	2 us	+ 3		I						- 102
34, 4					I	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			I	27902	1 uss				
	27938	1 us			I						
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		- 100	- 93
25, 0					I	27750	1 uss	0			- 96
(29, 2)	*27835	2 us	+ 2		I						
28, 2	27768	2	+ 2		I	27676	2	+ 3		- 92	- 92
26, 1	27720	2	- 3		I	27633	2	+ 3		- 87	- 92
	27706	1			I						
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					I	27445	1 us	- 3			- 86
23, 0	27515	2 us	+ 4	oder (27,2)*	I						- 89
26, 2	27437	2	0		I						- 86
27, 3					I	27234	1 us	- 2			- 83
25, 2	27273	2	+ 2		I	27189	2	+ 1		- 84	- 83
	27253	1 us			I						
23, 1	27226	2 us	+ 4		I	27132	1 uss	- 7		- 94	- 82
21, 0					I	27083	1	- 7			- 82
26, 3	27157	2	+ 3		I	27075	1	0		- 82	- 80
24, 2	27101	2	- 3		I	27024	2	0		- 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	+ 1			- 76
24, 3	26824	2	+ 3		I	26754	1	+ 6		- 70	- 73
22, 2	26766	2	- 1		I	26696	2	+ 2	oder (27,5)	- 70	- 73
					I	26652	1 uss				
20, 1	26712	1 us	0		I						- 72
23, 3	26651	2	- 2		I	26583	1	- 1		- 68	- 70
26, 5					I	26532	2	0			- 67
21, 2	26598	2	+ 1		I						- 69
					I	26488	1 uss				
19, 1	26538	1 us	- 2		I						- 69
22, 3	26482	2	- 2	oder (0,17)	I	26419	2	+ 1		- 63	- 66
25, 5					I	26371	2	+ 1			- 64
20, 2	26424	2	- 2		I	26359	2	- 1		- 65	- 66
	26383	1 us			I						
23, 4					I	26318	1 us	+ 7			- 63
18, 1	26364	1 us	- 3		I						- 65
21, 3	26314	2	0		I	26250	2	- 1		- 64	- 63
24, 5	26265	2	- 2		I	26204	1 uss	- 2		- 61	- 61
					I	26174	1 uss				
19, 2	26253	2	- 1		I						- 62
	26224	2		Linie?	I						

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
22, 4					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		- 50	- 58
21, 4	26032	2	- 3		I	25978	2	- 1		- 54	- 56
24, 6					I	25945	1	+ 5			- 55
19, 3	25969	3	- 2		I	25917	2	+ 1		- 52	- 56
22, 5	25926	2	- 4		I	25869	1	- 7		- 57	- 54
17, 2	25911	2	+ 4		I						- 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		I II	25748	3	+ 2		- 49	- 52
(18, 3)	*25742	1 us	- 4		I						
21, 5					I	25710	1	+ 1			- 50
19, 4	25691	3	- 1		I	25640	3	- 3		- 51	- 49
22, 6					I	25610	2 us	0			- 48
17, 3	25628	2	+ 4		I II	25579	2	+ 3		- 49	- 48
(22, 6)	*25604	1	- 6		I						
20, 5					I	25549	1 us	+ 7			- 47
23, 7					I	25519	0 us	+ 6			- 46
18, 4	25517	3	- 2		I II	25473	3	0		- 44	- 46
	25484	1 us	(- 3)	13,1)?	I						
16, 3	25452	2 us	+ 3		I II	25406	2	+ 2		- 46	- 45
19, 5	25416	1 us	0		I	25375	1 us	+ 2		- 41	- 43
22, 7					I	25349	1 us	+ 2			- 43
17, 4	25343	3	- 2		I II	25304	2	+ 1		- 39	- 42
					I	25242	1 us				
18, 5	25242	3	- 1		I II	25203	2	- 1		- 39	- 40
21, 7					I	25184	3	+ 3			- 39
16, 4	25168	3	- 2		I II	25130	2	- 2		- 38	- 39
	25115	2 us									
17, 5	25069	3	0		I II	25033	3	0		- 36	- 36
20, 7	25048	3 us	- 2		I	25008	3 us	- 5		- 40	- 36
(17, 5)	*25032	2	- 1		I II						
15, 4	24994	3	0		I II	24963	2	+ 4		- 31	- 35
(15, 4)	*24958	2	- 1		I II						
21, 8					I	24921	1 us	- 1			+ 34
16, 5	24894	3	0		I II	24863	3	+ 1		- 31	- 33
(16, 5)	*24866	3	+ 4		I II						
19, 7					I	24846	3 us	+ 1			- 32
					I	(24824)	2 uss)				
14, 4	24819	3	+ 2		I II						- 31
	24775	2 us			I						
17, 6					I	24764	2 us	- 3			- 30
15, 5	24716	2	- 2		I II	24687	2 us	- 3		- 29	- 29
18, 7					I	24669	2 us	- 7			- 28
16, 6	24623	2 us	0		I 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)	I II	24421	3	- 3		- 22	- 23
13, 5	24362	3	- 1		I II	24341	2	- 2		- 21	- 21
14, 6	24268	4	- 2	oder (17,8)	I II	24249	4	- 2		- 19	- 19
					I	(24204)	1)				
12, 5	24185	3	0		I II	24167	2 us	0		- 18	- 17
15, 7	24182	(3)	+ 3		I II						- 17
13, 6	24093	4	+ 1		I II	24077	4	0		- 16	- 15
16, 8	24090	(4)	+ 1		I II						- 16

\*

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
14, 7	24005	3	+3	oder (17,9)	I II	23987	3	-1		-18	-14
15, 8	23916	2	+1		I II						-12
12, 6	23911	3	-2		I II	23901	3	0		-10	-11
16, 9	23829	2	-2		I II	(23816)	1)	-5		-13	-10
13, 7	23823	4	-1	oder (10,5)	I II	23813	4	-1		-10	-10
11, 6	23732	3	-1		I II	23726	3	+1		-6	-8
18, 11	(23669)	1 us	-3		I II						-8
15, 9	(23652)	2 us	-3		I II	23647	2	-2		-5	-7
12, 7	23646	4	+1		I	23640	4	+1		-6	-6
10, 6	23551	3 us	-1		I II	23549	3	+1		-2	-4
17, 11	(23497)	1	-1		I II	(23492)	1)	-2		-5	-4
14, 9	23478	2 us	0	oder (8,5)	I II						-3
11, 7	23464	4	-1		I II	23465	4	+2		+1	-2
						(Max. 61)					
15, 10					I II	23400		+3			-2
						(Max. 96)					
12, 8	23381	3 us	0		I II	23380	3	0		-1	0
16, 11	23323	1	0		I II	23330	2	+7		+7	-1
13, 9					I II	23300	1	-1			+1
10, 7	23285	4	+1		I IIIII	23285	4	-1		0	+2
14, 10	23221	3	-1		I II	23224	3	0		+3	+2
11, 8	23202	4	+1		I II	23204	4	0		+2	+4
9, 7	23104	3	+2		I IIIII	23111	3 us	+3		+7	+6
16, 12	23076	2 us	0		I II	23079	2 us	-1		+3	+4
13, 10	23044	3	0		I II	23049	3	-1		+5	+6
10, 8	23020	4	0		I IIIII	23028	4	+1		+8	+8
11, 9					I II	22950	1 us	0			+9
8, 7	22920	2 us	+1		I IIIII	22931	2 us	+2		+11	+10
15, 12	22900	3	0		I II	22910	3 us	+3		+10	+8
(von hier an wird das Emissionsspektrum (I) nicht mehr zur Ausmessung benützt)											
12, 10	(22862)	1 us	-3		II	22875	1 us	0		+13	+10
9, 8	22838	4	0		II III	22850	4	+1		+12	+11
						(Max. 45)					
13, 11					II	22803	1 us	0			+11
(10, 9)	*(22776)	2	(+3)		II						
10, 9					II	22774	3	+1			+13
7, 7	22735	1 us	0		II III						+14
14, 12	22726	2	+3		II	22735	2 us	+1		+9	+12
8, 8	22655	3	0	oder (15,13)	II III	22671	3	+1		+16	+16
12, 11	22613	2	0		II	22627	2	-1		+14	+15
					II	(22604	1 uss)				
(9, 9)	*22595	3	0		(II III)						
9, 9	22578	5	0		II III	22595	5	0		+17	+17
13, 12	(22547)	1	+2		II						+15
7, 8	22473	4	+2		II III	22493	3	+3		+20	+20
11, 11	22434	3	+1		(II III)	22453	2 us	+1		+19	+19
15, 14					II	22435	2	+1			+16
(8, 9)	*22418	3	+2		II III						
8, 9	22397	5	+2		II III	22417	5	+1		+20	+21
12, 12					II	(22377)	1 us	-8			+19
9, 10					II	22345	2 us	+1			+22
13, 13	22302	2	0		II	22322	3	+1		+20	+20
6, 8	22287	4	+1		II III						+24
10, 11	22251	2	-1		II III						+23
(7, 9)	*22236	3	0		II III						
7, 9	22211	5	0		II III	22236	5	0		+25	+25

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
11, 12 4, 7	22188	3	+ 2		II III II II	22209 (Max.02) 22184	3 (4) 2 uss	0 - 2)		+ 21 + 27	+ 23 + 27
8, 10	22140	3	+ 1		II III	22166	4	+ 1		+ 26	+ 26
12, 13	22126	3	+ 3		II						+ 24
5, 8	22101	2	+ 3		III						+ 28
(6, 9)	*22055	2	0		II III						
6, 9	22028	5	+ 2		II III	22055	5	0		+ 27	+ 29
10, 12					II (III)	22031	4	- 1			+ 27
					II	22006	2 us				
(7, 10)	*21988	3	+ 3		III						
7, 10	21956	5	+ 1		II III	21987	4	+ 2		+ 31	+ 30
4, 8	21916	3	+ 3		II III	21943	3 uss	- 2		+ 27	+ 32
8, 11					II	21919	2 us	+ 1			+ 31
12, 14	(21893)	2 us	- 1		II	21913	3	+ 1		+ 30	+ 29
5, 9	21840	4	0		II III						+ 33
9, 12	21822	4	- 1		II (III)	21854	3 us	0		+ 32	+ 31
(6, 10)	*21804	3	0		II III						
6, 10	21770	5	0		II III	21805	5	+ 1		+ 35	+ 34
10, 13					II	21791	2 us	- 2			+ 32
(7, 11)	*21738	2	0		II III						
7, 11	21702	4	- 1		II III	21738	4	0		+ 36	+ 35
4, 9	21653	3	0		III						+ 38
(5, 10)	*21623	3	+ 1		III						
5, 10	21583	5	- 1		II III	21625	5	+ 3		+ 42	+ 38
(6, 11)	*21557	2	0		II III						
6, 11	21519	4	+ 1		II III	21558	4	+ 1		+ 39	+ 39
3, 9	21467	2	+ 2		II III	21503	3	- 4		+ 36	+ 42
4, 10	21397	5	0		II III	21439	4	0		+ 42	+ 43
5, 11	21332	6	0		II III	21376	6	+ 1		+ 44	+ 43
10, 15	21290	3	+ 1		II	21329	3	+ 1		+ 39	+ 40
6, 12					II	21314	4	0			+ 43
3, 10	21211	5	+ 2		II III						+ 47
					II	21237	2 us	(+ 3)	(12,7)?		
(4, 11)	*21194	4	+ 2		II						
4, 11	21147	6	+ 2		II III	21193	6	+ 1		+ 46	+ 47
5, 12	21086	5	+ 1		II III	21133	5	+ 1		+ 47	+ 48
2, 10	21021	4	+ 1		II III						+ 51
7, 14	20975	2	+ 1		II	(21023)	2 us)	+ 1		+ 48	+ 48
3, 11	20959	5	+ 2		II III	21009	4	0		+ 50	+ 52
4, 12	20898	6	0		II III	20951	6	+ 1		+ 53	+ 52
9, 16					II	(20928)	2 us)	+ 3			+ 47
5, 13					II III	20898	3	+ 4			+ 52
1, 10	20830	4 us	0		II III						+ 56
6, 14	20791	2	+ 2		II	20843	2	+ 2		+ 52	+ 52
2, 11	20768	4	0		II III	20825	3	+ 1		+ 57	+ 56
3, 12	20710	6	0		II III	20765	5	- 1		+ 55	+ 56
4, 13	20656	5	+ 1		II III	20714	5	+ 3		+ 58	+ 56
9, 17					II	20707	(6)	+ 4			+ 50
5, 14					II III	20662	2	+ 3			+ 56
(6, 15)	*20613	2	+ 2		II						
(2, 12)	*20582	4	+ 1		II						
6, 15	20555	3	0		II (III)	20613	4	+ 2		+ 58	+ 56
(3, 13)	*20526	3	- 1		II						
2, 12	20521	6	0		III	20580	6	- 1		+ 59	+ 61
3, 13	20468	5	+ 1		II III	20527	5	0		+ 59	+ 61
5, 15					II	20431	3	+ 2			+ 60
(2, 13)	*20345	4	+ 3		II III						

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
1, 12	20330	3	- 1		III						+ 65
2, 13	20278	6	0		II III	20343	6	+ 1		+ 65	+ 65
					II III	20311	2 us	(+ 3)	(8,18)?		
3, 14	20229	5	+ 1		II III	20290	5	- 3		+ 61	+ 65
(von hier an wird nur noch das Fluoreszenzspektrum mit Zusatz von 400 mm N <sub>2</sub> (III) zur Ausmessung benützt)											
0, 12	20140	3	0		III	20207	3	- 2		+ 67	+ 69
5, 16					III	20201	(3)	- 2			+ 64
(2, 14)	*20109	3	+ 1		III						
1, 13	20088	4	0		III	20161	3	+ 4		+ 73	+ 69
2, 14	20040	6	+ 1		III	20108	5	0		+ 68	+ 69
3, 15					III	20062	5	0			+ 69
4, 16					III	20017	3 us	+ 4	Al.?		+ 68
(1, 14)	*19924	3	+ 1		III						
0, 13	19895	2 us	- 2		III						+ 74
(2, 15)	*19880	4	+ 2		III						
1, 14	19850	5	+ 1		III	19926	4	+ 3		+ 76	+ 73
2, 15	19805	6	0		III	19878	6	0		+ 73	+ 73
3, 16					III	19835	5	- 2			+ 72
(0, 14)	*19737	3	+ 1		III						
4, 17					III	19799	6	0			+ 71
5, 18					III	19763	2	- 3			+ 70
(1, 15)	*19691	4	- 1		III						
0, 14	19658	4	0		III	19736	4	0		+ 78	+ 78
1, 15	19612	6	- 3		III	19693	6	+ 1		+ 81	+ 77
2, 16	19579	5	+ 3		III	19653	6	+ 1		+ 74	+ 77
4, 18					III	19583	3 us	0			+ 74
(0, 15)	*19506	3	0		III						
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	19384	7	- 2		III	19467	7	0		+ 83	+ 81
2, 17					III	19433	2 us	+ 3			+ 79
3, 18	19321	4	0		III	19402	4	+ 3		+ 81	+ 79
(0, 16)	*19276	3	- 4		III						
(1, 17)	*19244	4	- 1		III						
0, 16	19194	6	- 1		III	19278	6	- 2		+ 84	+ 85
1, 17	19160	7	- 2		III	19244	7	- 1		+ 84	+ 84
3, 19					III	19190	3	+ 3			+ 82
4, 20					III	19168	2 us	+ 4			+ 80
(0, 17)	*19058	4	0		III						
(1, 18)	*19030	3	+ 1		III						
0, 17	18969	7	- 1		III	19057	7	- 1		+ 88	+ 88
1, 18	18941	6	- 1		III	19030	7	+ 1		+ 89	+ 87
2, 19	18917	6	0		III	19004	5 us	+ 1		+ 87	+ 86
4, 21					III	18963	3 us	+ 1			+ 82
(0, 18)	*18841	5	- 1		III						
(2, 20)	*18794	3	- 2		III						
					III	18844					
0, 18	18749	8	- 2		III	Max. 40	8	- 2		+ 91	+ 92
1, 19					III	18822	3 us	+ 5			+ 90
2, 20	18708		+ 1		III	18796	6	0		+ 88	+ 88
5, 23					III	18757	5	+ 1			+ 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

Tabelle 1. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$		
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. - ber.	Bemerkung.	beob.	ber.	
3, 22	18496	5 us	+ 3		III						+ 88	
(0, 20)	*18425	6	+ 1		III	18538	2 uss		(0,19) <sup>35</sup>			
0, 20	18326	9	0		III	18423	9	- 1		+ 97	+ 97	
1, 21					III	18408	6 us	0			+ 95	
2, 22					III	18395	5 us	- 2			+ 93	
(0, 21)	*18222	10	+ 1		III							
8, 29	18190	2 us	+ 2		III						+ 72	
0, 21	18120	10	- 2		III	18222	9	+ 1		+ 102	+ 99	
1, 22					III	18213	8 us	+ 2	zugl. (5,26)		+ 97	
8, 30					III	18121	5 us	+ 15	zugl. (0,21) <sup>35</sup>		+ 71	
(0, 22)	*18024	7	0		III							
7, 29					III	18086	3 us	+ 6			+ 76	
6, 28					III	18060	4 us	+ 2			+ 81	
4, 26					III	18029	4 us	+ 1			+ 89	
3, 25	17928	10	- 1	Kanten- kante bei 17920 cm <sup>-1</sup>	III	(18023)		(+ 2)	Kanten- kante bei 18018 cm <sup>-1</sup>	(+ 95)	+ 92	
2, 24					III	-						
1, 23					III	-						
0, 22					III	18023	10	- 1				+ 101
(6, 29)	*17905	5 us	+ 6		III							
8, 31					III	17967	5	+ 8				+ 70
(5, 28)	*17881	5 us	+ 5		III							
(4, 27)	*17859	5	+ 1		III							
7, 30					III	17931	6	+ 4		zugl. (3,25) <sup>35</sup>		+ 75
(2, 25)	*17840	5	+ 3		III							
6, 29	17821	5	+ 2	III	17903	5	+ 4		+ 82	+ 80		
5, 28	17792	4	+ 1	III	17878	5	+ 2		+ 86	+ 85		
4, 27	17769	4	0	III	17858	5	0		+ 89	+ 89		
3, 26	17751	4	- 1	III	17845	5	0		+ 94	+ 93		
2, 25	17739	6	- 1	III	17838	8	+ 1		+ 99	+ 97		
7, 31				III	17787	4 us	+ 8			+ 35		
6, 30				III	17751	4 us	+ 5			+ 79		
5, 29				III	17719	5	+ 2			+ 84		
4, 28				III	17695	5	+ 1			+ 89		
3, 27				III	17675	5	0			+ 93		
2, 26				III	17661	6	0			+ 97		
4, 29				III	17534	1	0			+ 89		
3, 28				III	17520	1 us	+ 10			+ 93		
2, 27				III	17492	1 us	+ 2			+ 98		
1, 26				III	17475	1 us	0			+ 102		

Anhang.

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

14, 32					I II	18881 bis 79	9	+ 4	linienartig		
13, 31	18790 bis 86	9	- 4	linienartig	I II	18844	3	- 1	zugl. 0,18	+ 54	+ 51
0, 18	18747	3 us	- 4		I II	18844	3	+ 2	zugl. 13,31	+ 97	+ 91
12, 30					I II	18819	7	+ 2	zugl. 1,19		
11, 29	18729	7	- 5	(zugl. 1,19)	I II	18796	4	+ 2	zugl. 2,20	+ 67	+ 60
10, 28	18708	6	- 4	zugl. *(13,32)	I II						

## Anhang. (Fortsetzung)

$\nu', \nu''$	natürliches HgCl(HgCl <sup>35</sup> )				Spektr.	92% angereichertes HgCl <sup>37</sup>				$*\nu - \nu$	
	$\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. -ber.	Bemerkung.		$*\nu$ (cm <sup>-1</sup> )	Int.	beob. -ber.	Bemerkung.	beob.	ber.
9, 27					I II	18766	5	+ 3	zugl. 4,22		
7, 25	18674	6	- 1	zugl. 5,23	I II						
13, 32					I II	18709	7	+ 6	linienartig		
(0, 19)	*18629	3 us			I II	bis 06					
12, 31	18613	4	- 2		I II	18670	2 us	+ 1		+ 57	+ 54
11, 30					I II	18641	5	+ 1			
0, 19	18535	5	- 1	zugl. *(12,32)	I II	18628	5 us	- 3		+ 93	+ 95
8, 27	18513	5	+ 2	(zugl. 1,20)	I II	18588	4 us	+ 4		+ 75	+ 73
12, 32					I II	18535	6	+ 7	linienartig		
11, 31	18434	8	- 1	linienartig	I II	bis 31					
10, 30	bis 30										
10, 30					I II	18469	4 uss	+ 6			
9, 29	18370	4	- 1		I II	18435	5	- 4		+ 65	+ 68
(11,32)	*18360	5			I II						
6, 26					I II	(18394	3 uss	+ 1	zugl. 2,22)		
11, 32					I II	18360	8	+ 8	linienartig		
10, 31	18254	8	0	linienartig	I II	bis 56					
10, 31	bis 51										
(7, 28)	*18239	3			I II						
9, 30						18295	7	+ 10			
8, 29	18189	8	+ 1		I II						
7, 28					I II	18238	5	- 1			
5, 26	18130	5	+ 3		I II						
4, 25	18118	7	+ 1	zugl. HgCl <sup>37</sup> -Kante	I II						
10, 32					I II	18184	6	+ 9	linienartig		
10, 32	bis 80										
(7, 29)	*18084	4			I II						
9, 31	18075	6	+ 3	linienartig	I II						
9, 31	bis 72										
(8, 30)					I II	18118			} linienartige Kante verdeckt (8,30)		
						bis 13		(+ 7)			
7, 29	18007	7	+ 3	zugl. *(9,32)	I II	18086	5 us	+ 6		+ 79	+ 76
6, 28					I II	18059	5	+ 1			
9, 32					I II	18007	8	+ 10	linienartig		
9, 32						bis 03					
8, 31	17891	7	+ 2	linienartig	I II	17968	5	+ 9		+ 77	+ 70
8, 31	bis 87										
7, 30	17854	4	+ 3		I II	17930		+ 3	linienartig	+ 76	+ 76
(8, 32)	*17830	3			I II						
6, 29	17815	4 us	- 4		I II						
5, 28	17789	3 us	- 3		I II						
8, 32					I II	17830	7	+ 12	linienartig		
8, 32						bis 26					
7, 31	17709	5	+ 4	linienartig	I II	17784	4	+ 5		+ 75	+ 74
7, 31	bis 05										
(6, 30)					I II	17760	4		verdeckt (6,30)?		
5, 29	17638	4	+ 5		I II	17720	2 us	+ 3	linienartig	+ 82	+ 84
4, 28					I II	17695	2 us	+ 1			
3, 27	17583	3	+ 2		I II	17675	2 uss	+ 1		+ 92	+ 93

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  $\text{cm}^{-1}$  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  $\pm 0,5$  und  $\pm 2 \text{ cm}^{-1}$ . Nur am kurzwelligen Ende des Emissionsspektrums, wo die Banden teilweise sehr unscharf aussehen (s. 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  $\text{HgCl}^{35}$ -Werte möglichst gut wiedergegeben werden. Mit Benützung des Isotopenfaktors  $\rho = 0,9767$  berechnet sich dann unmittelbar die Formel für  $\text{HgCl}^{37}$ . Bei *ganzzahliger Quantennummerie-*

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

$$\begin{aligned}
 \text{HgCl}^{35} & \left\{ \begin{aligned} v_{v',v''} &= 23371,0 + 191,5 v' - 0,5 v'^2 \\ (v' \leq 30) & \quad - 291,0 v'' + 1,625 v''^2 + 0,0150 v''^3 \\ & \quad + 0,000033 v''^4 \\ v_{v'} &= 23371,0 + 185,8 v' - 0,40 v'^2 + 86,0 \\ (v' \geq 30) & \end{aligned} \right. \\
 \text{HgCl}^{37} & \left\{ \begin{aligned} v_{v',v''} &= 23372,2 + 187,05 v' - 0,477 v'^2 \\ (v' \leq 30) & \quad - 284,26 v'' + 1,5497 v''^2 + \\ & \quad + 0,01397 v''^3 + 0,000030 v''^4 \\ v_{v'} &= 23372,2 + 181,48 v' - 0,3816 v'^2 + 86,0 \\ (v' \geq 30) & \end{aligned} \right.
 \end{aligned}$$

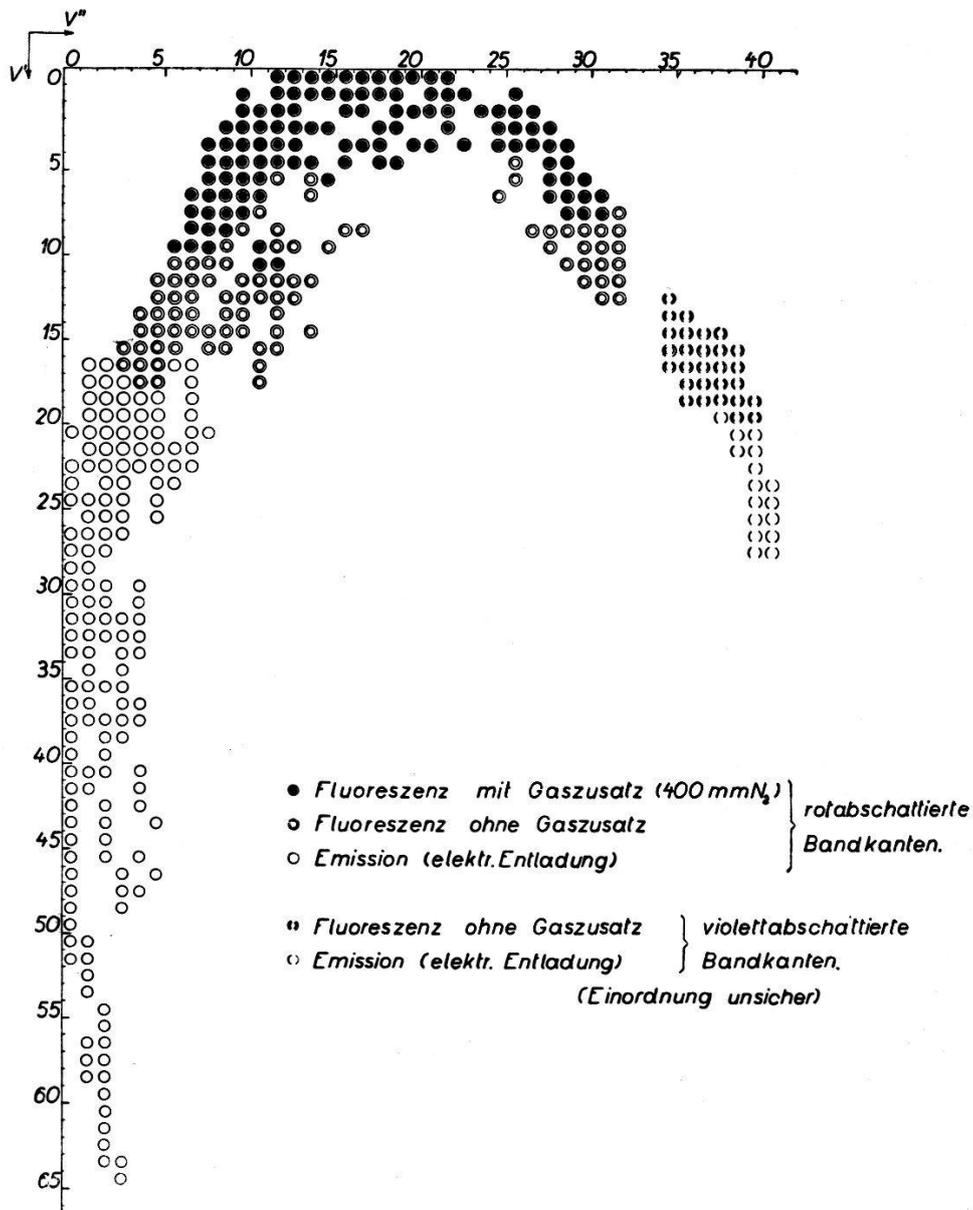


Fig. 3.  
Kantenschema.

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

	$\nu_e$	$\omega_e'$	$x_e' \omega_e'$	$\omega_e''$	$x_e'' \omega_e''$	$y_e'' \omega_e''$	$z_e'' \cdot \omega_e''$
HgCl <sup>35</sup> :	23421	192,0	0,50	292,61	1,6025	0,01493	0,000033
HgCl <sup>37</sup> :	23421	187,53	0,477	285,80	1,529	0,01391	0,000030

Die Tatsache, dass sich Schwingungsquanten, in unserem Fall diejenigen 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 Erscheinung<sup>1)</sup>. 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

<sup>1)</sup> Es seien hier nur folgende Beispiele angeführt: O<sub>2</sub>: R. T. BIRGE, Trans. Farad. Soc. **25**, 707, 1929. Cl<sub>2</sub>: A. ELLIOTT, Proc. Roy. Soc. **127**, 638, [1930. JCl: O. DARBYSHIRE, Phys. Rev. **40**, 366, 1932. As<sub>2</sub>: 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  $\nu'$ -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

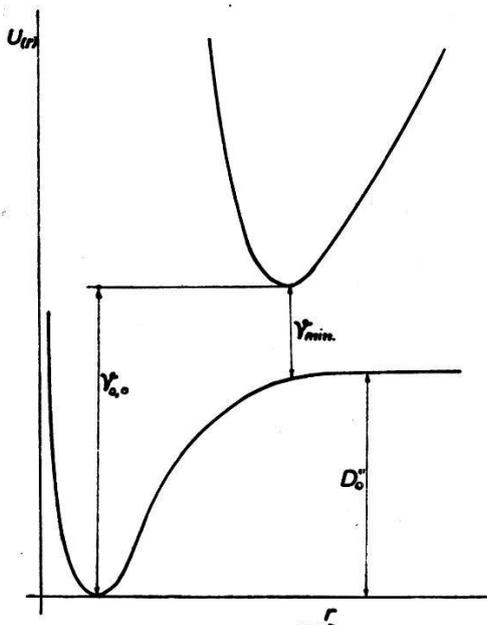


Fig. 4.

Potentialkurvenschema nach früherer Annahme.

wir früher<sup>1)</sup> 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

<sup>1)</sup> § 1 l. c. Z. Phys. **76**, 811, 1932.

der Nullkante  $\nu_{0,0}$  aus der Beziehung  $\nu_{0,0} = D_0'' + \nu_{\min}$  abgeschätzt, wo  $\nu_{\min}$  die Frequenz des langwelligeren 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 HgCl<sup>35</sup>, 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*  $\bar{r}^1$ ) in den verschiedenen Schwingungszuständen der beiden Elektronenterme. Die exakte Kenntnis der Kernabstände  $\bar{r}$  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. HYLLEAAS<sup>2)</sup> 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  $\sqrt{\bar{r}^2}$  geschrieben.

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

vollständig durchgeführter Analyse gibt es verschiedene Näherungsverfahren<sup>1)</sup>, 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  $\omega_e$ , 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 Potentialfunktion*  $U(r) = D_e(1 - e^{-a(r-r_e)})^2$ , die nur drei Parameter enthält, nämlich  $D_e$ ,  $r_e$  und die Konstante  $a = 1,218 \cdot 10^7 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{D_e}}$ , wo die reduzierte Masse  $\mu$  in Atomgewichtseinheiten und  $D_e$  in  $\text{cm}^{-1}$  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  $D_e = G(v)_{\text{max}} = \frac{\omega_e^2}{4b_e}$  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  $\text{HgCl}^{35}$  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  $D_e = \frac{\omega_e^2}{4b_e}$  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

<sup>1)</sup> 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  $\frac{1}{2}\%$  der Quantenbedingung  $\oint p \cdot dq = (v + \frac{1}{2}) \cdot h$  genügt, was sich nach OLDENBERG<sup>1)</sup> 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  $r_e = r_0$ <sup>2)</sup>, die für HgCl nicht bekannt ist, kann aus der von Morse empirisch gefundenen Beziehung  $\omega_e \cdot r^3 = 3000$  ( $\omega_e$  in  $\text{cm}^{-1}$ ,  $r_e$  in ÅE) abgeschätzt werden. Man erhält so für den Grundzustand mit  $\omega_e = 292,6 \text{ cm}^{-1}$  den Wert  $r_e'' = 2,2 \text{ ÅE}$ . In neuerer Zeit haben sich verschiedene Autoren, namentlich Douglas Clark<sup>3)</sup>, 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-<sup>4)</sup> und Elektronenbeugungsversuchen<sup>5)</sup> an HgCl<sub>2</sub>-Dampf den *Hg-Cl-Abstand im gestreckten dreiatomigen Molekül*, er beträgt im Mittel  $2,31 \pm 0,05 \text{ ÅE}$ . Da die Bindungsenergie eines Chloratoms im dreiatomigen Molekül wesentlich grösser ist als im zweiatomigen Radikal ( $\frac{10,4}{2} \text{ kcal}$  gegen  $24 \text{ kcal}$ <sup>6)</sup>), so muss der Kernabstand im zweiatomigen Radikal jedenfalls grösser als  $2,3 \text{ ÅE}$  angenommen werden. In dieselbe Richtung weisen auch die Beträge der Grundfrequenzen, da die von WEHRLI<sup>7)</sup> im Absorptionsspektrum von HgCl<sub>2</sub> gemessene totalsymmetrische Grundschiwingung  $\omega_s'' = 362 \text{ cm}^{-1}$  grösser als die Grundschiwingung  $\omega_e'' = 293 \text{ cm}^{-1}$  von HgCl ist. Auf Grund dieser verschiedenen Abschätzungen dürfte der runde Wert  $r_0'' = 2,5 \text{ ÅE}$  als Atomabstand von HgCl im Grundzustand der Wirklichkeit am besten entsprechen.

<sup>1)</sup> O. OLDENBERG, Z. Phys. **56**, 563, 1929.

<sup>2)</sup> Der kleine Unterschied zwischen  $r_e$ , der dem Minimum der Potentialkurve entsprechenden Gleichgewichtslage, und  $r_0$ , dem mittleren Kernabstand im tiefsten Schwingungszustand ( $v = 0$ ), spielt bei unserer Betrachtung keine Rolle, so dass wir einfach  $r_e = r_0$  setzen dürfen.

<sup>3)</sup> Z. B. C. H. DOUGLAS CLARK u. a., Trans. Farad. Soc. **37**, 293 (1941).

<sup>4)</sup> A. GREGG u. a. Trans. Farad. Soc. **33**, 852, 1937.

<sup>5)</sup> H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. phys. Chem. B. **23**, 163, 1933.

<sup>6)</sup> Diese Werte ergeben sich aus bekannten thermochemischen Daten in Verbindung mit dem hier berechneten Wert  $D_0'' = 24 \text{ kcal}$ .

<sup>7)</sup> M. WEHRLI, Helv. phys. Acta **11**, 339, 1938.

Nun haben kürzlich MAXWELL und MOSLEY<sup>1)</sup> 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 MUNCH<sup>2)</sup>. Diese Autoren bestätigen zunächst auf Grund von sorgfältigen Dampfdruckmessungen die allgemein übliche Ansicht, dass Calomel (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) bei der Verdampfung vollständig in HgCl<sub>2</sub> + 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 Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 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 PRECKEL<sup>3)</sup> aus Messungen der magnetischen Suszeptibilität, 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<sub>2</sub> beziehen; sie stimmen ja auch innerhalb der Fehlergrenze ( $\pm 0,03$  ÅE) mit dem von denselben Autoren an HgCl<sub>2</sub>-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<sup>4)</sup>. Diese Gesetzmässigkeit ist in unserem Falle mit den Werten  $r_e'' = 2,5$  und  $r_e' = 3,15$  sowie mit den zugehörigen  $\omega_e$ -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  $\bar{r}$ .* Einigermassen korrekte Potentialkurven vorausgesetzt können nun die über eine Schwingungsperiode  $T_v$  gemittelten Kernabstände  $\bar{r}$ , die für die Abschattierung der Bandkanten massgebend sind, *graphisch* ermittelt werden. Im allge-

<sup>1)</sup> L. R. MAXWELL und C. M. MOSLEY, Phys. Rev. **57**, 21, 1939.

<sup>2)</sup> F. T. GUCKER und U. R. H. MUNCH, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1275, 1937.

<sup>3)</sup> P. W. SELWOOD und R. PRECKEL, J. Amer. Chem. Soc. **62**, 3055, 1940.

<sup>4)</sup> R. T. BIRGE, Phys. Rev. **25**, 240, 1925. R. MECKE, Z. Phys. **32**, 823, 1925.

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

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

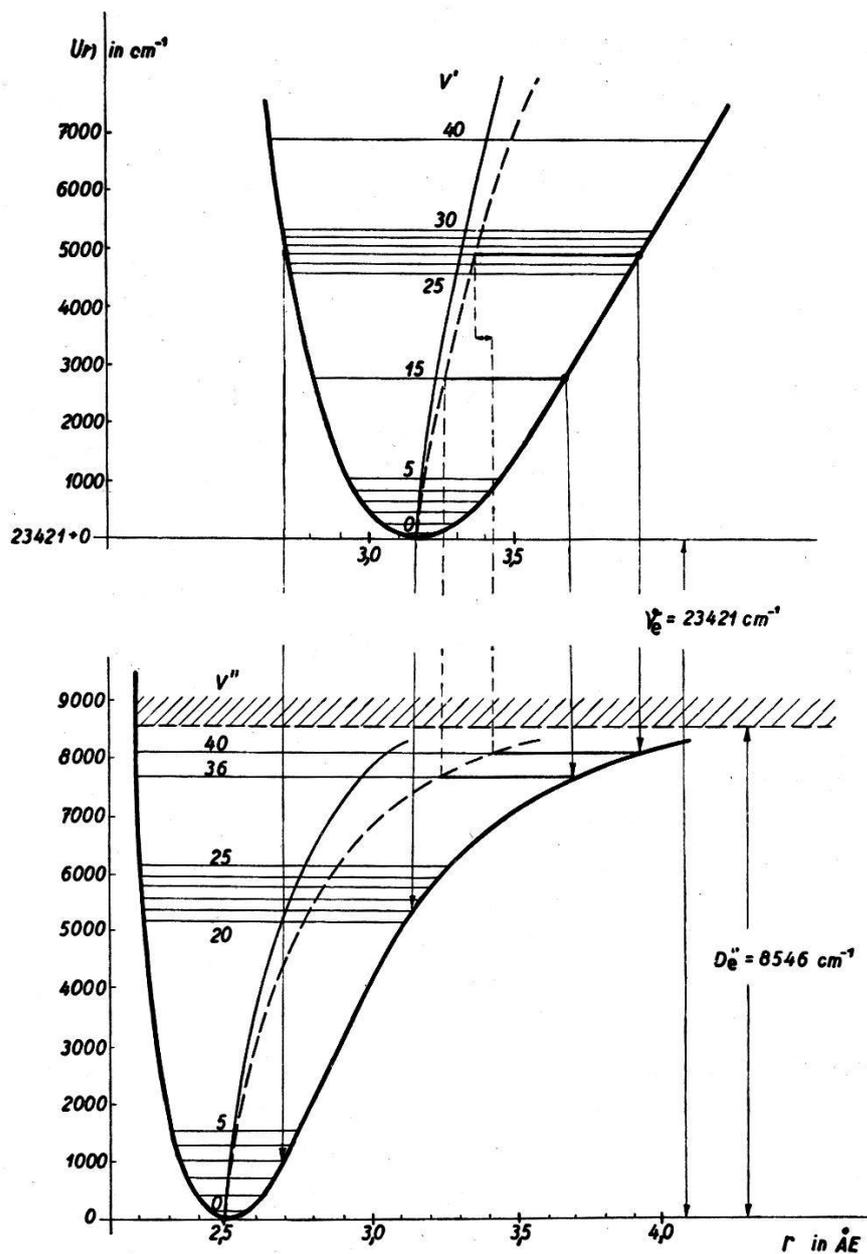


Fig. 5.  
Potentialkurven für HgCl.

RYDBERG hat gezeigt<sup>1)</sup>, wie man bei Kenntnis der Potentialkurve dieses zyklische Integral auf graphischem Wege integrieren

<sup>1)</sup> R. RYDBERG, Z. Phys. 80, 514, 1933.

und damit die gesuchten  $\bar{r}$ -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  $v' = 15 \rightarrow v'' = 36$   $\bar{r}' = \bar{r}''$  ist, d. h. dass hier tatsächlich eine *Umklappung 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  $\text{HgCl}^{35}$  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 frequenzgleich, 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 HgCl<sup>37</sup> 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 hat<sup>1)</sup>. 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).

<sup>1)</sup> 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  $G'(v = 0, 1, 2 \dots)$  ausgehen, fehlen im Spektrum *d* fast gänzlich. In diesem dominieren vielmehr die von höheren Schwingungstermen  $G'(v \gtrsim 10)$  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  $v', v'' = 1,19$  kaum 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  $\text{HgCl}^{37}$  bzw.  $v'' = 31$  für  $\text{HgCl}^{35}$ . Dass die Umklappung bei  $\text{HgCl}^{37}$  später einsetzt als bei  $\text{HgCl}^{35}$ , erklärt sich einfach durch die Isotopenaufspaltung, indem der Term  $G''(31)$  von  $\text{HgCl}^{35}$  sehr nahe beim Term  $G''(32)$  von  $\text{HgCl}^{37}$  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:

$$\text{HgCl}^{35}: \nu_{v''} = 23370,0 - 291,0 v'' + 1,645 v''^2 + 0,0150 v''^3 - 0,000025 v''^4$$

$$\text{HgCl}^{37}: \nu_{v''} = 23371,2 - 284,25 v'' + 1,568 v''^2 + 0,01397 v''^3 - 0,0000228 v''^4$$

(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 ( $\bar{r}' \sim \bar{r}''$ ) 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  $\text{cm}^{-1}$  der linienartigen Banden der Umklappserie. (Die Messungen beziehen sich wie bei rotabschattierten Bandenkanten auf die kurzwellige Kante der „Linie“.)

HgCl <sup>35</sup>						HgCl <sup>37</sup>					
Beobachtet $\text{cm}^{-1}$ $\Delta G'$ (aus- gegl.)	$v'' = 31$ ber. nach 1)		$v'' = 32$ ber. nach 2)			beobachtet $\text{cm}^{-1}$ $\Delta G'$ (aus- gegl.)	$v'' = 32$ ber. nach 1)		$v'' = 33$ ber. nach 2)		
	$v'$ $\text{cm}^{-1}$	beob. -ber.	$v'$ $\text{cm}^{-1}$	beob. -ber.			$v'$ $\text{cm}^{-1}$	beob. -ber.	$v'$ $\text{cm}^{-1}$	beob. -ber.	
17709	7	17705 +4	8	17708 +1							
182 183		184		183							
17891	8	17889 +2	9	17891 0	17830	8	17818 +12	9	17819 +11		
184 182		183		182	177 178		179		178		
18075	9	18072 +3	10	18073 +2	18007	9	17997 +10	10	17997 +10		
179 181		182		181	177 177		178		177		
18254	10	18254 0	11	18254 0	18184	10	18175 +9	11	18174 +10		
180 180		181		180	176 176		177		176		
18434	11	18435 -1	12	18434 0	18360	11	18352 +8	12	18350 +10		
179 179		180		179	175 175		176		175		
18613	12	18615 -2	13	18613 0	18535	12	18528 +7	13	18525 +10		
177 178		179		178	174 174		175		174		
18790	13	18794 -4	14	18791 -1	18709	13	18703 +6	14	18699 +10		
					172 173		174		173		
					18881	14	18877 +4	15	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 HgCl<sup>35</sup>, dass die nach Formel 2 berechneten Werte sowohl für die Frequenzwerte als auch für die Schwingungsquanten  $\Delta G'$  besser stimmen. Auch bei HgCl<sup>37</sup> stimmen die beobachteten mit den nach Formel 2 berechneten Werten  $\Delta G'$  ausgezeichnet miteinander überein. Aber die berechneten Frequenzwerte selbst sind um  $10 \text{ cm}^{-1}$  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—Nulllinie 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 können<sup>1)</sup>, im Umklappgebiet nicht unmöglich. Andererseits 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 *Nulllinienformel* 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 langwelligeren, 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  $\bar{r}' \gg \bar{r}''$  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 abgeschattierten 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

<sup>1)</sup> M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta 7, 298 und 331, 1934.

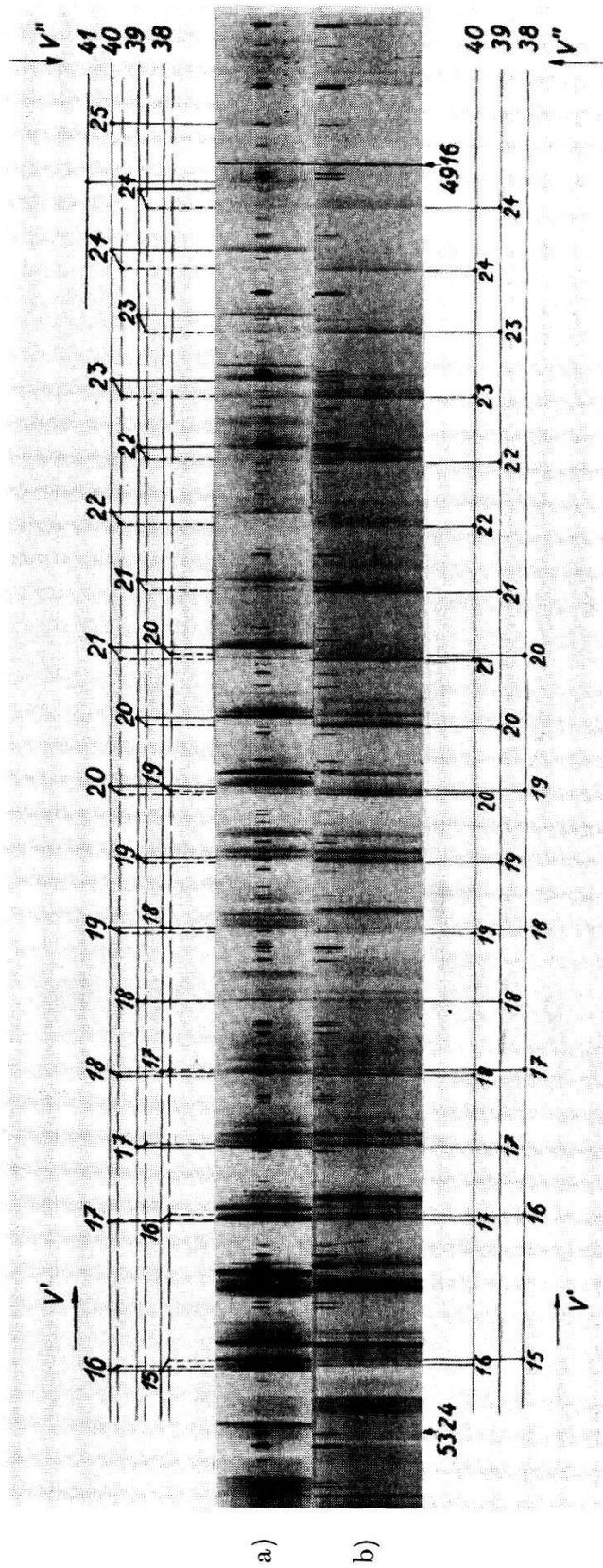


Fig. 6.

Gitteraufnahme des Emissionsspektrums in Zone III (5330—4900 ÅE)  
 a) natürliches HgCl (volle Linien: Kanten von HgCl<sup>135</sup>, gestr. Linien: Kanten von HgCl<sup>137</sup>)  
 b) 92% schweres HgCl<sup>137</sup> (keine Kanten von HgCl<sup>135</sup>).

**Tabelle 3.**

Kantenschema eines Teils der violettabschattierten Banden (in  $\text{cm}^{-1}$ ).

Gerade gedruckte Zahlen beziehen sich auf  $\text{HgCl}^{35}$

*Kursiv* „ „ „ „ „  $\text{HgCl}^{37}$

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.

$v'$	$G'$	$G'_{35}-G'_{37}$	$v''$ :						
			38	39	40	41			
			$G''$ : 7820	92	7912	84	7996	76	8072
			<i>7735</i>	<i>96</i>	<i>7831</i>	<i>89</i>	<i>7920</i>	<i>82</i>	<i>8002</i>
			$G_{35}''-G_{37}''$ :	85	81		77		72
			$*G''$ :	7286	90	7376	84	7460	
			<i>7214</i>	<i>91</i>	<i>7305</i>	<i>85</i>	<i>7390</i>		
			$*G_{35}''-*G_{37}''$ :	72	71		70		

15	2760. <i>2698.4</i> 176. <i>172.2</i>	61.6	18847 <i>18858</i> + 11 175 <i>172</i>						
16	2936. <i>2870.6</i> 175. <i>171.4</i>	65.4	19022 <i>19030</i> + 8 174 <i>170</i>				18847 <i>18855</i> + 8 175 <i>168</i>		
17	3111. <i>3042.0</i> 174. <i>170.4</i>	69.1	19196 <i>19200</i> + 4 173 <i>169</i>	89 88	19107 <i>19112</i> + 5 174 <i>169</i>	85 89	19022 <i>19023</i> + 1 174 <i>170</i>		
18	3285. <i>3212.4</i> 173. <i>169.4</i>	72.7	19369 <i>19369</i> 0 172 <i>168</i>	88 88	19281 <i>19281</i> 0 173 <i>167</i>	85 88	19196 <i>19193</i> - 3 173 <i>169</i>		
19	3458. <i>3381.8</i> 172. <i>168.4</i>	76.3	19541 <i>19537</i> - 4 171 <i>168</i>	87 89	19454 <i>19448</i> - 6 172 <i>168</i>	85 86	19369 <i>19366</i> - 7 172 <i>169</i>		
20	3630. <i>3550.2</i> 171. <i>167.5</i>	79.8	19712 <i>19705</i> - 7 170 <i>166</i>	86 89	19626 <i>19616</i> - 10 170 <i>166</i>	85 85	19541 <i>19531</i> - 10 171 <i>167</i>		
21	3801. <i>3717.7</i> 170. <i>166.5</i>	83.3			19796 <i>19782</i> - 14 169 <i>166</i>	84 84	19712 <i>19698</i> - 14 170 <i>168</i>		
22	3971. <i>3884.2</i> 169. <i>165.6</i>	86.8			19965 <i>19948</i> - 17 169 <i>165</i>	83 82	19882 <i>19866</i> - 16 169 <i>165</i>		
23	4140. <i>4049.8</i> 168. <i>164.6</i>	90.2			20134 <i>20113</i> - 21 168 <i>165</i>	83 82	20051 <i>20031</i> - 20 168 <i>163</i>		
24	4308. <i>4214.4</i> 167. <i>163.7</i>	93.6			20302 <i>20278</i> - 24 167 <i>163</i>	83 84	20219 <i>20194</i> - 25 167 <i>163</i>		
25	4475. <i>4378.1</i> 166. <i>162.7</i>	96.9					20386 <i>20357</i> - 28 166 <i>163</i>		
26	4641. <i>4540.8</i> 165. <i>161.8</i>	100.2					20552 <i>20520</i> - 32 167 <i>162</i>		
27	4806. <i>4702.6</i>	103.4					20719 <i>20682</i> - 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-Isotopenaufspaltung<sup>1)</sup>, 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 rot-abschattierten 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<sup>-1</sup>* 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  $\lambda\lambda 1863-1855$ ) die rot-abschattierten Banden nur noch bis etwa 3900 ÅE reichen, entsprechend einem höchsten, gerade noch angeregten Schwingungsterm  $G'$  (18). Gleichzeitig können, bei dieser Art der Erregung, die violettabschattierten Banden nur noch im langwelligeren Teil der Zone III beobachtet werden. Die kurzwelligsten, eben noch erkennbaren Banden daselbst haben die Werte 19541 und 19626  $\text{cm}^{-1}$ , denen auf Grund der Zuordnung von Tabelle 3 die Quantenzahl  $v' = 20$  zukommt. 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-*

<sup>1)</sup> 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  $500 \text{ cm}^{-1}$  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 lässt<sup>1)</sup>. 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 ( $r_{\text{max}}$ ) 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  $\text{HgCl}$ -Moleküls sind. Die von SPONER<sup>3)</sup> und von KONDRATJEW<sup>4)</sup> 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  $D'_0 = 8406 \text{ cm}^{-1}$  (1,04 Volt) als Dissoziationsenergie für das  $\text{HgCl}$ -

<sup>1)</sup> Siehe z. B. W. JEVONS, Report on Band-Spectra, Cambridge 1932, p. 54 bis 55.

<sup>2)</sup> S. D. CORNELL, Phys. Rev. **54**, 341, 1938, hat das früher vom Verfasser analysierte Bandensystem  $D$  von  $\text{HgCl}$  mit wesentlich grösserer Dispersion neu vermessen.

<sup>3)</sup> H. SPONER, Z. phys. Chem. B. **11**, 425, 1931.

<sup>4)</sup> 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  $D_0' = 21662 \text{ cm}^{-1}$  (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 Nulllinie  $\nu_{0,0}$  (2,90 Volt) erhält man als unteren Grenzwert für die *Atomtermdifferenz der Dissoziationsgrenzen*  $\nu_a = \nu_{0,0} + D_0' - D_0'' = 4,55$  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* sein<sup>1)</sup>. 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 AE<sup>2)</sup>.

<sup>1)</sup> Siehe die Monographie von H. SPONER l. c., p. 249.

<sup>2)</sup> 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  $\text{Hg}^{++}$  1,12 ÅE, für  $\text{Au}^+$  1,45 ÅE und für  $\text{Cl}^-$  1,81 ÅE. Für  $\text{Hg}^+$ , das für unser Problem benötigt wird, dürfte der Wirkungsradius zwischen demjenigen von  $\text{Au}^+$  und demjenigen von  $\text{Hg}^{++}$  liegen, also etwa 1,3 ÅE betragen. Durch Addition erhält man somit für das Ionenmolekül  $\text{Hg}^+\text{Cl}^-$  einen Kernabstand von 3,1 ÅE. Die Übereinstimmung dieser Werte mit unseren ziemlich grob abgeschätzten Kernabständen  $r_0'' = 2,5$  und  $r_0' = 3,15$  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  $\text{Hg}^+\text{Cl}^-$  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  $\text{Hg}(^1S_0)$  und  $\text{Cl}(^2P_{3/2})$  dissoziiert, kann nur ein  $^2\Sigma^-$ - oder ein  $^2\Pi$ -Term sein. In Analogie zu den Grundtermen von CdCl und ZnCl<sup>1)</sup> 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  $\text{Hg}(^3P_0) + \text{Cl}(^2P_{3/2})$  oder in die Ionen  $\text{Hg}^+ + \text{Cl}^-$  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 LONDON<sup>2)</sup> würde man erwarten, dass das Quecksilberatom im  $^1S_0$ -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 HERZBERG diskutierten Beispiel des BeH-Moleküls<sup>3)</sup> 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 stabilisiert<sup>4)</sup>.

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  ${}^2\Pi$ -Term, so müsste, bei einem so schweren Molekül wie HgCl, mit einer Dublettaufspaltung von mehreren  $1000\text{ cm}^{-1}$  gerechnet werden<sup>1)</sup>. Mit Benützung von Infrarotplatten, die bis  $8500\text{ \AA}$  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  $2950\text{ \AA}$  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  $\nu_{0,0}$  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)  $D_0' = D_0'' - 0,06\text{ Volt}$ , d. h.  $D_0' \sim D_0''$ .

Was das langwelligere *Bandensystem C* anbelangt, so muss hier zunächst darauf hingewiesen werden, dass die von CORNELL<sup>2)</sup> 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  $291\text{ cm}^{-1}$ . Die Aufstellung der richtigen Kantenformel ist vermutlich nicht ganz einfach, da infolge einer sehr weitgehenden Übereinstimmung der Schwingungsfrequenzen  $\omega$  in den beiden Elektronentermen die Banden einer Diagonalgruppe so nahe zusammenfallen, dass sie beinahe den Eindruck von Rota-

<sup>1)</sup> G. D. ROCHESTER (Proc. Roy. Soc. (A) **167**, 567, 1938) findet bei PbF eine Elektronentermaufspaltung von  $8270\text{ cm}^{-1}$ !

<sup>2)</sup> 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  $\text{HgCl}^{37}$  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 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 HgBr und HgJ.* Es ist eingangs erwähnt worden, dass Quecksilberbromid und Quecksilberjodid völlig analoge Bandenspektren *B* emittieren. Das *Spektrum B* von HgBr ( $\lambda\lambda$  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 darzustellen<sup>1)</sup>. 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 ( $\lambda\lambda$  4450 bis etwa 3200 ÅE), wo das Fehlen von Jodisotopen die Festsetzung der Quantennummerierung 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.

<sup>1)</sup> 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 früher<sup>1)</sup> 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 HgCl<sup>37</sup> mit herangezogen, die sich als sehr wertvoll erweisen. Es gelingt, den ungewöhnlichen Aufbau des ganzen Spektrums zu klären und sämtliche nach Rot abgeschattete 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 abgeschatteten 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:

$$\begin{aligned} \omega_0'' &= 291,0 \text{ cm}^{-1} & D_0'' &= 1,04 \text{ Volt} \\ \omega_0' &= 191,5 \text{ cm}^{-1} & D_0' &= 2,69 \text{ Volt} \\ \nu_{0,0} &= 23371,0 \text{ cm}^{-1} & & (2,90 \text{ Volt}) \end{aligned}$$

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  $\nu_a$  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<sup>+</sup>Cl aufzufassen. Unabhängig von der Wahl dieser Zuordnung darf das Bandensystem *B* sehr wahrscheinlich als  $^2\Sigma^+ \rightarrow ^2\Sigma^+$  Übergang gedeutet werden.

<sup>1)</sup> 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 HCl<sup>37</sup>-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.

---