Molekülspektren von Bor- und Aluminiumhalogeniden

Autor(en): **Miescher, E.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

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

Heft IV

PDF erstellt am: **04.06.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-110380

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.

Ein Dienst der *ETH-Bibliothek*
ETH Zürich, Rämistrasse 101, 8092 Zürich, Schweiz, www.library.ethz.ch

http://www.e-periodica.ch

Molekülspektren von Bor- und Aluminiumhalogeniden

von E. Miescher.

(30. IV. 34.)

Von den Halogeniden der Metalle der 3. Gruppe des Periodischen Systems sind die Gallium-[1]), Indium-[2]) und Thalliumsalze[3]) spektroskopisch eingehend untersucht. Über die entsprechenden Bor- und Aluminiumsalze liegen nur einzelne Angaben vor, auf die im folgenden hingewiesen wird.

Diese Mitteilung bringt vorläufige Ergebnisse einer systematisch vorgenommenen spektroskopischen Untersuchung dieser Salze. Die Halogenide von B und Al bilden (mit Ausnahme von AlF_3) leichtflüchtige Körper. Ihr Dampf enthält jedoch im Gegensatz zu den Ga-, In- und Tl-Halogeniden bei normalen Temperaturen keine zweiatomigen Moleküle, so dass man das Spektrum dieser Verbindungen in Absorption nicht erhält. Hingegen treten in Emission im Geisslerrohr intensive Bandensysteme auf, deren Daten in der Tabelle zusammengestellt sind. Als Geisslerrohre dienten evakuierte, das dreiwertige Salz enthaltende Glas- oder Quarzröhren, die mit Hochfrequenz mittels Aussenelektroden

Tabelle.

	$\lambda_{Å.E.}$	a	$\nu_{0,0}$	ω_0''	$x''\,\omega''$	ω_0'	$x'\,\omega'$	
BCl	2900—2600	v u. r	36753	827	6	814	15	
BBr	3100—2850	v u. r	33910	682	3,8	624	18	
BJ								
AlCl	2800—2550	v u. r	38243,7	478,3	1,9	440,7	3,9	[4])
AlBr	3000—2750	r	35850,1	375,1	1,5	288,5	9,25	[5])
AlJ	4750—4330	v	21899,6	315,1	1,0	335,2	2,0	

a = Abschattierung (v = violett, r = rot).

[1]) E. Miescher u. M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **7**, 331, 1934.
[2]) M. Wehrli u. E. Miescher, Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934.
[3]) K. Butkow, Zeitschr. f. Phys. **58**, 232, 1929.
[4]) Siehe Zusatz bei der Korrektur.
[5]) Siehe Anmerkung [4]) auf Seite 463.

betrieben wurden. Die Aufnahmen erfolgten mit dem Prismenspektrographen von HAGENBACH[1]) und dem 3m Rowland Gitter (2. Ordnung).

Die Bandensysteme zeigen die für die Halogenidmoleküle typische enge Gruppenstruktur. Mit Ausnahme des Systems von AlBr enthalten sie sowohl violett- wie rotabschattierte Banden; im Gebiet, wo die Abschattierung umklappt, treten auch beiderseits scharf begrenzte Bandenzweige auf, wie das früher in den Spektren von GaJ und InJ (loc. cit.) beobachtet wurde.

BCl. JEVONS[2]) gibt einige Bandenkanten dieses Systems, ebenfalls erhielten LOCHTE-HOLTGREVEN und VAN DER VLEUGEL[3]) diese Banden bei der Untersuchung des Borhydrids. Ihre Tabelle enthält jedoch grösstenteils Kanten des AlCl-Spektrums, das gleichzeitig, herrührend von den Elektroden, auftrat. Die teilweise sehr enge Gruppenstruktur ($\omega' \cong \omega''$) ist nur auf den Gitteraufnahmen in Einzelbanden aufgelöst, die, der Isotopie von *B* und *Cl* entsprechend, vierfach sind. Man erkennt einfache *P*-, *Q*- und *R*-Zweige und wird das System einem $^1\Pi - {}^1\Sigma$ Übergang zuordnen.

BBr. Die sehr intensive (0,0)-Bande weist einen kantenlosen *P*-Zweig auf, der *Q*-Zweig bildet ausser der normalen Kante am Bandenursprung eine zweite Kante bei hoher Rotationsquantenzahl, eine solche bildet auch der *R*-Zweig. Schwächere Isotopenkanten für das Molekül $B^{10}Br$ werden beobachtet. Auch dieses System wird als $^1\Pi - {}^1\Sigma$ Übergang zu deuten sein.

BJ. Die Herstellung von BJ_3 ist im Gange.

Über Bandensysteme der Aluminiumhalogenide liegt eine Notiz von CRAWFORD und FFOLLIOTT[4]) vor, worin eine Analyse des *AlCl*-Spektrums angekündigt wird. Für *AlBr* wird eine Kantenformel gegeben, der die Daten in der Tabelle entnommen sind. Aus Aufnahmen, die diese Analyse bestätigen, ist zu ersehen, dass das Bandensystem mit dem dritten Schwingungsniveau ($v' = 3$) im angeregten Zustande plötzlich abbricht, da offenbar in der Stufe $v' = 4$ Prädissoziation eintritt. Vgl. ein ähnliches Verhalten in den Systemen C von GaCl und InCl (loc. cit.).

Ein intensives Bandenspektrum von *AlJ* konnte im Geisslerrohr mit AlJ_3 erhalten werden, während CRAWFORD und FFOLLIOTT offenbar infolge Zersetzung des Salzes vorwiegend nur konti-

---

[1]) A. HAGENBACH, Zeitschr. f. Instrumentenkunde **28**, 369, 1908.

[2]) W. JEVONS, Proc. Roy. Soc. A. **106**, 174, 1924.

[3]) W. LOCHTE-HOLTGREVEN u. E. S. VAN DER VLEUGEL, Zeitschr. f. Phys. **70**, 188, 1931.

[4]) F. H. CRAWFORD und C. F. FFOLLIOTT, Phys. Rev. **44**, 953, 1933.

nuierliche Emission feststellten. Aus Aufnahmen am 3m Gitter lässt sich die folgende Kantenformel berechnen:

$$\nu = 21889{,}3 + 337{,}2\ (v' + \tfrac{1}{2}) - 2{,}0\ (v' + \tfrac{1}{2})^2 \\ - 316{,}1\ (v'' + \tfrac{1}{2}) + 1{,}0\ (v'' + \tfrac{1}{2})^2,$$

wodurch etwa 30 Kanten mit grosser Genauigkeit wiedergegeben werden. Ausser diesem System fällt ein weiteres in dasselbe Spektralgebiet, das wahrscheinlich zu dem gleichen unteren Zustande führt.

In der ausführlichen Arbeit, die später in den Helv. Phys. Acta erscheint, wird eingehend über die Spektren der Gruppe berichtet werden.

Zusatz bei der Korrektur:

Eine Analyse des Spektrums von AlCl ist inzwischen von Mahanti[1]) gegeben worden. Sie umfasst die rotabschattierten Banden, die als Q- und R-Köpfe gedeutet werden. Die in der Tabelle eingesetzten Daten sind der von Mahanti für die Q-Kanten berechneten Formel entnommen. Die von ihm nicht eingeordneten intensiven violettabschattierten Köpfe sowie linienartige Banden [(2,3)-, (3,5)-Banden] bilden offensichtlich die Q- und P-Kanten der ersten Banden in den Diagonalgruppen $v' - v'' = -1$ und -2, für welche R-Kanten fehlen. Man beobachtet also auch in diesem System das Umklappen der Abschattierung, wie das in den Spektren dieser Gruppen die Regel bildet.

Basel, Physikalische Anstalt.

---

[1]) P. C. Mahanti, Zeitschr. f. Phys. **88**, 550, 1934.