Zeitschrift:	Helvetica Physica Acta
Band:	7 (1934)
Heft:	III
Artikel:	Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Galliumhalogenide mit einem Anhang über ein Spektrum des Galliumoxyds
Autor:	Miescher, E. / Wehrli, M.
DOI:	https://doi.org/10.5169/seals-110370

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. <u>Mehr erfahren</u>

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. <u>En savoir plus</u>

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. <u>Find out more</u>

Download PDF: 04.07.2025

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

Spektroskopische Untersuchung dampfförmiger Galliumhalogenide

mit einem Anhang über ein Spektrum des Galliumoxyds von E. Miescher und M. Wehrli (Basel).

(15. II. 34.)

Inhalt: GaCl, GaBr und GaJ geben analoge Spektren wie die in Arbeit I¹) behandelten entsprechenden In-salze. Man erhält, etwas nach kurzen Wellen verschoben, für jedes Molekül wiederum 3 Bandensysteme A, B und C, deren Analyse durchgeführt wird. Neben den Isotopen der Halogene werden auch die des Galliums (Ga₆₉ und Ga₇₁) beobachtet. Alle 3 Systeme haben den Grundzustand $({}^{1}\Sigma_{0}^{+})$ gemeinsam, sie werden als ${}^{1}\Pi_{1} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ (C), ${}^{3}\Pi_{1} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ (B), ${}^{3}\Pi_{0}^{+}-{}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ (A) Übergänge gedeutet. Im Spektrum des GaJ wird wie beim InJ innerhalb der Systeme A und B das Umklappen der Abschattierung aus anfänglicher Violettabschattierung in Rotabschattierung beobachtet, auch treten wiederum Bandenzweige auf, die beiderseits Kanten haben, wovon die zweite Kante als Folge der Ausdehnung des Moleküls durch die mit zunehmender Rotation wachsende Zentrifugalkraft entsteht. Es ergeben sich aus den Spektren die folgenden Dissoziationsarbeiten: GaCl 4,9, GaBr 4,1, GaJ 3,3 Volt. Ein Vergleich aller vorliegenden Daten über die Ga-, In- und Tl-Halogenide (Tabelle 14), die zusammen eine Gruppe von Molekülen ähnlicher Struktur bilden, führt dazu, die von Butkow bei den Tl-halogeniden gefundenen Bandensysteme dem Übergang ${}^{1}\Pi_{1} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ zuzuordnen. Aus der Übersicht über die Gruppe ergeben sich ferner die folgenden empirischen Gesetzmässigkeiten: Die Termhöhen nehmen annähernd linear ab mit der Summe der Ordnungszahlen der beiden das Molekül bildenden Atome. Die Differenz der beiden beobachteten Komponenten des $^{3}\Pi$ -Terms ist fast unabhängig vom Halogen und wächst vom Gallium- zum Indiumsalz. Die Kernfrequenzen des Grundzustandes für Moleküle, die dasselbe Metall enthalten, erfüllen die Rosen'sche Formel. Dagegen wird die geringe Verlagerung der Minima der Potentialkurven der beiden tiefsten Zustände, wie aus der Abschattierung und der darin zu beobachtenden Umklapperscheinung folgt, sowie die Änderung der Konstanten der quasielastischen Bindung im Minimum fast allein durch das Halogen bestimmt. Die sowohl bei GaCl wie bei InCl im ${}^{1}\Pi_{1}$ -Zustand beobachtete Prädissoziation wird durch einen weiteren abstossenden Term gedeutet, der auch das im ferneren Ultraviolett gelegene Absorptionskontinuum hervorruft.

Als Anhang werden Daten und Analyse eines neuen Spektrums mitgeteilt, das beim Verbrennen von Gallium in der Knallgasflamme ausgesandt wird und das dem GaO Molekül zugeordnet wird. § 1. Einleitung. In unmittelbarem Anschluss an die vorhergehende Arbeit¹) über die Indiumhalogenide enthält die vorliegende Arbeit die Resultate der gleichzeitig vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung der Halogenide des Galliums. Vorläufige Mitteilungen über die Ergebnisse erfolgten an der Frühjahrs- und Herbsttagung der Schweizerischen Physikalischen Gesellschaft.²)

Die Halogenide des Galliums verhalten sich chemisch weitgehend analog wie die des Indiums. Sie bilden ebenfalls leichtflüchtige und stark hygroskopische Verbindungen. Die Methodik zur Erlangung von Emissions- und Absorptionsspektren bleibt genau dieselbe und ist in Arbeit I beschrieben. Im Gegensatz zum In bildet Ga zwar keine chemisch isolierbaren einwertigen Salze. Trotzdem gelingt es leicht, das Spektrum der 2-atomigen Salze in Absorption zu erhalten, wenn nur das Absorptionsgefäss einen Überschuss von Ga-Metall enthält. Ohne diesen Überschuss bekommt man vorwiegend kontinuierliche Absorption durch die mehratomigen Moleküle.

Nach den Untersuchungen von $Aston^3$) besteht Ga aus 2 Isotopen Ga_{69} und Ga_{71} , wovon Ga_{71} , wie aus dem chemisch erhaltenen Atomgewicht 69,72 hervorgeht, weniger häufig ist. In den Spektren treten also neben den Isotopen des Cl und Br auch die des Ga auf.

§ 2. Herstellung der Salze. Ausgangsmaterial bildet das Ga-Metall von E. Merck (Darmstadt) und Th. Schuchardt (Görlitz), dessen Reinheit für diesen Zweck genügt.

 $GaCl_2$ wird hergestellt durch Überleiten von trockener HCl über das Metall im Pyrexrohr und mässigem Erwärmen. Es bildet sich teilweise äusserst leichtflüchtiges GaCl₃. Durch Erhitzen zusammen mit überschüssigem Ga-Metall im ausgepumpten und abgeschmolzenen Pyrexrohr entsteht GaCl₂ rein. Beim Umsublimieren dieses Salzes scheidet sich jedoch leicht etwas Ga-Metall aus, was von einer teilweisen Umbildung in das 3-wertige Salz herrührt.

 $GaBr_2$ entsteht völlig analog, indem an Stelle des HCl-Stromes ein trockener mit Br_2 gesättigter CO_2 -Strom tritt.

GaJ wird erhalten durch direkte Reaktion von Jod und Metall im Überschuss in einem Ansatz des evakuierten Absorptionsgefässes.

1) M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta 7, 298, 1934 (Arbeit I).

2) E. MIESCHER und M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta 6, 256 und 458, 1933.

.

³) F. W. ASTON, Mass-Spectra and Isotopes, 1933, S. 125, Phil. Mag. 47, 397, 1924.

Resultate.

§ 3. Jedes der 2-atomigen Moleküle GaCl, GaBr und GaJ gibt im ultravioletten Spektralbereich drei Systeme von Banden, die mit A, B und C bezeichnet werden. Alle Systeme sind gegenüber den entsprechenden der In-Salze etwas nach kurzen Wellen hin verschoben. Die kurzwelligen Systeme C sind mit dem Hilger *E*-Quarzspektrographen aufgenommen, die sehr nahe zusammenfallenden und einander überdeckenden Systeme A und B mit dem 3m-Rowlandgitter in 2. Ordnung.

§ 4. GaCl. Auf dem kontinuierlichen Grund der Wasserstofflampe tritt System C (Fig. 1) auf bei einer Temperatur des Absorp-



GaCl System C.

Absorptionsaufnahmen am Quarzspektrographen. Temperatur des Dampfes in a) 250°, in b) 450°. In b) erkennt man zwischen den scharfen (0,4)- und (0,5)-Kanten die diffuse (1,5)-Bande, die zum prädissoziierenden v' = 1 Niveau führt.

tionsgefässes von 100°—200°. Es besteht, beginnend bei 2491 Å.-E., aus einer einfachen Folge von rotabschattierten Banden¹), die sich bei Temperaturen bis 700° mit stark abnehmender Intensität bis 2700 Å.E. ausdehnt. Die Banden entsprechen den Übergängen aus den Schwingungsniveaus des Grundzustandes zum nullten Schwingungsniveau des angeregten Zustandes. Sie zeigen die Isotopenaufspaltung des Cl, in den höhern Gliedern ausserdem, wenn auch nicht messbar, die des Ga. Zwischen je zwei dieser Banden mit scharfer Kante fällt eine zu einem schmalen, fast symmetrischen Kontinuum verwaschene Bande. Diese entsprechen

¹) J. G. FRAYNE und A. W. SMITH, Phys. Rev. **27**, 23, 1926 finden dieses Spektrum im Ga-Dampf bei 1500[°] ohne weiter darauf einzugehen. den Übergängen zum 1. Schwingungsniveau des angeregten Zustandes, der prädissoziiert. Tabelle 1 enthält die gemessenen Zahlenwerte und die Zuordnung zu den Quantenzahlen v' und v'', Tabelle 2 gibt das Kantenschema mit den Intensitäten.

$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	$\lambda_{\rm {\AA,E.}}$	<i>v</i> _{cm-1}	v', v''	ber. – beob.	Bemerkungen
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	9410	41330			Kontinuum
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2410	40960	1.0		sobmolos Kontinuum
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2400 6	40120	1,0	0	semmales ixonomuum
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2490,0	40139	0,0	0	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2513,3	39776	0,1	0	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2535,1	39434	0,2*)	- 3	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2536,5	39413	0,2	+3	(Hg-linie)
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2558,1	39080	0,3*)	0	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2559,3	39061	0,3	-3	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2575	38820	1,4		schmales Kontinuum
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2581,2	38730	0,4*)	+1	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2583,0	38703	0,4	0	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2599	38460	1,5		,, ,,
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2604,4	38385	0,5*)	0	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2606.7	38351	0.5	-1	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2623	38110	1.6		
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2628.1	38039	0.6*)	+2	,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,,
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2630.9	37998	0,6	+1	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2600,0	37750	1 7	1 4	
$\begin{array}{c ccccccccccccccccccccccccccccccccccc$	2655 0	37654	0.7	_ 3	,, ,,
2013 31400 1, 8 ,, ,,	2000,0	97400	1 0	-0	
	2013	37400	1,8		,, ,,
2700 37030 1,9 ,, ,,	2700	37030	1,9		,, ,,

Tabelle 1.

System C des GaCl.

*) GaCl₃₇.

Tabelle 2.

Kantenschema, $GaCl_{35}$, System C.

v' v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
0	10	8	6	4	2	1	0	0	Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna Anna	
1	8				2	1	0	0	00	00

Man erhält als Kantenformel für GaCl₃₅:

$$egin{aligned}
u &= 40261 + 120 \quad (v' \ + rac{1}{2}) \ &- 365, 0(v'' \ + rac{1}{2}) + 1, 2 \quad (v'' \ + rac{1}{2})^2. \end{aligned}$$

Für die $GaCl_{37}$ -Kanten [mit *) bezeichnet] erfolgt die Berechnung mittels des Isotopiefaktors $\rho = 0,982$. Es ist zu bemerken, dass infolge der starken Prädissoziation schon des Termes v' = 1 die Kernfrequenz im angeregten Zustande nur ungefähr ermittelt werden kann (± 20 cm⁻¹). Es bleibt also auch im Elektronensprung eine Unbestimmtheit der halben Grösse. Die Anharmonizität des oberen Zustandes bleibt völlig unbestimmt.

Auf der kurzwelligen Seite des Systems C setzt langsam, mit der Temperatur zunehmend kontinuierliche Absorption ein, jedoch lässt sich auch ein schmales Kontinuum beobachten, dessen Maximum bei 2419 Å.E. liegt.

§ 5. Systeme A und B. Die Aufnahmen mit dem Quarzspektrographen zeigen im Gebiete 3250—3470 Å.E. ein weiteres Absorptionsspektrum des GaCl von einfachem Bau, aus violett abschattierten Banden bestehend, das erst bei etwas höherer Temperatur als das System C erscheint. Man glaubt regelmässige



Gitteraufnahme, GaCl, Systeme A und B.

Folgen von Kantengruppen zu sehen und das Spektrum in ein einziges Kantenschema einordnen zu können. Erst die Gitteraufnahmen mit den darauf zu beobachtenden Isotopenkanten zeigen, dass das Spektrum aus zwei eng überlagerten nahezu gleichen Systemen besteht. Die enge Überlagerung kommt dadurch zu Stande, dass der Betrag der Verschiebung der beiden Systeme gegeneinander nahezu gleich den Kernfrequenzen ist, die unter sich auch nur wenig verschieden sind. Daraus erklärt sich die scheinbar einfache Struktur des Spektrums bei kleiner Dispersion. In Fig. 2 ist eine am Gitter erhaltene Aufnahme abgebildet, darunter die Verteilung der Kanten auf die zwei Systeme.

§6. System A. Tabelle 3 enthält das Zahlenmaterial, Tabelle 4 gibt das zugehörige Kantenschema.

Tabelle 3.

System A des GaCl.

$\lambda_{\dot{A}.E.}$	$\nu_{\rm cm^{-1}}$	v', v''	ber.— beob.	
3469,47	28814,6	0,2	0	
3465,62	28846.6	1,3	+1	
3461,92	28877,5	2,4	0	
3426,52	29175.8	0,1	0	
3425,76	29182,3	0,1 *)	0	
3423,00	29205,8	1,2	0	
3422,28	29211,9	1,2*)	0	
3419,70	29234,0	2,3	-1	
3419,00	29240,0	2,3*)	-1	
3384,40	29538,9	0,0	0	
3381,24	29566,4	1,1	0	
3341,31	29919,8	1,0**)	+1	
3341,03	29922,3	1,0*)	0	
3340,46	29927,4	1,0 *)	0	
3340,22	29929,6	1,0	0	
3338,74	29942,8	2,1**)	0	
3338,54	29944,6	2,1*)	+1	
3337,89	29950,5	2,1 *)	0	
3337,67	29952,4	2,1	0	
3336,48	29963,1	3,2**)	0	
3336,25	29965,2	3,2*)	0	
3335,65	29970,6	3,2 *)	0	
3335,41	29972,7	3,2	0	
3333,63	29988,7	4,3	+1	
3299,16	30302,0	2,0*)	0	
3298,12	30311,6	2,0 *)	0	
3297,75	30315,0	2,0	0	vordeckt 3, 1**)
3297,33	30318,9	3,1*)	-1	×
3296,22	30329,1	3,1 *)	0	,, 4,2**)
3295,75	30333,4	3,1	0	,, 4,2*)
3294,55	30344,4	4,2 *)	0	,, 5 , 3**)
3294,12	30348,4	4,2	0	,, 5,3*)
3293,06	30358,2	5,3*)	-2	
3292,68	30361,7	5,3	-1	
3291,94	30368,5	6,4 *)	-2	Gegenseitige
3291,53	30372,3	6,4	-2	Überdeckung
3291,09	30376,3	7,5 *)	- 3	der Isotopen-
3290,77	30379,3	7,5	-1	anten
3255,59	30707,6	6,3*)	0	
3253,56	30726,7	6,3	0	J

, *) $Ga_{69}Cl_{37}$, *) $Ga_{71}Cl_{35}$, **) $Ga_{71}Cl_{37}$

Spektren dampfförmiger Galliumhalogenide.

	Kanten	schema	$\mathrm{Ga}_{69}\mathrm{Cl}_{35}$, Syste	m A.	AL
v' v''	0	1	2	3	4	5
0	6	3	0			
1	3	4	2	0		
2	1	3		0	0	
3		2	2			
4			2	1		
5				1		
3				1	0	
7						0

Tab	elle	5.

System B des GaCl.

$\lambda_{\mathrm{\AA,E.}}$	<i>v</i> _{cm⁻¹}	v', v''	ber. — beob.	
3429,95 3429,59 3387,96 3387,78 3346,80 3346,46	$\begin{array}{c} 29146,6\\ 29149,7\\ 29507,8\\ 29509,4\\ 29870,7\\ 29873,8\\ \end{array}$	$\begin{array}{c} 0, 2 \\ 0, 2_{*}) \\ 0, 1 \\ 0, 1_{*}) \\ 0, 0 \\ 0, 0 \end{array}$	+1 +1 +1 = 0 = 0 = 0 = 0	Q-Zweig
3343,71 3304,64 3304,41 3303,88 3303,66 3303,28	29898,3 30251,8 30253,9 30258,8 30260,8 30264,3	1,1 1,0**) 1,0*) 1,0*) 1,0 1,0	0 0 0 0	Q-Zweig
$\begin{array}{r} \textbf{3301,98}\\ \textbf{3301,44}\\ \textbf{3301,21}\\ \textbf{3264,01}\\ \textbf{3263,62}\\ \textbf{3263,18} \end{array}$	$\begin{array}{c} 30276,2\\ 30281,1\\ 30283,2\\ 30628,3\\ 30632,0\\ 30632,0\\ 30632,0\\ \end{array}$	$2, 1^*)$ $2, 1_*)$ 2, 1 $2, 0^{**})$ $2, 0^*)$ $2, 0^*)$	0 0 0 0	$Q extsf{-}\mathbf{Zweig}$
$\begin{array}{r} 3262,53\\ 3262,14\\ 3261,72\\ 3260,60\\ 3260,22\\ 3259,07\\ 3258,66\end{array}$	$\begin{array}{c c} 30642,3\\ 30645,9\\ 30649,9\\ 30660,4\\ 30664,0\\ 30674,8\\ 30678,6\end{array}$	$ \begin{array}{c} 2, 0_{*} \\ 2, 0 \\ 3, 1^{*} \\ 3, 1_{*} \\ 3, 1 \\ 4, 2_{*} \\ 4, 2 \end{array} $	$ \begin{array}{c} 0 \\ 0 \\ -1 \\ 0 \\ -1 \\ -1 \\ -1 \end{array} $	T S S
3257,30 3222,18 3221,43 3220,87	$\begin{array}{c} 30678, 0\\ 30691, 5\\ 31026, 0\\ 31033, 2\\ 31038, 6\end{array}$	$\begin{array}{c} 4, 2\\ 5, 3\\ 3, 0\\ 4, 1_*)\\ 4, 1\end{array}$	-1 -2 0 0 0 0	

 $0\,,\,2^{*})$ ist sichtbar, aber nicht messbar.

*) $Ga_{69}Cl_{37}$, *) $Ga_{71}Cl_{35}$, **) $Ga_{71}Cl_{37}$

22

Aus Tabelle 3 erkennt man, dass an mehreren Banden [z. B. (1,0)] alle vier zu erwartenden Kanten gemessen sind, die den vier isotopen Molekülen Ga₆₉Cl₃₅, Ga₆₉Cl₃₇, Ga₇₁Cl₃₅, Ga₇₁Cl₃₇ entsprechen. Die durch das Cl (Isotopenfaktor $\rho = 0,982$) bewirkte Isotopenaufspaltung ist etwa viermal so gross als die durch das Ga ($\rho = 0,995$) bedingte.

Als Kantenformel für Ga₆₉Cl₃₅ ergibt sich:

$$v = 29524, 1 + 395, 8 (v' + \frac{1}{2}) - 2, 5 (v' + \frac{1}{2})^{2} - 365, 5 (v'' + \frac{1}{2}) + 1, 2 (v'' + \frac{1}{2})^{2}.$$
(2)

Die Berechnung nach dieser Formel (für die Isotopenkanten unter Zuziehung der angeführten Isotopenfaktoren) ergibt Abweichungen von den beobachteten Zahlen, die mit Ausnahme des Gebietes starker gegenseitiger Überdeckung, wo die Messung schwierig ist, 1 cm^{-1} nicht überschreiten.

§ 7. System B. Tabelle 5 enthält die gemessenen Kanten und die Zuordnung der Quantenzahlen. Tab. 6 gibt das Kantenschema. Für das Molekül Ga₆₉Cl₃₅ berechnet sich die Kantenformel:

$$\nu = 29855,7 + 395,1 \quad (v' + \frac{1}{2}) - 2,5 \quad (v' + \frac{1}{2})^2 \\
 - 364,3 \quad (v'' + \frac{1}{2}) + 0,9 \quad (v'' + \frac{1}{2})^2.$$
(3)

Einzelne Kanten des Systems B haben auf der kurzwelligen Seite einen schwächeren Begleiter im Abstand von etwa 4 cm⁻¹, der den Q-Zweig der Banden bildet. Im allgemeinen gehen jedoch diese Q-Zweige in der Häufung der Isotopenkanten unter.

Tabelle 6.

Kantens	chema	GaCl ₃₅ ,	System	В.
v' v''	0	1	2	3
0	6	3	0	
1	3	2		
2	2	1		
3	0	2		
4		0	1	
5				0

§ 8. GaBr. Das System C des GaBr besteht wie das analoge Spektrum des InBr aus einer Reihe von Intensitätsfluktuationen. Die erste Kolonne der Tabelle 7 gibt die Wellenlängen der Absorptionsmaxima. Sind mehrere Werte bei demselben Maximum angegeben, so stammen diese aus verschiedenen Spektralauf-

Spektren dampfförmiger Galliumhalogenide.

nahmen. Die zweite Kolonne enthält Wellenlängen, welche von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹) gemessen worden sind. Wie H. KUHN²) gezeigt hat, entsteht ein Fluktuationsspektrum dann, wenn die Potentialkurve des oberen Zustandes flach abstossend verläuft, oder ein flaches Minimum bei viel grösserem Kernabstand liegt als das Minimum des unteren Zustandes. In der vierten Kolonne sind die Differenzen der Schwingungszahlen $\Delta \nu$ einge-

System o des Gabi (Fluctuationsspectrum).							
λ _{Å.E.} , Maxima	P.u.H.	v _{cm-1}	Δν	$v^{\prime\prime}$	$\begin{vmatrix} \nu + \\ G(v'' + \frac{1}{2}) \end{vmatrix}$		
2679, 2680 2720, unsicher 2754 2786, 2784 2817, 2815, 2815 2844, 2842 2870, 2871 2901, 2903, 2902 2930, 2931 2956, 2957, 2959 2987, 2988, 2987 3016 3044	2667 2718 2756 2790 2819 2849 2849 2874	37310 36750 36300 35900 35500 35160 34820 34450 34450 34450 34410 33800 33470 33150 32840	560 450 400 340 340 370 340 310 330 320 310	0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 12	37440 37140 36950 36810 36670 36580 36580 36500 36380 36290 36230 36140 36070 36000		

Tabelle 7.							
System	С	des	GaBr	(Fluktuationsspektrum).			

 $G(v'' + \frac{1}{2}) = 262,8 (v'' + \frac{1}{2}) - 0,87 (v'' + \frac{1}{2})^2.$

tragen, welche im allgemeinen wie beim TlJ und InBr mit ν abnehmen. Eine Art Störung (zu grosses $\Delta \nu$), die ausserhalb der Messfehler liegt, scheint beim 8. Maximum vorzuliegen. A. PE-TRIKALN und J. HOCHBERG beobachteten leider nur bis an die Störung heran. Ordnet man das bei tiefen Temperaturen allein vorhandene erste Maximum der Quantenzahl $\nu'' = 0$ des untern Zustandes zu und die folgenden Maxima den nächst höhern Schwingungstermen, so kann man die absolute Lage der obern Potentialkurve nach H. KUHN roh berechnen, indem man zu ν die zugehörige Energie des untern Zustandes addiert. Die letzte Kolonne enthält die errechneten Wellenzahlen, die, wie erwartet, mit wachsendem ν'' abnehmen. Die Funktion $G(\nu'' + \frac{1}{2})$ ist dabei dem § 9 entnommen.

¹⁾ A. PETRIKALN und J. HOCHBERG, Zeitschr. f. Phys. 86, 214, 1933.

²) H. KUHN, Zeitschr. f. Phys. 63, 458, 1930.

Tabelle 8. System A des GaBr.

$\lambda_{\dot{A}.E.}$	v _{cm-1}	v', v''	berbeob.	
3616,78	27641,1			
3616,09	27646,3	0,2	0	
3615, 66	27649,6]]		
3615, 21	27653,1			
3614,87	27655,7	1,3	0	
3614,51	27658,4			
3583,06	27901,2			
3582,77	27903,4		+2	
3582,59	27904,8]]		
3582,10	27908,7			
3581,85	27910,6		+2	
3581,66	27912,1]]	1	
3549,31	28166,5	0,0	0	
3526,66	28347,4	9,8	0	diffus
3523,79	28370,5	8,7	0	
3521,43	28389,5	7,6	0	
3519,49	28405,1	6,5	0	
3517,96	28417,5	5,4	0	
3517,02	28425,1		-	
3516,84	28426,5	4,3	0	
3516,68	28428,1	J		
3516,29	28431,0			
3516,10	28432,5	$\left\{\begin{array}{c} 3, 2 \\ 2 \\ 3 \\ 2 \\ 3 \\ 1 \\ 0 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1 \\ 1$	-1 +1	
3515,87	28434,4] 3,2 2,1	0	
3492,64	28598,9	9,7	-1	diffus
3492,92	28621,2	8,6	0	
3490,72	28639,2			
3490,40	28641,8	7,5	0	
3490,17	28643,7	l ý		
3488,64	28656,3			
3488,34	28658,8	0,4	0	
3488,11	28660,7			
3487,04	28669,4			8
3480,08	28672,4	3,3	+1	
3480,30	28075,0			
3480,71	20000,4	1 9	11	
2485.04	28085,1	4,2		
3482 08	28000,9 98604 R	2.0	L 1	
3450 RQ	28806 1	7 4		
3457 07	28910.4	, , +		
3457 55	28915.0			
3457 34	28915.7	6,3	-1	
3456 98	28918.7			
3456.18	28925 4	1		
3455.77	28928.9			
3455.59	28930.4	$\{5, 2$	0	
3455.17	28933.9			
3454.56	28939.0	1		
3454.03	28943.4	4,1	0	
3453,51	28947.8			
3453,03	28951,8]]]	0	
3452,59	28955,5	3,0		
6143	4) ····································	1 55		1

§ 9. Die Systeme A und B des GaBr verhalten sich in ihrem Aufbau ganz ähnlich den Spektren A und B des InBr; sie sind jedoch, wie das schon beim GaCl der Fall war, näher zusammengerückt, so dass sie sich gegenseitig noch stärker überlagern. Auch hier entscheidet der Isotopieeffekt über die Zuteilung der Banden in die beiden Systeme. Jede Bande ist vierfach entsprechend den vier isotopen Molekülen Ga₆₉Br₇₉, Ga₇₁Br₇₉, Ga₆₉Br₈₁, Ga₇₁Br₈₁. Die zu den zwei mittleren Molekülen gehörenden Kanten fallen jedoch wegen des geringen Unterschiedes in den reduzierten Massen so eng zusammen, dass sie meistens nicht getrennt erscheinen, sondern eine einzige breitere Kante bilden. In Tabelle 8 sind die gemessenen Kanten des Systems A enthalten.

Tabelle 9 gibt das zum Molekül Ga₆₉Br₈₁ gehörende Kantenschema mit den geschätzten Intensitäten.

8
×
0 d

Tabelle 9.Kantenschema GacoBrot System A

-= verdeckte Kanten. d= diffuse.

• berechnete Konvergenzstellen der Kantengruppen.

Die Kantenformel für Ga₆₉Br₈₁ lautet:

$$v = 28161,8 + 272,2 \ (v' + \frac{1}{2}) - 2,53 \ (v' + \frac{1}{2})^2 - 262,8 \ (v'' + \frac{1}{2}) + 0,87 \ (v'' + \frac{1}{2})^2.$$
(4)

Wie man aus Tabelle 8 erkennt, ergeben sich Abweichungen von den beobachteten Werten von maximal 2 cm^{-1} .

An Hand der Fig. 3 soll gezeigt werden, dass die aus der Formel (4) und den auf $Ga_{69}Br_{81}$ bezogenen Isotopenfaktoren

 $\begin{array}{l} {\rm Ga_{71}Br_{81}:} \ \varrho = 0.99238 \\ {\rm Ga_{71}Br_{79}:} \ \varrho = 0.99819 \\ {\rm Ga_{69}Br_{79}:} \ \varrho = 1.00582 \end{array}$

berechnete Isotopenaufspaltung mit der beobachteten übereinstimmt. In der Fig. 3 ist nach Tabelle 8 das Aufspaltungsbild für 5 Banden aufgezeichnet, dazu das berechnete Bild. Man erkennt die gute Übereinstimmung.

Die Banden des Systems A sind nach Violett abschattiert und meist sehr schmal, die beobachteten Kanten gehören zu den P-Zweigen. Nach Tabelle 9 sind die (9,7)- und die (9,8)-Banden diffus, was davon herrühren dürfte, dass hier der P-Zweig keine Kante mehr bildet, ähnlich wie das auch beim InBr eintritt (vgl. Arbeit I) und viel deutlicher beim GaJ zu beobachten ist.



Isotopenaufspaltung des GaBr, System A.

Völlig analog dem entsprechenden Spektrum des InBr weist auch das System A des GaBr Konvergenzstellen der Kantengruppen ($\Delta v = \text{const.}$) auf, da auch hier, wie aus der Kantenformel (4) ersichtlich ist, ω_e' und ω_e'' nur wenig verschieden sind, und zum grösseren ω_e auch das grössere $x_e \omega_e$ gehört. Diese Konvergenzstellen liegen an den im Kantenschema Tabelle 9 mit • bezeichneten Stellen.

10. Die beobachteten Kanten des Systems B von GaBr finden sich in Tabelle 10.

Dieses System weist eine ganz ähnliche Struktur auf wie das System A. Es ist teilweise von A überdeckt. Infolge des Hinzukommens von Q-Zweigen wird die Isotopenaufspaltung vielfach verwischt, so dass die meisten Kanten etwas diffus erscheinen. Immerhin führt doch der Isotopeneffekt, so weit er beobachtet werden kann, zur eindeutigen Zuordnung der Quantenzahlen, vor allem zeichnet sich die (0,0)-Kante durch grosse Schärfe aus. Tabelle 11 stellt das Kantenschema für $Ga_{69}Br_{81}$ dar. Es treten wiederum Konvergenzstellen in den Kantengruppen auf, die durch • bezeichnet sind.

λ _{Å.Ε.}	v _{em-1}	v', v''	berbeob.	Bemerkungen
3568	28020	$\Delta v = -2$		breites Max.
3536,01	28272,4	0,1	+1	
3511,8	28468			diffus
3509,3	28487			,,
3506,9	28507	a a		,,
3504,7	28525	5,5	0	,,
3503,29	28536,4	0,04,4	-1 -2	
3477,2	28751	7,6	-2	,,
3475,2	28767	6,5	-1	,,
3473,6	28780	5,4	0	,,
3472,5	28790	4,3	+1	
3471,5	28797	3,2	+1	
3471.0	28802	1,0 2,1	0 0	R
3446,72	29004,8	7,5	-2	
3444,66	29022,2	6,4	0	
3442,95	29036,6	5,3	+1	
3441.58	29048,1	4,2	+2	a
3441,13	29051,9			Ga71Br81
3440,76	29055,1			Ga71Br79
3440,61	29056,5	$\left \right\rangle$ 3,1	+2	Ga ₆₉ Br ₈₁
3440,28	29059,1	9	- vito puntar ()	Gaso Brzo
3439,47	29065,9	2,0	-2	
				N 💡 * 2

Tabelle 10. System B des GaBr.

	Ta	bell	e 11.		
Kante	nschema	Ga ₆	₉ Br ₈₁	System	B
0	1	2	3	4	Ę

v''

10

v' v''	0	1	2	3	4	5	6
0	5	3	1		a		
1	3•	-					
2	3	3	-•	•			1
3		2	3	_		•	
4			1	2	3		
5				1	1	1	-
6					0	1	ela ¹
7						0	0

- Verdeckte Kanten. • Berechnete Konvergenzstellen. Die Kantenformel für Ga₆₉Br₈₁ ergibt sich zu: $\begin{array}{l} \textit{v} = 28532, 0 + 271, 6 \ (\textit{v}' + \frac{1}{2}) - 2, 50 \ (\textit{v}' + \frac{1}{2})^2 \\ - 263, 3 \ (\textit{v}'' + \frac{1}{2}) + 0, 75 \ (\textit{v}'' + \frac{1}{2})^2. \end{array}$ (5) Wie man aus der Tabelle 10 ersieht, ist die Übereinstimmung von Beobachtung und Rechnung gut. Bei der (3,1)-Bande sind die Kanten für alle vier Isotopen angeführt. Bezieht man die Aufspaltung auf das Molekül Ga₇₁Br₇₉, so ergeben sich experimentell für die Moleküle Ga₇₁Br₈₁, Ga₆₉Br₈₁ und Ga₆₉Br₇₉ die Aufspaltungen 3,2, 1,4 und 4,0 cm⁻¹, während die Rechnung mit den oben angegebenen Isotopenfaktoren 2,9, 0,9 und 3,8 cm⁻¹ ergibt.

§ 11. GaJ. Das Absorptionsspektrum des GaJ weist wie das des InJ als System C nur ein Kontinuum auf, dessen Maximum bei 3065 Å.E. liegt. Mit zunehmender Temperatur dehnt es sich vorwiegend nach längeren Wellen hin aus, ohne jedoch Fluktuationen erkennen zu lassen.

§ 12. Eine der am Gitter erhaltenen Absorptionsaufnahmen der Systeme A und B des GaJ ist in Fig. 4 abgebildet. Auch dieses Spektrum ist dem entsprechenden des InJ völlig analog, es sind jedoch wie beim GaCl und GaBr die (0,0)-Banden der beiden Systeme näher zusammengerückt, weshalb eine noch stärkere Überlagerung stattfindet. Wie beim InJ lassen sich an den Banden vielfach die einzelnen Zweige getrennt beobachten. Sie sind ebenso wie dort teilweise nach violett teilweise nach rot abschattiert, teils kantenlos, teils beiderseits von Kanten begrenzt. Es trifft auch dieselbe Deutung zu, die in Arbeit I ausführlich dargestellt wurde, dass sich nämlich der Kernabstand bei der Ein- oder Ausstrahlung nur wenig verändert und dass deshalb in der Abschattierung der Banden die durch die Schwingung und Rotation bewirkte Vergrösserung des Kernabstandes merkbar wird. Alle Kanten sind wegen der Isotopie des Ga doppelt, die Aufspaltung wird hier wegen der grossen Ausdehnung des Spektrums besonders deutlich; die zu Ga71 gehörigen Kanten sind merklich schwächer als die dem Ga₆₉ angehörenden. Das geschätzte Intensitätsverhältnis:

$$Ga_{69}: Ga_{71} = 2:1$$

stimmt durchaus mit dem aus dem chemischen Atomgewicht erwarteten überein.

Tabelle 12 enthält das gesamte Zahlenmaterial für die beiden Systeme, und die Zuordnung der Quantenzahlen. Für jede Kante ist ferner angegeben, zu welchem Zweig (P, Q, R) sie gehört. Mit P', Q' sind die zweiten Kanten eines beiderseits scharf begrenzten Bandenzweiges bezeichnet. (Vgl. Arbeit I § 12.)

Tabelle 12.

GaJ Systeme A und B.

I =Intensität.

- a = Abschattierung (r = rot, v = violett absch., l = linienhaft, m = Maximum einer kantenlosen Bande).
- Z =Zweig (P, Q, R), P', Q' = 2. Kante des P- oder Q-Zweiges.

 $* = Ga_{71}J.$

(and a)			Syste	em A					Syste	em A	
<i>v</i> _{cm-1}		a	v', v''	ber.— beob.		$\nu_{\rm cm^{-1}}$			v', v''	ber.— beob.	Z
94149.0			19 16		D	95007.4			4 6		D
24145,0	00	/ r	12,10			25007,4	2	2	4,0		D,
24212,2		, r	11,15			25010,5		, , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	4,0	11	
94985 3		r	10 14			25012,5	2	, / m	4,0	+1	D,
24205,5	l õ	r	10,14			25010,5	1	, r	9 9		R
24255,7	1	r	9 13			25030,4	1	r	8 9*		
24365.0		r	9 12*			25037,0	2		3,5	0	
24303,0	1	r	8 19			25044,1	2		3,5		P
24425 8	1	r	8 12*			25056.0	0	r	3,5		R
24420,0	1	r	7 11		R	25060.9		r	11 11		R
24482 9	1	r	7 11*		R	25066.3		r	11 11*		R
24488 8	0	r	10 13		R	25000,5	2	21		0	P
24501 6	00	r	10,13*		R	25080.8	2	22	$2, 4^*$	Ö	P
24529 5	0	r	6 10		R	25088.7	1	r	7 8		R
24551.6	Ĭ	i	5 9	+1	P	25094 5	1	r	7 8*		R
24556 3	ō	r	9 12	1.4	R	25104.4	2	21	1 3	0	P
24561 7	Ĭ	i	5 9*	+1	P	25109.0	2	2	1 3*	ŏ	P
24567.5	l õ	r	9 12*	1 -	R	25114.2	1 õ	r	10,10	U	R
24589.9	ŏ	1	4.8	0	P	25129.0	2	22	0, 2	+1	P
24618.0	Ĩ	r	8,11		R	25133.0	2	20	0, 2*	+1	P
24623.9	ō	1	3.7	0	P	25144.1	1	r	6, 7		R
24630.5	1	r	8,11*		R	251492	1	r	6 7*		R
24654.5	00	12	2,6	0	P	25174.5	3	r	9 9		R
24676.4	00	r	7,10	Ŭ	R	25180.5	3	r	9 9*		R
24693.1	2	r	10,12		R	25217.5	2	i	4,5	0	\vec{P}
24703.7	2	r	10.12*		\hat{R}	25221.0	$\overline{2}$	i	4. 5*	Ŏ	\tilde{P}
24755	00	m	5.8	(+4)	\tilde{P}	25238.2	5	r	8.8	Ũ	\hat{R}
24761.3	2	r	9,11		\bar{R}	25243.3	5	r	8.8*		\overline{R}
24765	00	m	5, 8*	(+3)	\tilde{P}	25255.6	4	v	3.4	-1	\overline{P}
24770.8	2	r	9,11*		\bar{R}	25258.8	4	v	3. 4*	0	\overline{P}
24798,1	0	v	4.7	0	\overline{P}	25288.5	5	v	2.3	0	\overline{P}
24805,3	0	v	4, 7*	+1	\boldsymbol{P}	25291,5	5	v	2, 3*	0	P
24823,7	3	r	8,10		R	25296,9	6	r	7.7		R
24832,3	3	r	8,10*		R	25300,7	6	r	7, 7*		R
24833,9	0	v	3, 6	0	\boldsymbol{P}	25317,8	5	v	1, 2	0	P
24840,2	0	v	3, 6*	+1	P	25320,2	5	v	1, 2*	0	P
24864,8	1	v	2, 5	0	P	25343,3	5	v	0, 1	0	P
24871,6	1	v	$2, 5^*$	0	P	25345,4	5	\boldsymbol{v}	0, 1*	0	P
24881,9	4	r	7,9		R	25351,8	6	r	6,6		R
24889,5	4	r	7, 9*		R	25354,9	6	r	6,6*		R
24892,0	0	v	1, 4	0	\boldsymbol{P}	25387	2	m	5, 5	(0)	P
24898,1	0	v	1,4*	+1	P	25405,4	6	r	5, 5		R
24920	2	m	6,8	(+4)	P	25407,9	6	r	$5, 5^*$		R
24937,6	3	r	6,8		R	25428	7	m	4, 4	(+1)	P
24944,7	3	r	6,8*		R	25446,9	2	r			
24965,4	3	m	5,7	(+2)	P	25449,8	2	r			
24967,5	2	r	9,10		R	25459,5	4	r	4, 4		R
24971,4	3	m	5, 7*	(+3)	P	$25461,\! 6$	4	r	4,4*		R
24974,9	2	r	9, 10*		R	25467,7	7	\boldsymbol{v}	3, 3	0	P
24993,3	2	r	5,7		R	25469,1	7	v	3, 3*	0	$\frac{P}{r}$
24999,7	2	r	5, 7*		R	25471,8	5	r	3, 3		P'
					I					1	

E. Miescher und M. Wehrli.

	7		S	System A		Sys	tem B	
<i>v</i> _{cm-1}		a	v', v''	ber.— beob.	Z	v', v''	ber.— beob.	Z
25473 6	5	r	33		P'			
25501.9	8	v	2.2	0	P			2
25532,5	9	v	1, 1	Ő	\tilde{P}			2
25559,0	10	\boldsymbol{v}	0,0	0	P			
25614,4	6	r	5,4		R			
25631,0	0	l				1, 2		P
25632,8	0	v		(1, 2		Q
25640	7	m	4,3	(+1)	P			
20000,7	7	r	1 8		P			
25668.5	1	2	4,0		n	0 1		\boldsymbol{P}
25680.0	10	v	3.2*	0	P	0,1		•
25680,4	10	v	3,2	0	\overline{P}			
25712,6	3	r	3,2		R			
25715,3	9	v	2,1*	0	P			
25716,4	9	v	2,1	-1	P			
25727,0	3	r	1 0*		n			
25746,0	8	v	$1,0^{+}$	0				
25763.0	7	1	1,0	0	r	3.3	0	0
25765.0	7	i				3,3*	0	ŏ
25777,0	3	r				3,3		\tilde{R}
25778,8	3	r				3,3*		R
25802	6	m				2, 2		P
25807,8	6	v				2, 2	0	Q_{i}
25817,0	6	r				2, 2		Q'
25818,0	6	r				$2, 2^*$		Q^{r}_{p}
25836 0	2	r				2,2		R R
25844.7	7	2				$\frac{2}{1}, \frac{2}{1}$		
25848,5	6	v				1,1	0	Q
25871,3	3	r				1,1		Ğ'
25882,0	7	v				0,0		\check{P}
25884,3	4	v				0,0	0	Q
25887,7	2	v				0.0		D ′
25903,4	2					0,0	0	P
25927.9	4		2 0*	0	P	4,5		Ą
25931,3	4	i	2,0	0	P			
25976,4	6	1				3, 2	0	Q
25981,1	4	r	6,3*		R			
25984,0	4	r	6,3		R	0.0		n
25987,9		r				3, 2		
26016,5						2, 1 2 1	0	P O
26026.8	4	$\begin{vmatrix} v \\ r \end{vmatrix}$				2,1	0	ŏ
26033,0	3	r	5.2*		R	2,1		v
26036,1	3	r	5, 2		R			
26058,5	4	l				1,0*		P
26059,8	4	l				1,0		P
26062,3	3	v				1,0*		Q_{α}
20063,8	5					1,0	0	č
26086 9	2	r				1,0		ŏ
26137.1	ī	r				4.2	+3	ő
26143,6	ĩ	r				4,2		\ddot{R}
26191,2	1	r				3,1	0	Q
26198,7	1	r				3,1		Ŕ
26239, 6	0	r				2,0	-1	Q

Tabelle 12. (Fortsetzung.)

Tabelle 13 stellt das Kantenschema des Systems A dar. Die Banden haben P- und R-Zweige. Die Intensitätsangabe bezieht sich auf den beobachteten P- oder R-Zweig.

Für kleine Quantenzahlen v', v'' treten nur die violett abschattierten P-Kanten auf. Für diese berechnen sich die Kantenformeln:

$$\begin{aligned} \text{Ga}_{69} \text{J} \quad \nu &= 25571, 0 + 193, 2 \quad (v' + \frac{1}{2}) - 2, 4 \quad (v' + \frac{1}{2})^2 \\ &- 216, 2 \quad (v'' + \frac{1}{2}) + 0, 5 \quad (v'' + \frac{1}{2})^2. \end{aligned} \tag{6}$$



GaJ Systeme A und B.

a) Verteilung der Kanten auf die 2 Systeme. In System A sind die P-Zweige mit den Quantenzahlen v', v'' angeschrieben. In System B sind die Q-Zweige angeschrieben. An den (0,0)- und (1,1)-Banden dieses Systems kann man auch die Kanten der P-Zweige erkennen. In der (2,2)-Bande ist der P-Zweig kantenlos. Vgl. Fig. 5.

b) Teil $\times \dots \times \times$ aus a) [Positivkopie während a) Negativkopie] Bandengruppe $\varDelta v = 0$ aus System A. *P*- und *R*-Zweige sind getrennt mit den Quantenzahlen versehen. Man erkennt das Umklappen der Abschattierung in den (4,4) und (5,5)-Banden, wo die *P*-Zweige keine Kanten mehr bilden, dafür Kanten der *R*-Zweige erscheinen. In der (3,3)-Bande ist auch deutlich die *P'*-Kante sichtbar, der *P*-Zweig dieser Bande hat beiderseits Kanten. Von dieser Kante weg erkennt man auch die mit der Entfernung von der (0,0)-Bande zunehmende Isotopenaufspaltung des Galliums.

347

 $Ga_{71}J$ (Isotopiefaktor $\rho = 0.9908$)

$$\nu = 25571,0 + 191,4 \ (v' + \frac{1}{2}) - 2,35 \ (v' + \frac{1}{2})^2 - 214,2 \ (v'' + \frac{1}{2}) + 0,5 \ (v'' + \frac{1}{2})^2.$$
(7)

Die sich hieraus ergebenden Abweichungen von den beobachteten Werten sind in Tabelle 12 enthalten.

							menne		io Nj							_	
v"	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
0	10_P	5_P	2_{P}														
1	8 _P	9_P	5 _P	2_{P}	0_{P}												
2	4_{P}^{l}	9_P	8 _P	5_{P}	2_{P}	\mathbf{I}_P	00 _P										
3			$egin{array}{c} 10_P \ 3_R \end{array}$	7_{P}^{l}	4 _P	$oldsymbol{3}_P \ oldsymbol{0}_R$	0 _P	0_P									
4				${f 7}_P^m$ ${f 7}_R$	$\begin{array}{c} 7_P^m \\ 4_R \end{array}$	2_{P}^{l}	4 _P	0 _P	0_{P}								
5			3 _R		6 _R	$egin{array}{c} 2_P^m \ 6_R \end{array}$		$egin{array}{c} 3_P^m \ 2_R \end{array}$	00^m_P	\mathbf{I}_{P}^{l}							
6				4 _R			6 _R	\mathbf{I}_{R}	$\begin{array}{c} 2_P^m \\ 3_R \end{array}$	a.	0 _R						
7								6_{R}	\mathbf{I}_{R}	4_{R}	00_R	\mathbf{I}_{R}					
8									5_{R}	\mathbf{I}_{R}	3 _R	\mathbf{I}_{R}	\mathbf{I}_{R}				
9										3_R	2_{R}	2_{R}	0_{R}	\mathbf{I}_R			
10											0_R		2_{R}	0_{R}	0_{R}		
11												0_{R}				0_{R}	
12																	00_R

Tabelle 13.Kantenschema GaJ System A.

P = P-Zweig, R = R-Zweig, l = linienhafte, m = kantenlose Bande.

In Tabelle 13 sind auch die beobachteten rot abschattierten Kanten der *R*-Zweige enthalten, die bei grösseren Quantenzahlen v', v'' auftreten. Man sieht wie innerhalb einer Diagonale (z. B. $\Delta v = 0$) zunächst nur *P*-Kanten, dann kantenlose *P*-Zweige und daneben schwache *R*-Kanten, später nur noch *R*-Kanten sichtbar sind. (Vgl. Fig. 4.) Die *R*-Kanten haben bei ihrem ersten Erscheinen grossen Abstand vom Bandenursprung, der selbst nicht weit von den *P*-Kanten entfernt sein kann. Die rot abschattierten Banden müssen als typische Tail-Banden bezeichnet werden, obwohl hier (und ebenso beim InJ, vgl. Arbeit I) im Gegensatz zu

348

den bisher beobachteten Tail-Banden bei CN^1), N_2^{+2}) in dem Gebiet, wo die Abschattierung umklappt, keine Konvergenzstellen der Kantengruppen liegen.

Die Banden des Systems B haben P-, Q- und R-Zweige. In Fig. 5 ist in derselben Weise, wie es in Arbeit I für das System B



Fig. 5. Kantenschema GaJ System B.

Für jede Bande ist schematisch der Verlauf der beobachteten Zweige angegeben.

des InJ gegeben wurde, in Form eines Kantenschemas für jede Bande als schematisches Fortratdiagramm der beobachtete Verlauf der Bandenzweige gezeichnet. (Vgl. dazu die in Arbeit I gegebene Erläuterung.)

Aus den *Q*-Kanten erhält man für das Molekül Ga₆₉J die Kantenformel:

$$\begin{aligned} \nu &= 25900,6 + 185,0 \ (v' + \frac{1}{2}) - 2,7 \ (v' + \frac{1}{2})^2 \\ &- 216,6 \ (v'' + \frac{1}{2}) + 0,5 \ (v'' + \frac{1}{2})^2. \end{aligned} \tag{8}$$

Für Ga₇₁J berechnet sich mit dem oben angegebenen Isotopiefaktor:

$$\nu = 25900,6 + 183,3 \ (v' + \frac{1}{2}) - 2,65 \ (v' + \frac{1}{2})^2 - 214,6 \ (v'' + \frac{1}{2}) + 0,5 \ (v'' + \frac{1}{2})^2.$$
(9)

Die sich ergebenden Abweichungen von den beobachteten Werten sind wiederum in Tabelle 12 enthalten.

¹) F. A. JENKINS, Phys. Rev. 31, 539, 1928.

²) G. HERZBERG, Ann. d. Phys. 86, 189, 1928.

§ 13. Zusammenstellung der Resultate über die Gallium-, Indiumund Thallium-Halogenide.

In Tabelle 14 sind alle Daten der Terme und Übergänge der jetzt bekannten Ga-, In- und Tl-Halogenide zusammengestellt. Fig. 6 gibt die Übersicht über die Lage der Molekülterme in diesen Salzen. Gleichzeitig ist aus dieser Figur nochmals die Wellenlänge des Ursprungs jedes Bandensystems ersichtlich.

Die nach Abschluss unserer Untersuchungen erschienene Arbeit von A. PETRIKALN und J. HOCHBERG¹) ist, was die Indiumsalze



Termschema der Ga-, In- und Tl-Halogenide.

betrifft, schon in Arbeit I besprochen worden. Der Vergleich ihrer Resultate über GaCl und GaBr mit den in der vorliegenden Arbeit mitgeteilten Ergebnissen ergibt Übereinstimmung in den Systemen C. Die zwei sehr nahe zusammenfallenden Systeme A und Bdeuten PETRIKALN und HOCHBERG auch hier als ein einziges System, da es ohne Aufnahmen mit grosser Dispersion kaum möglich ist, die Systeme zu trennen.

§ 14. Die Deutung der in dieser Arbeit beschriebenen Systeme der Galliumhalogenide ist wegen der völligen Analogie mit den

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

Systemen der Indiumhalogenide nach dem Vorgang in Arbeit I gegeben:

Die Systeme C bilden wiederum Singlett-Singlett-Übergänge $({}^{1}\Pi_{1} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+})$, wobei der ${}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ -Term der Grundzustand des Moleküls ist. Die Systeme A und B, die auch hier in Absorption mit viel kleinerer Intensität als C auftreten, sind die zwei nach der Auswahlregel ($\Delta \Omega = \pm 1, 0$) erlaubten Triplett-Singlett-Kombinationen, das System A mit P- und R-Zweigen der ${}^{3}\Pi_{0}^{+} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+}$, das System B mit P-, Q- und R-Zweigen der ${}^{3}\Pi_{1} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ Übergang.

Wie bei den Indiumhalogeniden (Arbeit I § 19) lassen sich auch für GaCl, GaBr und GaJ die Dissoziationsenergien **D** des Grundzustandes angeben, ausgehend von der Beobachtung, dass der ${}^{1}\Pi_{1}$ -Term eine flache Potentialkurve besitzt. Es gilt dann für **D** die Beziehung

$$\mathbf{D} \approx h \mathbf{v}_c - E_a$$
.

 $(h\nu_c =$ für grossen Kernabstand korrigierte Energie des ${}^{1}\Pi_{1}$ -Terms, $E_a =$ Energie der getrennten Atome.)

 E_a liegt innerhalb der Grenzen 0 (Zerfall in unangeregte Atome) und Ga(${}^2P_{*_{l_2}}$) + Halogen (${}^2P_{*_{l_2}}$) (Zerfall in metastabile Atome). Der wahrscheinlichste Wert ist Ga(${}^2P_{*_{l_2}}$) + Halogen (${}^2P_{*_{l_2}}$). Es ergeben sich so folgende Dissoziationsenergien **D**:

Wie man erwartet, steigt \mathbf{D} in der Reihenfolge Jodid — Bromid — Chlorid.

§ 15. Die in Tabelle 14 angegebenen Daten über die Tl-Halogenide sind der Arbeit von BUTKOW³) entnommen. Die Tl-Salze geben nach BUTKOW im gesamten sichtbaren und ultravioletten Gebiet nur ein in Absorption erscheinendes Bandensystem, das nach Lage und Struktur nur das unseren Systemen C entsprechende sein kann. Es ist deshalb ebenfalls als ${}^{1}\Pi_{1} - {}^{1}\Sigma_{0}^{+}$ Übergang bezeichnet. Die den Systemen A und B entsprechenden Spektren sind hier nicht gefunden; es muss angenommen werden, dass sie jenseits des von BUTKOW untersuchten Spektralbereichs im Ultraroten liegen bei Wellenlängen grösser als 7000 Å.-E.

²) Die Genauigkeit könnte mittels des beim InJ durchgeführten Atomfluoreszenzversuches (vgl. Arbeit I) gesteigert werden.

¹) A. PETRIKALN und J. HOCHBERG (l. c.) geben für D 112 kcal./Mol. = $39\ 000\ \text{cm}^{-1}$ in Übereinstimmung mit diesem Werte.

³) K. BUTKOW, Zeitschr. f. Phys. 58, 232, 1929.

	Tl-Halogenide.
	nnd
	In-
	Ga-,
14.	die
oelle	über
Tal	Resultate
	der
	Zusammenfassung

Fluktuationsspektrum Kontinuum ${}^{1}\Pi_{1} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{1} \longrightarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{0} \longrightarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{1}\Pi_{1} \xrightarrow{\longleftarrow} \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{1} \xrightarrow{\longleftarrow} \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{1}\Pi_{1} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{1} \longrightarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{0} \longrightarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{1}\Pi_{1} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{0}^{+} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+}$ Übergang **3**Π⁺₀ ← $^{A\nu}_{3\Pi_{1}-^{3}\Pi_{0}^{+}}$ 795332 370 330 **D** Volt 4,93,3 4,1 4,5 $x_e \omega_e$ 2,5 2,5 2,50 2,53 0,8 2,72,40,513,92,1 2,0 1,0 1,1 1 I I Zustand 271,6 272,2 263,0 179,3 339,4 340,3 316,8 395,8 185,0 193,2 365,0 216,4395,100° 120I 1 25900,6 28560,2 27764,7 28532,0 28161, 825571,0 37484,4 29855,7 29524,1 (36000)(32600)0 0 0 0 40261ve ${}^3\Pi_1_{0}$ ${}^{1}\Pi_{1}^{1}$ ${}^{3}\Pi_{0}^{+}$ ${}^{3}\Pi_{0}^{+}$ Term $^{3}\Pi^{+}_{0}$ $^{1}\Pi_{1}$ $^{3}\Pi^{+}_{0}$ $^{1}\Sigma_{0}^{+}$ ${}^{1}\Pi_{1}$ $^{1}\Sigma_{0}^{+}$ $^{1}\Pi_{1}$ $\mu_a \cdot 10^{24}$ 44,19 61,43 38,1773,71 50 der Elektronen Zahl 48 66 84 66 $\mathrm{Ga}_{69}\mathrm{Br}_{81}$ Ga₆₉Cl₃₅ $\mathrm{In_{115}Cl_{35}}$ Molekül Ga69J

$786 \qquad 3H_0^+ \longrightarrow \Sigma_0^+$	$649 \qquad \begin{array}{c} {}^{1}\Pi_{1} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+} \\ {}^{3}\Pi_{1} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+} \\ {}^{3}\Pi_{0}^{+} \longleftarrow \Sigma_{0}^{+} \end{array} \qquad \text{Kontinuum}$	$1H_1 \longrightarrow \Sigma_0^+$ $1H_1 \longrightarrow \Sigma_0^+$	$\begin{array}{ c c c c c c c c c c c c c c c c c c c$	
3,2	3.0	3,78	3,20 2,56	
1,60 $1,58$ $0,6$	$\begin{array}{c} -\\ 2,3\\ 1,7\\ 0,4\end{array}$	286 1,10 6.05	0,32	
218,0 227,4 221,0	-146,7 158,5 177,1	671,5 284,8 109.8	192,5 30 150	
(34260) 27382,2 26596,0 0	$\begin{array}{c} (31500) \\ 25050.5 \\ 24401.6 \\ 0 \end{array}$	30906,6 0 29192.4	0 (25500) 0	
${}^{1}\Pi_{1}$ ${}^{3}\Pi_{0}^{1}$ ${}^{3}\Pi_{0}^{1}$ ${}^{1}\Sigma_{0}^{+}$	${}^1\Pi_1^{1}$	$1 \Pi_1 \\ 1 \Sigma_0^1 \\ 1 \Pi_1$	${}^{1}\Sigma_{0}^{1}$ ${}^{1}\Pi_{1}$ ${}^{1}\Sigma_{0}^{+}$	
78,33	99,60	49,28	95,66 129,1	
84	102	68	116 134	
In ₁₁₅ Br ₈₁	In ₁₁₅ J	TICI ₃₅	TlBr ₈₁ TlJ	

gr $(A_1, A_2 = \text{Atomgewichte}).$ $\mu_a = 1,649 \cdot 10^{-24} \, rac{A_1 \cdot A_2}{(A_1 + A_2)}$

 $\mathbf{D} = \mathbf{D}$ issoziationsarbeit

٩

+--- in Absorption beobachtet.

---- in Emission beobachtet

353

23

(14000 cm⁻¹). In Fig. 6 ist diese obere Grenze für den ${}^{3}\Pi$ -Term gestrichelt eingezeichnet. Es ist ferner durch gestrichelten Pfeil beim TlCl ein Kombinationssystem zwischen dem ${}^{1}\Pi$ und dem ${}^{3}\Pi$ -Term angedeutet, das im Emissionsspektrum eventuell zu erwarten wäre und in das zugängliche sichtbare oder ultraviolette Gebiet fallen sollte¹). Falls alle vier den ${}^{3}\Pi$ -Term bildenden Multipletterme (vgl. Arbeit I § 18) stabile Zustände sind, dürften nach der Auswahlregel für Ω vier Systeme auftreten. Es wäre auf diese Weise möglich auch bei den Tl-Halogeniden den ${}^{3}\Pi$ -Term zu finden. Tatsächlich ergeben Aufnahmen, die mit TlCl im Hochfrequenz-Geisslerrohr erhalten wurden, neben dem intensiv auftretenden Виткоw'schen Spektrum mehrere schwächere Systeme, die allerdings eine sehr tiefe Lage des ${}^{3}\Pi$ -Terms ergeben würden.

§ 16. Es sollen nun einige aus der Übersicht in Tabelle 14 und Fig. 6 sich ergebende, mehr empirische Aussagen über Gesetzmässigkeiten besprochen werden, die sich für die vorliegende aus-



Termhöhen. Z_1, Z_2 Ordnungszahlen der Atome.

gedehnte Gruppe von Molekülen ähnlicher Struktur aufstellen lassen. Man erkennt zunächst, dass die Terme in der Reihe vom leichteren zum schwereren Molekül systematisch tiefer rücken. Aus Fig. 7 ist der annähernd lineare Gang der Termhöhen mit der Summe der Ordnungszahlen (= Zahl der Elektronen in Tabelle 14) der beiden das Molekül bildenden Atome ersichtlich.

Die Differenz der beiden beobachteten Komponenten des ${}^{3}\Pi$ -Terms (Multiplettaufspaltung) ergibt sich für die drei Galliumhalogenide im Mittel zu 344 cm⁻¹ mit nur 8% Abweichung von diesem Werf, ebenso für die Indiumhalogenide annähernd konstant

¹) Für alle Ga- und In-salze würden diese ${}^{1}\Pi - {}^{3}\Pi$ -Systeme ins Ultrarote fallen, wie man sich in Tabelle 14 überzeugen kann.

zu 744 cm⁻¹ (13% Abweichung). Diese Aufspaltung scheint also ziemlich unabhängig vom Halogen zu sein. Wie man erwartet, ist sie für die In-salze grösser als für die Ga-salze. Das Verhältnis der Aufspaltungen

$$rac{\Delta v_{ ext{In-salze}}}{\Delta v_{ ext{Ga-salze}}} = rac{744}{344} = 2,2$$

ist annähernd gleich dem Verhältnis der Dublettaufspaltungen der ²S-Terme der Metallatome

$$rac{\Delta v \, \ln{(^2S)}}{\Delta v \, \mathrm{Ga}(^2S)} = rac{2213}{826} = 2,68 \; .$$

Auf den regelmässigen Gang der Kernfrequenzen in einer Gruppe ähnlicher Moleküle hat $MECKE^1$) hingewiesen. Wir finden, wie Tabelle 15 zeigt, die ROSEN'sche Formel $\omega''^2 \cdot Z_1 \cdot Z_2 = \text{const.}$ $(Z_1, Z_2 \text{ Ordnungszahlen der Atome)$ für die Salze ein und desselben Metalls gut erfüllt; hingegen gilt sie nicht für Salze mit gemeinsamem Halogen. Die Erweiterung nach Mecke $\omega''^2 \cdot \mu \cdot (Z_1 + Z_2)$ = const. zeigt weniger gute Konstanz.

	ω″	$\left \begin{array}{c} \omega^{\prime\prime 2} \cdot \mu \end{array} \right $	$\omega^{\prime\prime 2} \cdot Z_1 \cdot Z_2$	$\omega^{\prime\prime 2} \cdot \mu \cdot \\ (Z_1 + Z_2)$	$\frac{\omega^2 ({}^3\Pi_0^+)}{\omega^2 ({}^1\Sigma_0^+)}$
GaCl	365,0	$308 \cdot 10^4$	7,0.107	148·10 ⁶	1,18
GaBr	263,0	258 ,,	7,5 ,,	170 ,,	1,07
GaJ	216,4	209 ,,	7,6 ,,	175 ,,	0,80
InCl	316,8	269 ,,	8,4 ,,	178 ,,	1,16
InBr	221,0	232 ,,	8,4 ,,	195 ,,	1,06
InJ	177,1	190 ,,	8,2 ,,	192 ,,	0,80
TICI	284,8	243 ,,	11,1 ,,	238 ,,	_
TlBr	192,5	215 ,,	10,5 ,,	250 ,,	
TIJ	150	177 ,,	9,7 ,,	236 ,,	

Tabelle 15.

$$\omega^{\prime\prime} = \omega \left({}^{1}\Sigma_{0}^{+}
ight) = \text{Kernfrequenz im Grundzustande} \ \omega \left({}^{3}\Pi_{0}^{+}
ight) = ,, ,, {}^{3}\Pi_{0}^{+}\text{-Zustand} \ \mu = rac{A_{1} \cdot A_{2}}{(A_{1} + A_{2})} \quad (A_{1}, A_{2} = \text{Atomgewichte}) \ \mathbf{Z}_{1}, \mathbf{Z}_{2} = \text{Kernladungszahlen.}$$

Tabelle 15 enthält weiter die quadrierten und auf gleiche Masse reduzierten Kernfrequenzen des Grundzustandes $a = \omega^2 \cdot \mu$, die die Potentialkurven (Parabeln) in der Gegend des Minimums be-

¹) R. MECKE, Zeitschr. f. Phys. 42, 390, 1927.

stimmen. Sie sind ein Mass für die als quasielastisch angenommene Bindung im Gleichgewichtsabstand. In Tabelle 16 sind die Verhältnisse dieser Grössen a (Relative Bindung) eingetragen, wobei in den Molekülen einerseits das Metallatom, andererseits das Halogenatom variiert wird.

$\frac{a_{MX}}{a_{\text{GaX}}}$	Ei Me	nfluss d etallator	les ms	$\frac{a_{MX}}{a_{\rm MCl}}$	Einfluss des Halogenatoms			
M	Cl	Br	J	X	Ga	In	T1	
Ga	1,00	1,00	1,00	Cl	1,00	1,00	1,00	
In	0,87	0,90	0,91	Br	0,84	0,86	0,88	
Tl	0,79	0,83	0,85	J	0,68	0,71	0,73	

Tabelle 16. Relative Bindung.

M =Metall (Ga, In, Tl)

 $a=\omega^{\prime\prime2}\cdot\mu.$ X = Halogen (Cl, Br, J)

Aus der linken Hälfte der Tabelle 16 erkennt man, dass der Übergang von einem Metall zum andern bei gleichbleibendem Halogen die Grösse a in annähernd konstantem Masse ändert. Ebenso bewirkt, wie die rechte Hälfte zeigt, ein Wechsel des Halogenatoms bei gleichbleibendem Metall eine annähernd konstante etwas grössere Änderung in a. Ein schwacher Gang mit dem andern Partner im Molekül bleibt jedoch in jedem Falle.

Im Gegensatz dazu hängt das Aussehen der Spektren, ihre Schwingungsstruktur, Intensitätsverteilung und Abschattierung besonders für die Systeme A und B nur vom Halogen ab, es sind die Spektren der Chloride unter sich ähnlich, ebenso die der Bromide und der Iodide. Das Halogenatom ist also fast allein massgebend für die Form der Potentialkurven und die gegenseitige Lage ihrer Minima.

Aus der Violettabschattierung der (0,0)-Banden der Systeme A und B folgt, dass der Kernabstand im Potentialminimum für die angeregten Zustände $(^{3}\Pi)$ kleiner ist als im Grundzustande. Bei den Iodiden ist er jedoch beinahe gleich, wie aus der Umklapperscheinung in der Abschattierung (vgl. Arbeit I § 12) folgt, bei den Bromiden und Chloriden auch nur wenig kleiner, wie die engen FRANCK-CONDON-Parabeln in den Kantenschemen zeigen.

Das in Tabelle 15 aus den Kernfrequenzen des Grundzustandes und des ersten angeregten Zustandes gebildete Verhältnis ω'^2/ω''^2 erweist sich ebenfalls als konstant für Salze, die dasselbe Halogen enthalten. Es beträgt 1,17 für die Chloride, 1,07 für die Bromide, im angeregten Zustande verfestigt sich also die Bindung im Potentialminimum, für die Iodide ist es 0,80, was einer Auflockerung entspricht. Die Anharmonizität (vgl. $x_e \omega_e$ in Tabelle 14) ist jedoch in allen Fällen im angeregten Zustand viel grösser als im Grundzustand und deutet darauf hin, dass die Dissoziationsarbeiten dieser Zustände viel kleiner sind als die des Grundzustandes.

Aus den Systemen C erkennt man, dass die Chloride aller drei Metalle einen stabilen ${}^{1}\Pi_{1}$ -Term besitzen, ebenso das TlBr. GaBr und InBr haben sehr flach verlaufende Kurven (Fluktuationsspektren), die wahrscheinlich ein Minimum bei grossem Kernabstand bilden, wie das TlJ. Im GaJ und InJ ist der ${}^{1}\Pi_{1}$ -Term abstossend, wenn auch wegen des eng begrenzten Kontinuums noch immer ziemlich flach. Es ergibt sich hier also eine Zunahme der Bindungsfestigkeit in der Richtung Ga — In — Tl, eine Abnahme vom Chlorid zum Bromid und Iodid.

Wie in § 4 ausgeführt wurde, prädissoziiert der ${}^{1}\Pi_{1}$ -Term des GaCl, dasselbe trifft auch beim ${}^{1}\Pi_{1}$ -Term des InCl zu, dort eine Schwingungsstufe höher (vgl. Arbeit I § 4). Es findet offenbar hier ein Schnitt der ${}^{1}\Pi_{1}$ -Kurve mit einem abstossenden Term statt. Dieser Term dürfte auch zur Entstehung der in § 4 dieser Arbeit und in § 4 von Arbeit I erwähnten Kontinua im kurzwelligen Teil der Spektren von GaCl und InCl führen. Wir möchten die Tatsache, dass nach Виткоw der ${}^{1}\Pi_{1}$ des TlCl eine ganz aussergewöhnlich grosse Anharmonizität (vgl. Tabelle 14) aufweist, damit in Zusammenhang bringen, dass hier eine Störung durch denselben Term, der bei den Chloriden von Ga und In Prädissoziation bewirkt, vorliegt.

§ 17. Anhang: Ein Spektrum des Galliumoxyds.

Anlässlich der Versuche mit Gallium wurde ein neues Spektrum gefunden, dessen Träger sehr wahrscheinlich das Molekül GaO ist. Wird metallisches Ga in die Knallgasflamme gebracht, so verbrennt es unter violettem Leuchten. Man erhält im Spektrum neben den intensiven violetten Linien des Ga (4172, 4033 Å.-E.) im Gebiet 4130 – 3580 Å.-E. ein System von ziemlich intensiven nach rot abschattierten Banden. In Tabelle 17 ist das Ergebnis von Aufnahmen am Quarzspektrographen enthalten.

Tabelle 18 gibt das Kantenschema mit den Intensitäten. Die Kanten lassen sich durch die folgende Formel darstellen:

$$v = 25714,5 + 764,0 \ (v' + \frac{1}{2}) - 6,8 \ (v' + \frac{1}{2})^2 - 778,0 \ (v'' + \frac{1}{2}) + 9,1 \ (v'' + \frac{1}{2})^2.$$

	L		
$\lambda_{A.E.}$	<i>v</i> _{cm⁻¹}	v', v''	ber. – beob.
3581,4	27914	3,0	- 1
3676,0	27196	2, 0	0
3778,3	26495	1, 0	0
3888,6	25709	0, 0	0
3968,0	25195	0,10	-2
3975,0	25150	8, 9	-2
3981,7	25108	7,8	-2
3987,5	25071	6, 7	0
3992,7	25039	5,6	0
3997,7	25007	4, 5	+5
4001,2	24985	3, 4	-4
4004,0	24968	2, 3	+3
4099,0	24389	5,7	0
4106,5	24345	4,6	-2
4113,8	24302	3, 5	0
4120,1	24264	2, 4	+2
4125,0	24236	1, 3	-1
4129,2	24211	0.2	-3
	1		

Tabelle 17. Spektrum des GaO.

Tabelle 18.Kantenschema GaO.

v' v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0	10	•	1				,				
1	8			1			,				
2	7			8	1						
3	3		-	•	5	1					
4						3	1				
5			-		-		2	0			
6								1			
7									1		
8										0	
9											0

• = Konvergenzstelle in den Kantengruppen.

Das Spektrum weist enge Gruppenstruktur auf, da die Kernfrequenzen nahe gleich sind, und hat Konvergenzstellen in diesen Gruppen, deren Lagen im Kantenschema mit • bezeichnet sind. In den Diagonalgruppen $\Delta v = v' - v'' = 3$, 2, 1 und 0 können nur die ersten Glieder beobachtet werden, da die weiteren durch die Abschattierung verdeckt sind. In den Gruppen $\Delta v = -1$ und -2 wird die Konvergenzstelle überschritten, so dass man eine ganze Reihe von Banden sieht.

Aus den Erregungsbedingungen und der Grösse der Kernfrequenz (778 cm⁻¹) darf man schliessen, dass das Spektrum dem Molekül GaO angehört. Das System dürfte den ${}^{2}\Sigma - {}^{2}\Sigma$ Übergang bilden.

Zum Schlusse ist es uns wiederum eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH für die gütige Überlassung der Institutsmittel bestens zu danken. Ebenso danken wir dem Aluminiumfonds Neuhausen für finanzielle Unterstützung.

Basel, Physikalische Anstalt.