

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 2 (1929)

Heft: II

Artikel: Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide

Autor: Wieland, Karl

DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-109441>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. [Siehe Rechtliche Hinweise.](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. [Voir Informations légales.](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. [See Legal notice.](#)

Download PDF: 17.05.2025

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

Bandenspektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide

von K. Wieland.

(24. XII. 28.)

II. Bandensysteme der Klasse II.

(Schluss.)

Der augenfälligste Unterschied der Bandensysteme der Klasse II gegenüber denjenigen der Klasse I besteht in der Gliederung. Am besten kommt einem diese beim Vergleich der Spektren I und II von Quecksilberchlorid (Tafel I, Fig. 1) zum Bewusstsein. Die mit römisch I bis IX bezeichneten Bandengruppen von System II scheinen durchaus denjenigen von System I (für die $n' - n'' = \text{konstant}$ gilt) zu entsprechen. Bei grösserer Dispersion aber lösen sich die schärfsten der scheinbaren Banden von System II in zahlreiche Unterbanden auf¹⁾. Die scheinbare Bande entpuppt sich somit als Gruppe von Einzelbanden (im Folgenden Untergruppe genannt), die scheinbare Gruppe als Bandensystem (besser Obergruppe genannt)²⁾. Die Annahme, dass wir Bandensysteme dreiatomiger Moleküle vor uns haben, liegt nahe. In diesem Sinne sollen die Symbole HgHal_2 verstanden werden. Wie weit für Spektren dieser Art die Deslandres'schen Gesetze gelten, soll von Fall zu Fall geprüft werden.³⁾

1. *Quecksilberchlorid* (HgCl_2). Das Bandensystem von HgCl_2 ist nicht sehr gut, vor allem sehr ungleich ausgebildet. Aus den in Tabelle 12 gegebenen Daten⁴⁾ erkennt man, dass von 9 Obergruppen (I bis IX) vor allem 4, nämlich V, VI, VIII und IX, gut ausgebildet sind. In diesen wiederum zeigt nur je eine

¹⁾ Dass es sich nicht etwa um Bandenlinien handelt, geht aus der Breite, vor allem auch aus den relativ grossen, regelmässig verteilten Abständen dieser Unterbanden hervor.

²⁾ Normale (d. h. zweiatomige) Bandensysteme werden, was ihre gegenseitige Lage anbetrifft, durch die Elektronenkonfiguration geregelt. Dass dies für die Obergruppen nicht zutrifft, sondern dass hier vielmehr Kernschwingungen massgebend sind, wird sich aus dem nachfolgend Gesagten ergeben.

³⁾ Über empirische Gesetzmässigkeiten an Oszillationsbanden mehr als zweiatomige Moleküle findet sich m. W. in der ganzen Literatur sehr wenig. Eine Ankündigung von R. MECKE (Phys. Zeitschr. XXVIII, p. 479, 1927), diesen Gegenstand zusammenfassend behandeln zu wollen, ist bis jetzt leider unerfüllt geblieben.

⁴⁾ Diese beziehen sich hier wie im Folgenden immer auf die Kanten.

Tabelle 12. HgCl₂.

Nummer 1)	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	<i>v</i>	Bemerkung
I ₁	<i>ms</i>	1	29 13,1	34 317,5	sehr undeutlich
	<i>ms</i>	0	10,7	46,0	
	<i>us</i>	0	08,2	75,5	
	<i>us</i>	0	06,7	93,0	
	<i>us</i>	0	05,1	344 12,0	
	<i>s</i>	1	03,5	31,5	
	<i>ms</i>	0	02,5	43,0	
	<i>ms</i>	0	01,7	52,5	
	<i>uss</i>	0	28 99,9	74,0	
	<i>ms</i>	1	99,0	84,5	
II ₁		1	28 91,55	345 73,5	
		0	89,55	97,5	
		0	88,5	346 10,0	
		0	87,35	23,5	
		1	85,7	43,5	
		1	84,15	62,0	
		1	82,4	83,0	
		1	81,55	93,5	
		1	80,8	347 02,5	
(II ₂)		2	28 79,0	347 24,0	unaufgelöste Gruppe
III ₁	<i>ms</i>	2	28 70,0	348 33,0	
	<i>ms</i>	2	68,6	50,0	
	<i>ms</i>	2	67,4	64,5	
	<i>ms</i>	3	66,1	80,5	
	<i>ms</i>	2	64,6	98,5	
	<i>us</i>	1	63,3	349 15,0	
	<i>s</i>	1	61,9	31,0	
	<i>uss</i>	0	60,0	55,5	
(III ₂)	<i>ms</i>	2	28 58,2	349 76,0	unaufgelöste Gruppe
(IV) zwischen $\lambda\lambda$ 2850—2820 sehr diffuse Gruppe					
V' ₁	(<i>ms</i>	3	28 13,2	355 36,5)	unsicher unaufgelöste Gruppe
V ₁	<i>s</i>	4	12,4	49,0	
V ₂	<i>s</i>	3	28 05,4	356 35,0	Hg-Linien
	<i>us</i>	1	01,2	88,5	
	<i>us</i>	1	00,25	357 01,0	
	<i>us</i>	1	27 99,35	12,0	

¹⁾ Römische Zahlen bezeichnen die Obergruppen, arabische die Untergruppen.

Tabelle 12. HgCl₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	<i>v</i>	Bemerkung
VI' ₁	<i>ms</i>	3	27 92,15	358 04,0	} unaufgelöste Gruppe
VI ₁	<i>ms</i>	5	90,3	28,0	
					
VI ₂	<i>s</i>	4	27 83,8	359 11,5	
	<i>us</i>	3	83,0	22,0	
	<i>us</i>	2	82,1	33,5	
	<i>us</i>	2	81,0	47,5	
	<i>us</i>	2	80,0	60,5	
	<i>ms</i>	1	79,1	72,5	
	<i>us</i>	1	78,3	82,5	
	<i>us</i>	2	77,3	95,5	
VI ₃	<i>uss</i>	2	27 75,9	360 13,5	} sehr diffus
	<i>uss</i>	1	75,0	26,0	
	<i>uss</i>	1	73,8	41,0	
					
(VII)					?
VIII ₁	<i>uss</i>	1	27 48,5	363 72,0	} sehr diffus
	<i>uss</i>	0	86,5	86,0	
	<i>uss</i>	0	99,0	99,0	
					
VIII' ₂	<i>s</i>	3	27 42,2	364 56,5	
	<i>s</i>	2	41,65	63,5	
	<i>s</i>	2	41,25	69,0	
VIII ₂	<i>s</i>	5	27 40,9	364 73,5	
	<i>s</i>	4	40,4	80,0	
	<i>s</i>	4	39,9	87,0	
	<i>ms</i>	3	39,3	95,0	
	<i>ms</i>	3	27 38,7	365 03,0	
	<i>ms</i>	2	37,9	13,5	
	<i>ms</i>	2	37,2	23,0	
	<i>us</i>	1	36,5	32,0	
VIII ₃	<i>uss</i>	2	27 35,4	365 47,0	} sehr diffus
	<i>uss</i>	2	35,0	53,0	
					
IX ₁					?
IX' ₂	<i>ms</i>	2	27 21,25	367 37,0	
	<i>ms</i>	2	20,9	41,5	
	<i>us</i>	1	20,5	47,0	
	<i>uss</i>	1	20,0	54,0	

Tabelle 12 HgCl₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
IX ₂	<i>s</i>	4	27 19,5	367 60,5	
	<i>ms</i>	3	19,2	64,5	
	<i>ms</i>	3	18,75	71,0	
	<i>us</i>	2	18,4	75,5	
	<i>s</i>	2	17,65	85,5	
	<i>us</i>	1	17,1	93,0	
	<i>us</i>	1	16,4	368 02,5	
	<i>us</i>	1	15,7	12,0	
					

Untergruppe, immer diejenige mit der Laufzahl 2, Auflösung in Einzelbanden. Diese 4 Untergruppen lassen sich zwar so anordnen, dass die Differenzen der Schwingungszahlen annähernd Deslandres'sche Progressionen bilden. Von einer sicheren Einordnung kann jedoch bei der Unvollständigkeit des Bandensystems nicht die Rede sein. Wenn es aber gelingen sollte, auch die übrigen Unter- und Obergruppen scharf zu erhalten, so wird sich gerade dieses Spektrum dank seines einfachen Aufbaues zur Auffindung von Gesetzmässigkeiten eignen. Es hat fast den Anschein, als ob die Unschärfe nur auf Isotopenaufspaltung beruhe. In diesem Zusammenhang sei auf die in Tabelle 12 mit ' bezeichneten Gruppen hingewiesen. Besonders VIII₂' und IX₂' sehen ganz wie schwache Isotopenkanten (Cl³⁷) von VIII₂ und IX₂ aus.

2. *Quecksilberbromid* (HgBr₂). Viel besser, aber weniger übersichtlich, ist das Spektrum von HgBr₂ ausgebildet (Tafel II, Fig. 1). Die Obergruppen scheinen zu fehlen. Statt dessen beobachtet man eine grosse Zahl von Untergruppen (in Tabelle 13 durchgehend numeriert), die in eben noch trennbare Einzelbanden aufgelöst sind. Die Werte finden sich in Tabelle 13.

Tabelle 13. HgBr₂.

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
1	<i>us</i>	0	29 38,1	340 25,5	unsicher
2	<i>us</i>	1	29,4	341 26,5	Maximum
	<i>ms</i>	2	28,9	32,5	
3	<i>us</i>	2	21,9	342 14,5	Maximum
	<i>us</i>	3	21,25	22,0	
	<i>us</i>	1	20,75	27,5	
	<i>us</i>	1	20,2	34,0	
	<i>us</i>	1	19,8	39,0	
	<i>us</i>	1	19,1	47,0	
	<i>us</i>	1	17,9	61,0	
	<i>ms</i>	1	16,8	74,0	

Tabelle 13. HgBr₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
4	<i>s</i>	3	29 14,25	343 04,0	sehr undeutlich
	<i>us</i>	2	13,8	09,5	
	<i>us</i>	1	13,5	13,0	
	<i>us</i>	1	13,0	19,0	
	<i>us</i>	1	12,4	26,0	
	<i>us</i>	1	11,9	32,0	
	<i>us</i>	1	11,4	37,5	
	<i>uss</i>	0	10,9	43,5	
5	<i>ms</i>	4	29 06,5	343 95,5	Maximum
	<i>us</i>	5	06,1	344 00,5	
	<i>ms</i>	3	05,1	12,0	
	<i>ms</i>	3	04,3	21,5	
5'	<i>us</i>	2	29 03,3	344 33,5	undeutlich
	<i>us</i>	1	02,2	46,5	
	<i>us</i>	1	01,3	57,0	
	<i>us</i>	1	28 99,9	74,0	
6	<i>s</i>	5	28 98,85	344 86,5	Maximum
	<i>ms</i>	5	98,3	93,0	
	<i>us</i>	4	97,85	98,5	undeutlich
	<i>us</i>	3	97,3	345 05,0	
	<i>us</i>	3	96,4	15,5	undeutlich
	<i>us</i>	2	95,6	25,0	
	<i>us</i>	2	95,15	30,5	dito.
	<i>ms</i>	2	94,5	38,0	
	<i>us</i>	1	92,7	59,5	Hg-Linie undeutlich
	<i>us</i>	1	91,7	71,5	
7	<i>s</i>	6	28 91,0	345 80,0	undeutlich
	<i>ms</i>	5	90,4	87,0	
	<i>ms</i>	5	89,7	95,5	
	<i>ms</i>	4	88,7	346 07,5	
	<i>ms</i>	2	87,75	19,0	
8	<i>s</i>	6	28 83,7	346 67,5	undeutlich
	<i>us</i>	4	83,1	74,5	
	<i>ms</i>	5	82,0	88,0	
	<i>ms</i>	4	81,25	97,0	
8'	<i>us</i>	3	28 80,4	347 07,0	
	<i>us</i>	2	79,4	19,5	
	<i>ms</i>	2	78,5	30,0	
	<i>us</i>	2	77,85	38,0	
	<i>us</i>	1	76,9	49,5	
	<i>us</i>	2	76,05	59,5	

Tabelle 13. HgBr₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
9	<i>s</i>	7	28 75,5	347 66,5	Maximum
	<i>us</i>	8	75,3	69,0	
	<i>us</i>	4	74,9	73,5	
	<i>us</i>	4	74,25	81,5	
	<i>us</i>	3	73,6	89,5	
	<i>uss</i>	3	72,7	348 00,5	undeutlich
	<i>us</i>	3	72,05	08,0	
	<i>us</i>	3	71,2	18,5	
	<i>us</i>	2	70,5	27,0	
	<i>us</i>	2	69,7	36,5	
10	<i>ms</i>	4	28 68,15	348 55,5	Maximum
		5	67,8	59,5	
	<i>ms</i>	4	67,4	64,5	
	<i>ms</i>	4	66,6	74,5	
	<i>us</i>	3	65,9	83,0	
	<i>us</i>	2	64,9	95,0	undeutlich
	<i>uss</i>	2	64,05	349 05,5	
	<i>uss</i>	1	63,2	15,5	
	<i>uss</i>	1	62,2	28,0	
	<i>uss</i>	2	61,6	35,5	
11	<i>ms</i>	3	28 61,3	349 39,0	undeutlich
	<i>ms</i>	3	60,8	45,0	
	<i>us</i>	2	59,9	56,0	
	<i>us</i>	1	59,1	66,0	
	<i>us</i>	2	58,35	75,0	
	<i>uss</i>	1	56,0	350 03,5	undeutlich
	<i>uss</i>	1	55,1	15,0	
	<i>uss</i>	2	54,1	27,0	
12	<i>ms</i>	4	28 53,3	350 37,0	Maximum
	<i>ms</i>	5	53,05	40,0	
	<i>ms</i>	3	52,3	49,0	
	<i>uss</i>	2	51,6	58,0	
13			[28 47,7]		Hg-Linie
	<i>us</i>	2	46,8	351 17,0	sehr diffus
	<i>us</i>	3	46,3	23,0	
	<i>us</i>	3	45,65	31,0	
	<i>us</i>	3	44,9	40,5	
	<i>us</i>	2	44,2	49,0	

Tabelle 13. HgBr₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
14	<i>us</i>	2	40,05	352 00,5	diffus
	<i>ms</i>	3	39,6	06,0	
	<i>us</i>	3	38,9	14,5	
	<i>us</i>	2	38,2	23,5	
	<i>us</i>	2	 36,3	 47,0	
15	<i>ms</i>	3	28 33,7	352 79,0	undeutlich
	<i>ms</i>	3	33,3	84,0	
	<i>us</i>	2	32,7	91,5	
	<i>us</i>	1	31,8	353 03,0	
	<i>us</i>	2	31,3	09,0	
	<i>us</i>	2	30,8	15,5	
	<i>us</i>	2	29,9	26,5	
	<i>us</i>	1	29,4	33,0	
16	<i>ms</i>	2	28 27,45	353 57,0	
	<i>us</i>	2	26,9	64,0	
	<i>uss</i>	2	 24,85	 89,5	
	<i>us</i>	3	24,2	98,0	
†					
17	<i>ms</i>	3	28 18,0	354 75,5	undeutlich
	<i>us</i>	(3)	17,5	82,0	
18	<i>s</i>	3	11,6	355 56,5	
	<i>s</i>	4	11,0	64,0	
19	<i>ms</i>	3	[28 06,8] 05,8	356 30,0	Hg-Linie
			[04,5]		Hg-Linie
20	<i>uss</i>	0	28 00,1	357 02,5	
	<i>uss</i>	1	27 99,6	09,0	
21	<i>s</i>	2	97,35	37,5	
	<i>s</i>	3	96,65	46,5	
22	<i>ms</i>	1	94,5	74,0	
	<i>uss</i>	1	93,5	87,0	
23	<i>s</i>	3	91,8	358 08,5	
	<i>ms</i>	4	91,0	19,0	
24	<i>uss</i>	1	89,8	358 34,5	
	<i>uss</i>	2	89,05	44,0	

Tabelle 13. HgBr₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
25	<i>us</i>	2	86,3	358 79,5	
	<i>us</i>	3	85,6	88,5	
26	<i>uss</i>	2	80,4	359 55,5	diffus
27	<i>uss</i>	2	76,9	360 01,0	dito.
28	<i>uss</i>	1	74,6	360 30,5	} dito.
	<i>uss</i>	2	73,4	46,0	
29	<i>uss</i>	2	68,7	361 07,5	dito.
30	<i>ms</i>	2	27 64,2	361 66,0	
	<i>ms</i>	3	63,35	77,5	
31	<i>ms</i>	2	[59,8]	362 37,0	Hg-Linie
			58,8		
32	<i>us</i>	2	55,75	362 77,0	
33	<i>ms</i>	3	27 51,45	363 33,5	
	<i>ms</i>	4	50,4	47,5	
34	<i>ms</i>	3	47,1	91,5	
	<i>ms</i>	4	46,1	364 04,5	
35	<i>us</i>	2	42,7	49,5	
	<i>uss</i>	3	41,7	63,0	
36	<i>ms</i>	2	38,5	365 05,5	
	<i>ms</i>	3	37,5	19,0	
37	<i>ms</i>	2	34,45	59,5	
	<i>us</i>	3	33,35	74,5	
38	<i>us</i>	1	30,4	366 14,0	
	<i>us</i>	2	29,3	28,5	
					

† Nach Gruppe 16 hört die Auflösung in Einzelbanden völlig auf. Dagegen können die Gruppen, meist als Doppelkanten (Dublette?), bis über λ 2700 Å verfolgt werden, wo sie schliesslich mit dem Spektrum von HgBr verschmelzen.

Während sich 3 bis 4 aufeinanderfolgender Untergruppen zwanglos in ein gemeinsames Kantenschema einordnen lassen, gelingt dies für einen grösseren Gruppenkomplex nicht. Die Ur-

sache hiervon liegt zweifellos in einer gegenseitigen Überlagerung der Obergruppen. Figur 11 soll dies schematisch erläutern. Während bei HgCl_2 die Obergruppen (I, II und III) weit auseinanderliegen, rücken sie bei HgBr_2 so nahe an- oder übereinander, dass der Eindruck einer einzigen, langen Gruppe vorgetäuscht wird (Fig. 11). Eine Trennung der verschiedenen Obergruppen wird durch die Auflösung in Einzelbanden verwischt.

Gegen das kurzwellige Ende wird das Bandensystem von HgBr_2 merklich unschärfer. Die Unschärfe nimmt aber durchaus nicht einfach mit wachsender Laufzahl zu. Fast periodisch

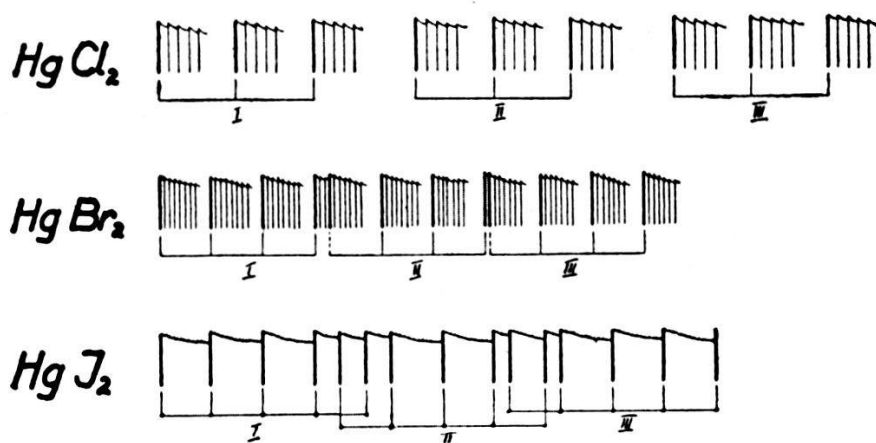


Fig. 11. Anordnung der Obergruppen bei HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 .

tauchen nach unscharfen Gruppen wieder scharfe Kanten auf. Auch hier dürfte der Isotopeneffekt der Urheber sein.

3. *Quecksilberjodid* (HgJ_2). Bei den Banden von HgJ_2 (Tafel II, Fig. 2) findet eine weitgehende Überlagerung der Obergruppen statt, die in Figur 11 schematisch skizziert ist. Da aber hier die Untergruppen nicht mehr in Einzelbanden aufgelöst sind¹⁾, lassen sich die Obergruppen ermitteln, am langwelligen Systemkopf etwas unsicher, von Gruppe IV an aber einwandfrei. In Tabelle 14 können so fast sämtliche Gruppenkanten einer bestimmten Ober- und Untergruppe (durch römische und arabische Zahlen numeriert) zugeordnet werden.

Dass dieser Numerierung — im Gegensatz zu derjenigen von HgCl_2 und HgBr_2 — eine physikalische Gesetzmässigkeit zu Grunde liegt, erkennt man aus dem in Figur 12 dargestellten Gruppenkantenschema. Die konstanten Differenzen $\Delta \nu$ der Schwingungszahlen in je einer Horizontal- oder Vertikalreihe

¹⁾ Dass die Einzelbanden vorhanden sein müssen, darf im Hinblick auf die analog gebauten Spektren von HgCl_2 und besonders von HgBr_2 bestimmt angenommen werden.

Tabelle 14. HgJ₂.

Nummer ¹⁾	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
I, 1	<i>s</i>	3	30 83,7	32 419,5	Hg-Linie
I, 2	<i>s</i>	4	72,6	536,5	
I, 3	<i>s</i>	4	61,9	650,0	
II, 3	<i>s</i>	5	61,0	659,5	
I, 4	<i>s</i>	4	51,5	761,5	
II, 4	<i>ms</i>	3	50,6	771,0	
III, 4	<i>s</i>	5	49,5	783,0	
I, 5	<i>s</i>	4	41,4	870,0	
I, 6	<i>ms</i>	1	31,75	974,5	
III, 6	<i>s</i>	2	29,7	997,0	
IV, 6	<i>s</i>	3	28,1	33 014,5	
(II, 7)			[21,5]		
III, 7	<i>s</i>	1	20,05	33 102,5	
IV, 7	<i>s</i>	1	18,55	119,0	
II, 8	<i>us</i>	1	12,2	188,5	
III, 8	<i>ms</i>	2	11,2	199,5	
V, 8	<i>s</i>	4	07,3	243,0	
IV, 9	<i>s</i>	1	00,35	319,5	
V, 9	<i>s</i>	5	29 98,4	341,5	
IV, 10	<i>ms</i>	2	91,85	414,5	
V, 10	<i>s</i>	3	89,8	437,5	
VI, 10	<i>ms</i>	3	87,35	464,5	
IV, 11	<i>s</i>	3	83,6	507,0	
V, 11	<i>s</i>	2	81,45	531,0	
VI, 11	<i>s</i>	4	29 79,0	33 558,5	
VII, 11	<i>us</i>	1	76,3	89,0	
VI, 12	<i>s</i>	4	70,85	33 650,5	
VII, 12	<i>us</i>	1	68,25	680,0	
VIII, 12	<i>uss</i>	1	65,5	711,5	
VI, 13	<i>ms</i>	2	63,05	739,0	
VII, 13	<i>s</i>	3	60,2	771,5	
VIII, 13	<i>us</i>	2	57,45	803,0	
VI, 14	<i>us</i>	1	55,35	827,0	
{ VII, 14	<i>s</i>	3	52,6	858,0	
		3	52,3	862,0	
VIII, 14	<i>ms</i>	1	49,7	892,0	
{ VII, 15	<i>us</i>	2	45,15	944,0	
		2	44,7	949,5	
{ VIII, 15	<i>us</i>	1	42,25	977,5	
		2	41,8	983,0	
{ VII, 16	<i>us</i>	3	37,9	34 028,0	
		3		032,5	

¹⁾ Römische Zahlen bezeichnen die Obergruppen, arabische die Untergruppen.

Tabelle 14. HgJ₂ (Fortsetzung).

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
VIII, 16	<i>us</i>	1	35,0	061,5	
VII, 17	<i>ms</i>	1	30,8	110,5	
VIII, 17	<i>s</i>	3	27,95	143,5	
VII, 18	<i>us</i>	1	24,2	187,5	
{ VIII, 18	<i>s</i>	3	21,15	223,0	
		4	20,9	226,0	undeutlich
VIII, 19	<i>s</i>	3	14,25	304,0	
IX, 19	<i>s</i>	2	29 11,4	34 338,0	
VIII, 20	<i>us</i>	2	07,7	81,5	
{ IX, 20	<i>us</i>	0	05,4	34 408,5	undeutlich
		1	04,85	415,0	
{ VIII, 21	<i>us</i>	0	01,8	451,5	undeutlich
		2	01,25	458,0	
IX, 21	<i>ms</i>	2	28 98,55	490,0	
?	<i>us</i>	1	96,65	512,5	
VIII, 22	<i>uss</i>	0	94,8	534,5	
IX, 22	<i>ms</i>	1	92,15	566,5	
VIII, 23		0	88,4	611,0	
IX, 23	<i>ms</i>	2	85,75	643,0	
X, 23		0	82,95	676,5	
IX, 24	<i>ms</i>	2	28 79,75	34 715,0	
X, 24	<i>us</i>	2	76,8	750,5	
IX, 25		0	73,8	787,0	
X, 25	<i>s</i>	2	70,95	821,5	
IX, 26		0	67,75	860,5	
{ X, 26	<i>s</i>	1	65,25	890,5	
		2	65,0	894,0	
IX, 27	<i>ms</i>	2	61,9	931,5	
X, 27	<i>us</i>	0	59,2	964,5	
IX, 28	<i>us</i>	0	56,3	35 000,0	
[X, 28]			[53,85	030,0]	Hg-Linie
Weitere Kanten verlieren sich im Spektrum von HgJ.					

deuten darauf hin, dass die Gruppenkanten ähnliche Gesetze wie die Bandkanten zweiatomiger Spektren befolgen. Dadurch, dass in Figur 12 statt der Schwingungszahlen, die leicht aus Tabelle 14 ermittelt werden können, die okular geschätzten¹⁾ Intensitätswerte der Gruppenkanten angegeben sind, dient Figur 12 zugleich als Intensitätsschema. Eine ähnlich asymmetrische Anordnung wie

¹⁾ Der subjektive Fehler dieser Schätzung wird relativ gross sein, da starke und schwache Kanten unregelmässig aufeinander folgen.

	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	IX	X Obergruppe →
1	3 117,5									
2	4 113,5									
3	4 9,5 5 111,5 112,5									
4	4 9,5 3 12,0 5 108,5 [109,0] [108,0]									
5	4 [10,0] — [11,0] — 104,5 [105,0] [106,0]									
6	1 [10,5] — [12,0] 2 17,5 3 [103,0] 105,5 105,5									
7		Hg [12,5] 1 16,5 1 [100,5] 97,0 [100,0]								
8		1 11,0 2 [19,5] — [24,5] 4 [100,5] 98,5								
9				1 22,0 5 95,0 96,0						
10				2 23,0 3 27,0 3 92,5 93,5 94,0						
11				3 24,0 2 27,5 4 30,5 1 [91,0] 92,0 91,0						
12				— [27,5] 4 29,5 1 31,5 (1) [89,5] 88,5 91,5 91,5						
13				(1) 27,5 2 32,5 3 31,5 2 88,0 87,0 89,0						
14					1 31,5 3 33,5 1 85,5 85,5					
15						2 33,5 1 84,0 84,0				
16						3 33,5 1 82,5 82,0				
17						1 33,0 3 77,0 79,5				
18						1 35,5 3 81,0				
19							3 34,0 2 77,5 77,0			
20							2 33,5 1 76,5 75,0			
21							2 32,0 2 76,5 76,5			
22							0 32,0 1 76,5 76,5			
23							0 32,0 2 33,5 0 72,0 74,0			
24							2 35,5 2 72,0 71,0			
25							0 34,5 2 73,5 72,5			
26							0 33,5 2 71,0 70,5			
27							2 33,0 0 68,5 66,0			
28							0 30,5 Hg			

Unterg.
↓

Figur 12. Gruppenkantenschema von HgJ_2 .

Zahlen in Fettdruck: Intensitäten der Gruppenkanten.

Zahlen in Kursiv: Differenzen ($\Delta\nu$) der Schwingungszahlen.

sie HgJ_2 zeigt, kann manchmal auch bei Banden zweiatomiger Moleküle, z. B. bei den Jodbanden¹⁾, vorkommen.

Unbefriedigend ist, dass der Nullpunkt der Numerierung weder für Ober- noch für Untergruppen festgelegt werden kann. Die erste Gruppenkante könnte statt mit I,1 ebensogut mit X,y numeriert werden. Durch Festsetzung eines Nullpunktes ($X,y = I,1$) sind die Laufzahlen der übrigen Gruppen eindeutig bestimmt.

Zur Einordnung der Einzelbanden, die beim HgJ_2 vorhanden, aber nicht mehr nachgewiesen worden sind, benötigen wir offenbar ein räumliches Kantenschema, in welchem die Banden auf räumlich angeordneten Diagonalen liegen müssen.

Im Gegensatz zu den Banden von HgBr_2 , die gegen das kurzwellige Systemende merklich unscharf werden, lassen sich diejenigen von HgJ_2 bis zu äusserst in fast unverminderter Schärfe verfolgen, bei einiger Geduld bis λ 2800. Diese Tatsache dürfte sehr wahrscheinlich mit dem Fehlen der Jodisotopie zusammenhängen

4. *Cadmium- und Zinkjodid* (CdJ_2 und ZnJ_2). Diese Salze zeigen ausser den bereits erwähnten Banden der Klasse I²⁾ im äusseren Ultraviolett, zwischen $\lambda\lambda$ 2250 und 2500, ziemlich scharfkantige, nach Rot abgeschattigte Banden (Tafel II, Fig. 3), die sehr wahrscheinlich den Spektren der Klasse II angehören, und dementsprechend CdJ_2 und ZnJ_2 zugeschrieben werden. Tabelle 15 enthält die Kanten für CdJ_2 , nach Ober- und Untergruppen numeriert.

Dass keine Auflösung in Einzelbanden beobachtet werden kann, muss allerdings auffallen. Denn einmal ist das Molekül von CdJ_2 bedeutend leichter (rund 20%) als dasjenige von HgJ_2 , zum andern aber die Quarzdispersion bei λ 2300 merklich grösser (rund 3 mal) als bei λ 3000. Ungeachtet dieser Schwierigkeit, die ihre Erklärung vielleicht in der Isotopie des Cadmiums findet, spricht der ganze Aufbau für ein Spektrum der Klasse II. Das Bandensystem lässt sich nämlich analog wie dasjenige von HgJ_2 in ein Gruppenkantenschema einordnen, welches in Figur 13 dargestellt ist. Auch hier kann keine Nullstelle der Zählung ermittelt werden. Die Unbestimmtheit geht sogar noch weiter als bei HgJ_2 . Es können nämlich die in Vertikalkolonnen stehenden Obergruppen

¹⁾ R. MECKE, Ann. d. Phys. **71**, 104, 1923.

²⁾ Und ausser den noch zu erwähnenden diffusen Banden im sichtbaren Spektralgebiet.

Tabelle 15. CdJ₂.

Nummer	<i>S</i>	<i>J</i>	λ	ν	Bemerkung
I, 1	<i>us</i>	0	23 64,0	422 88,0	
II, 2	<i>ms</i>	1	73,9	421 12,0	
II, 3	<i>ms</i>	1	79,7	420 09,5	
III, 3	<i>s</i>	2	83,8	419 37,0	
III, 4	<i>ms</i>	3	89,65	418 34,5	
IV, 4	<i>us</i>	2	93,7	417 63,5	
III, 5	<i>us</i>	1	95,5	417 32,0	
IV, 5	<i>ms</i>	3	99,6	416 61,0	
IV, 6	<i>us</i>	2	24 05,4	415 60,5	
V, 6	<i>us</i>	2	09,6	414 88,0	
V, 7	<i>ms</i>	3	15,6	413 85,0	
VI, 7	<i>us</i>	1	19,7	413 15,0	
V, 8	<i>us</i>	1	21,7	412 81,5	
{	<i>ms</i>	3	25,45	17,0	
	<i>ms</i>	3	25,8	412 11,0	
	<i>us</i>	1	31,6	411 12,5	
VI, 9	<i>us</i>	1	31,6	411 12,5	
VII, 9	<i>s</i>	2	35,55	410 46,0	
{	<i>ms</i>	1	24 41,65	409 43,5	
	<i>us</i>	3	41,9	39,5	
VIII, 10	<i>us</i>	1	45,7	408 75,5	
IX, 10	<i>us</i>	0	49,5	408 12,5	
{	<i>ms</i>	1	51,7	407 75,5	
	<i>us</i>	2	52,15	68,0	
X, 11	<i>uss</i>	0	59,4	406 48,0	
{	<i>ms</i>	1	61,85	406 07,5	
	<i>us</i>	2	62,3	00,0	
{	<i>ms</i>	1	71,85	404 43,5	
	<i>ms</i>	2	72,35	35,0	
Folgen noch einige sehr schwache Bandkanten.					

von Figur 13 auch andersartig angeordnet werden¹⁾, ohne dass die Konstanz der Frequenzdifferenzen $\Delta \nu$ darunter leidet. Dies rührt daher, dass die $\Delta \nu$ von Horizontal- zu Horizontalreihe nicht zunehmen ($\Delta \nu_{2,3} = 102,5$; $\Delta \nu_{10,11} = 100,0$).

¹⁾ Nämlich durch entsprechende Vertikalverschiebung nach auf- oder abwärts, was zwar andere, aber ebenfalls konstante Werte, in den Vertikalreihen zur Folge hat.

Das analog gebaute, von $\lambda\lambda$ 2250—2400 reichende Spektrum von ZnJ_2 ist so lichtschwach¹⁾, dass eine Einordnung nicht durchgeführt werden konnte. Von einer Wiedergabe der gemessenen Werte, die offenbar unvollständig sind, wird daher abgesehen.

Zusammenfassend kann über diese Klasse von Bandensystemen Folgendes ausgesagt werden. Die Spektren der Klasse II setzen sich aus einer dreifachen Mannigfaltigkeit von Banden, nämlich aus Obergruppen, Untergruppen und Einzelbanden zu-

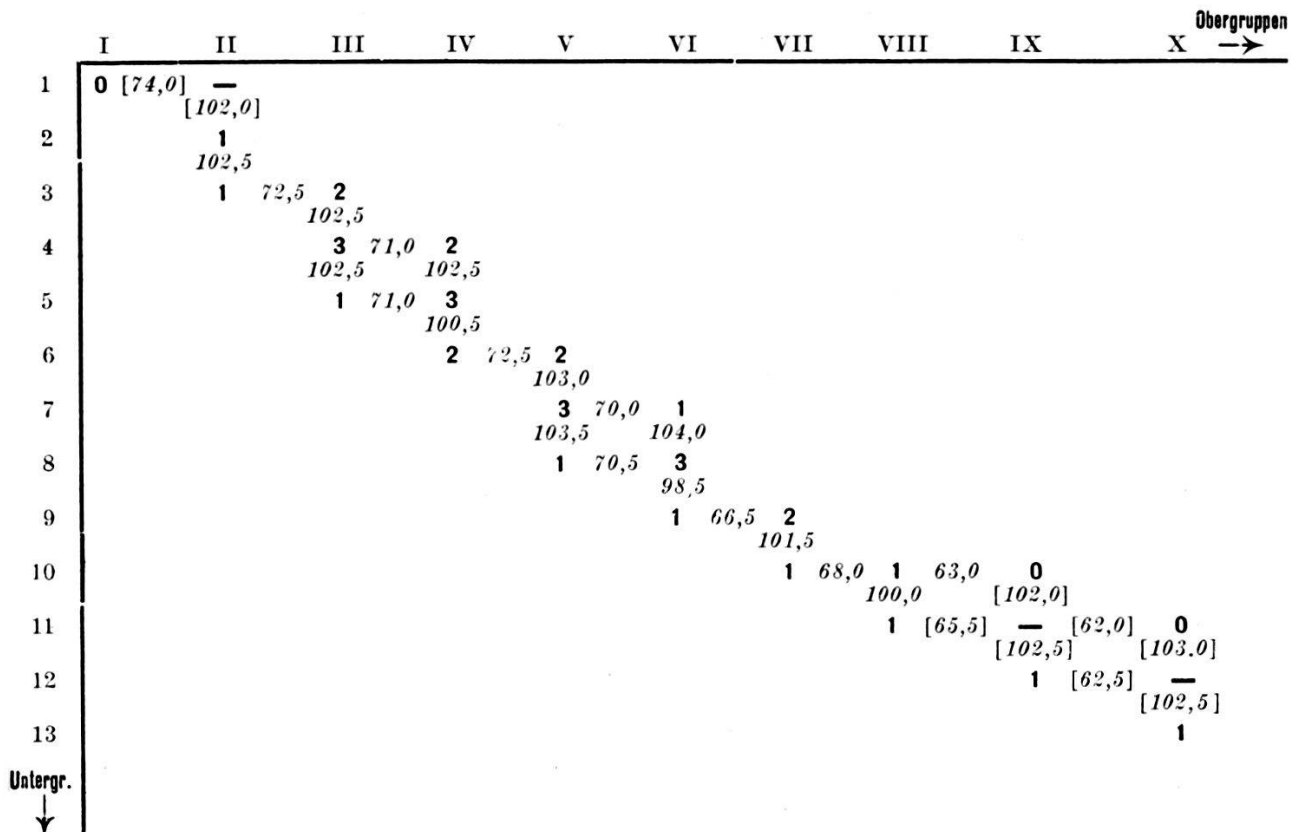


Fig. 13. Gruppenkantenschema von CdJ_2 .

sammen. Die vorliegenden Ergebnisse scheinen dafür zu sprechen, dass sich sämtliche Bandkanten in ein räumliches Kantenschema einordnen lassen müssen, in welchem die Differenzen der Schwingungszahlen zwischen je zwei Reihen (longitudinalen, transversalen und vertikalen) konstant sind. Darüber, ob auch hier, wie bei den normalen Deslandres'schen Kantengesetzen, quadratische Formeln zur Darstellung der Kantengesetze ausreichen, kann vorläufig nicht entschieden werden²⁾. Unbestimmt bleibt ferner

¹⁾ Möglicherweise infolge der Absorption der Filmgelatine. Ich war nicht in der Lage, die ohnehin schon reichlich benötigte Zeit durch Untersuchungen im Schumanngebiet zu verlängern.

²⁾ Das Gruppenkantenschema von HgJ_2 (Fig. 12) scheint eher auf kubische Formeln hinzuweisen.

die Festsetzung einer Nullnumerierung, sowohl für Ober- wie für Untergruppen¹⁾.

Als Träger dieser Bandensysteme dürften dreiatomige Moleküle in Frage kommen, mit Rücksicht auf die chemische Stabilität also das MeHal_2 .

III. Bandensysteme der Klasse III.

Wie aus Tabelle 2 entnommen werden kann, zeigen alle hier untersuchten 9 Halogensalze zwischen λ 6600—3500 diffuse, wahrscheinlich nach Rot abgeschattierte Bandensysteme. Zahlenmässige Gesetze lassen sich nicht feststellen. Eine Wiedergabe der nur sehr ungenauen Daten soll daher unterbleiben, um so mehr, als gerade diese Klasse von Spektren am meisten bekannt geworden ist (vgl. die in § 1 zitierten Literaturangaben). Speziell haben die Banden der drei Quecksilberhalogenide die Aufmerksamkeit mehrfach auf sich gelenkt, so dass sich hier weitere Bemerkungen erübrigen.

Von den Cadmium- und Zinkhalogeniden zeigen besonders die beiden Jodide typische Spektren. Das Bandensystem von Cadmium-Jodid (Tafel II, Fig. 4) setzt am langwelligen Ende, etwa bei λ 6600, mit grosser Intensität ein. Zwischen λ 6400 und 5400 lassen sich rund 50 sehr diffuse Banden feststellen, die in Abständen von durchschnittlich 20 Å aufeinanderfolgen. Nach Gruppen von 5 bis 7 Banden treten immer wieder völlig verwaschene Stellen auf, die keine Struktur mehr erkennen lassen. Eine Aufnahme mit dem Plangitter in zweiter Ordnung zeigt zwar keine scharfen, aber deutlich nach Rot abgeschattierte Banden. Als strukturloser Grund (Kontinuum) kann das Bandensystem bis gegen λ 3600 verfolgt werden.

Zinkjodid zeigt ein ganz analoges Spektrum, mit dem Unterschied, dass der Systemkopf bei λ 6100 einsetzt, die Auflösung in diffuse Banden aber zwischen λ 6000 und 5200. Das Kontinuum reicht auch etwa bis λ 3600.

Bei den Bromiden und Chloriden kommt es nicht zur Bildung eines Systemkopfes, der aber möglicherweise oberhalb λ 7000 liegen mag²⁾. Von Rot bis Blau beobachtet man nur ein kon-

¹⁾ Für die Einzelbanden wird offenbar die Kante einer Untergruppe die Nullbande bilden.

²⁾ Im Hinblick auf die Lage der Bandensysteme der drei Quecksilberhalogenide, die mit abnehmendem Molekülgewicht mehr gegen lange Wellen zu liegen, ist dies sogar als wahrscheinlich anzusehen.

tinuierliches Spektrum. Dagegen zeigen Quarzaufnahmen zwischen $\lambda\lambda$ 4500 und 3500 Auflösung in zahlreiche, diffuse Banden.

Bei Zinkchlorid, dem leichtesten der 9 Moleküle, erstrecken sich diese Banden von $\lambda\lambda$ 4600 bis 3200 und sind relativ deutlich ausgebildet. Nicht nur gestatten sie die Rotabschattierung sicher festzustellen, sie lassen sogar zwischen $\lambda\lambda$ 3700 und 3200 eine teilweise Auflösung erkennen. Wahrscheinlich handelt es sich hier um Bandenlinien¹⁾, die aber durchaus keine regelmässige Anordnung zeigen. Der Abstand zweier Linien beträgt 1 bis 2 Å, derjenige zweier Kanten etwa 25 bis 30 Å.

Über die Träger dieser Spektren kann auf Grund der vorliegenden Messungen nichts ausgesagt werden. Dagegen sei auf die eingehenden Untersuchungen von TEREIN²⁾ hingewiesen, der bei den Quecksilberhalogeniden zum Schluss gelangt, dass als Träger nur die zweiatomigen Moleküle in Frage kommen können. Ob dies mit den Banden der Klasse I, denen erwiesenermassen zweiatomige Moleküle zu Grunde liegen, in Einklang zu bringen ist, erscheint fraglich.

§ 4. Zusammenfassung.

Die Spektren der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide werden im Geisslerrohr erzeugt und zwischen $\lambda\lambda$ 7000 und 2300 Å photographiert. Es können drei Klassen von Bandkantensystemen unterschieden werden.

I. Bandensysteme der Klasse I lassen sich in Kantenformeln darstellen. Sie genügen ferner der Isotopengleichung von MULLIKEN. Als Träger sind zweiatomige Moleküle anzusprechen. Hierher gehören die Spektren von HgCl, HgBr, CdJ, CdBr und ZnJ.

II. Bandensysteme der Klasse II zeigen eine dreimannigfache Struktur, die in Obergruppen, Untergruppen und Einzelbanden besteht. Einordnung der Banden in ein räumliches Kanten-schema scheint möglich zu sein. Als Träger dürften dreiatomige Moleküle in Frage kommen. Hierher gehören die Spektren von HgCl₂, HgBr₂, HgJ₂, CdJ₂ und ZnJ₂.

III. Bandensysteme der Klasse III bestehen in weitausgedehnten, teils in diffuse Banden aufgelösten, teils völlig kontinuierlich aussehenden Spektren. Irgendwelche quantitative Gesetz-

¹⁾ Die Unschärfe (Breite) lässt auch an Unterbanden (wie bei den Spektren der Klasse II) denken.

²⁾ A. TEREIN, loc. cit.

Erläuterung zu Tafel II.
(Spektren der Klasse II und III.)

Fig. 1.

Quecksilberbromid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen (Forts. von Fig. 3, Tafel I). Spektrum von HgBr_2 .

Fig. 2.

Quecksilberjodid im langwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Die ersten vier Obergruppen (I bis IV) von HgJ_2 sind durch Striche markiert.

Fig. 3.

Cadmiumjodid im kurzwelligen Ultraviolett, Aufnahme mit 3 Quarzprismen. Das Bandensystem von CdJ_2 zeigt nach Rot abschwächte Banden, die sich in Obergruppen zusammenfassen lassen.

Fig. 4.

Cadmiumjodid im Rot, Aufnahme mit dem Plangitter in 2. Ordnung. Diffuses Bandensystem der Klasse III.

TAFEL II

