Absorptionsspektren dreiatomiger Moleküle im Schumanngebiete

Autor(en): **Müller, P. / Wehrli, M.**

Objekttyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **15 (1942)**

Heft III

PDF erstellt am: **24.05.2024**

Persistenter Link: https://doi.org/10.5169/seals-111307

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

Absorptionsspektren dreiatomiger Moleküle im Schumanngebiete

von **P. Müller** und **M. Wehrli.**

(13. III. 1942.)

Inhalt: Es werden die Absorptionsspektren der Dämpfe von $TeCl_2$, $TeBr_2$, HgF_2 und $Hg(CN)_2$ im Vakuumultraviolett untersucht und dabei einige neue Bandensysteme oder Kontinua festgestellt.

Das bekannte Bandensystem von $TeCl_2$, das im Wellenlängengebiet 4700—6400 ÅE. liegt, gehört, wie in früheren Arbeiten[1]) hier gezeigt worden ist, zu einem teilweise verbotenen Elektronenübergang, bei dem die Elektroneneigenfunktion ihre Symmetrie relativ zur Symmetrieebene des Moleküls nicht ändert. Die entsprechende Übergangswahrscheinlichkeit ist nur 1/500 erlaubter Systeme. Es erschien deshalb interessant zu untersuchen, ob $TeCl_2$ nicht im Schumanngebiete andere Bandensysteme aufweist, die zu erlaubten Übergängen gehören, wie sie zum Beispiel bei den Quecksilberdihalogeniden beobachtet worden sind.

Der Dampf über $TeCl_2$ und $TeBr_2$ wurde mit einer kürzlich näher beschriebenen Versuchsmethodik[2]), die bei raschem Auswechseln der Substanzen bis 1500 ÅE. zu messen gestattet, untersucht. Die Apparatur enthält ein mit Reinstickstoff gefülltes Absorptionsrohr, in welchem die Substanzen verdampft werden. Als Spektrographen gelangten der kleine Göttinger-Flußspat-Prismenspektrograph und das 1-m-Vakuumgitter unserer Anstalt zur Verwendung.

Ergebnisse: 1. $TeCl_2$ und $TeBr_2$. Die Dämpfe dieser Substanzen zeigen tatsächlich drei neue Elektronenbandensysteme und ein Kontinuum, deren allgemeine Daten in Tabelle 1 zusammengestellt sind.

---

[1]) M. Wehrli, Helv. Phys. Acta **9**, 208, 1936 und **11**, 339, 1938. Arbeiten I. M. Wehrli und N. Gutzwiller, Helv. Phys. Acta **14**, 307, 1941.

[2]) P. Müller, Helv. Phys. Acta **15**, 233, 1942.

Tabelle 1.

Spektren von $TeCl_2$ und $TeBr_2$ zwischen 2400 und 1600 ÅE.

Substanz	Erscheinungstemperatur	Bereich in ÅE	Abschattierung	Zahl der Banden
	Kurzwellige Bandensysteme			
$TeCl_2$	120° C	1680—1840	violett	13 z. T. diffus
$TeBr_2$	165°	1760—1900	?	16 diffus
	Langwellige Systeme			
$TeCl_2$	145° C	2050—2200	violett	25 z.T. diffus
$TeBr_2$	225°	2100—2300		} Kontinuum
	255°	2000—2400		

Tabelle 2.

Langwelliges Bandensystem von $TeCl_2$.

Kanten oder langwellige Bandenränder.

Nr.	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm	Int.	Bem.	Nr.	Wellenlänge in ÅE.	Wellenzahl in cm	Int.	Bem.
1	2049,1	48802	0	dd	14	2131,5	46915	3	dd
2	2056,0	48638	1	dd	15	2138,6	46760	5	d
3	2061,7	48504	1	dd	16	2143,9	46644	3	dd
4	2067,4	48370	3	dd	17	2151,4	46481	2	dd
5	2073,2	48235	3	d	18	2158,1	46337	3	K
6	2079,6	48086	5	d	19	2163,5	46221	2	K
7	2084,6	47971	5	d	20	2168,9	46106	1	K
8	2091,8	47806	3	dd	21	2175,7	45962	2	K
9	2099,8	47624	3	dd	22	2181,2	45846	1	K
10	2105,4	47497	4	dd	23	2187,2	45721	0	d
11	2111,9	47351	5	d	24	2193,5	45589	0	K
12	2118,6	47201	5	d	25	2198,8	45479	0	dd
13	2124,5	47070	3	d					

K = violett abschattierte Kante, d = diffus, dd = sehr diffus,
Int. = geschätzte Intensität.

Tabelle 3.

Kurzwelliges System von $TeCl_2$.

Kanten oder langwellige Bandenränder.

Nr.	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm^{-1}	Int.	Bem.	Nr.	Wellenlänge in ÅE	Wellenzahl in cm^{-1}	Int.	Bem.
1	1687	59276	5	K d	8	1773	56402	0	dd
2	1699	58858	6	K s	9	1784	56053	3	dd
3	1711	58445	7	K s	10	1797	55648	3	dd
4	1723	58038	6	K s	11	1811	55218	3	dd
5	1736	57603	4	d	12	1825	54794	1	dd
6	1749	57175	2	dd	13	1837	54437	0	dd
7	1761	56786	0	dd					

K = violett abschattierte Kante, s = scharf, d = diffus, dd = sehr diffus, Int. = geschätzte Intensität.

Tabelle 4.

Bandensystem von $TeBr_2$.

Bandenmitten.

Nr.	Wellenlänge in ÅE.	Wellenzahl in cm^{-1}	Int.	Bem.	Nr.	Wellenlänge in ÅE.	Wellenzahl in cm^{-1}	Int.	Bem.
1	1758	56883	0		9	1830	54644	1	
2	1767	56593	1		10	1841	54318	2	
3	1776	56306	3		11	1850	54054	2	
4	1785	56022	3	*	12	1860	53763	3	*
5	1793	55772	3		13	1870	53475	3	
6	1802	55493	3		14	1879	53219	3	
7	1812	55187	2		15	1888	52966	2	
8	1820	54945	1		16	1898	52687	0	

* = sämtliche Banden sehr diffus, Int. = geschätzte Intensität.

Man erkennt aus Tab. 1, dass je zwei Systeme zusammengehören, wobei dasjenige des Bromids etwas nach langen Wellen verschoben ist, eine Tatsache, die auch für die oben erwähnten bekannten Bandensysteme der Tellurdihalogenide im Sichtbaren gilt. Die Tabellen 2, 3 und 4 enthalten die Wellenlängen der einzelnen Kanten bzw. Banden der Diskontinua. Weitere Versuche, die zur Sicherstellung der Träger und zur Schwingungsanalyse der Bandensysteme führen sollen, sind im Gange.

2. HgF_2. Ausgehend von Hg_2F_2 wurde nach G. BAHLAU[1]) mittels der Reaktion:

$$\underset{\text{(erhitzt)}}{Hg_2F_2 + Cl_2} = \underset{\text{(Trennung durch Sublimation)}}{HgF_2 + HgCl_2}$$

wasserfreies HgF_2 hergestellt, das in einem Platinschiffchen im Absorptionsrohr verdampft wird. Das gesuchte, dem bekannten Bandensystem von $HgCl_2$ entsprechende Diskontinuum konnte nicht gefunden werden. Es dürfte unterhalb 1400 ÅE. liegen. Dagegen wird oberhalb 400° C ein Kontinuum festgestellt, das mit steigender Temperatur zu längeren Wellen vorrückt und bei 500° C eine langwellige Grenze von 1850 ÅE. aufweist. Es ist wahrscheinlich, dass es sich dabei um das langwelligste HgF_2-Kontinuum *a* (nach K. WIELAND[2])) handelt, dessen Maximum bei $HgCl_2$ die Wellenlänge 2050 ÅE. aufweist.

3. $Hg(CN)_2$. Bei 110° ist ein deutliches Kontinuum zwischen 1800 und 1650 ÅE. erkennbar. Mit wachsender Temperatur verschiebt sich die kurzwellige Grenze nach kleineren Wellenlängen. Die Quecksilber-Resonanzlinie 1849,7 ÅE., welche unterhalb 280° nur schwach sichtbar ist, nimmt oberhalb 300° stark an Intensität zu, was mit der bekannten Zersetzung[3]) $Hg(CN)_2 \rightarrow Hg + (CN)_2$, oberhalb 320°, in Übereinstimmung ist.

Es ist uns eine angenehme Pflicht, Herrn Prof. A. HAGENBACH für die entgegenkommende Überlassung der Institutsmittel und dem ALUMINIUM-FONDS NEUHAUSEN für finanzielle Unterstützung aufs beste zu danken.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.

---

[1]) G. BAHLAU, Diss. 1919, Weida i. Th.

[2]) K. WIELAND, Zs. f. Phys. **77**, 157, 1932 und Arbeiten I (l. c.).

[3]) H. REMY, Lehrbuch der anorganischen Chemie, II. Bd. 356, Leipzig 1932.