

# Das Elektronenbandenspektrum von HgCl<sub>2</sub> im Schumanngebiet

Autor(en): **Wehrli, M.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **10 (1937)**

Heft II

PDF erstellt am: **08.08.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110739>

## **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.

## VORLÄUFIGE MITTEILUNG.

### Das Elektronenbandenspektrum von $\text{HgCl}_2$ im Schumanngebiet

von M. Wehrli.

(22. II. 37.)

Da bis jetzt noch keine vollständige Schwingungsanalyse des Elektronenbandenspektrums eines 3-atomigen, linearen Moleküls vorzuliegen scheint, wird das Absorptionsspektrum von  $\text{HgCl}_2$ -Dampf, welches K. WIELAND<sup>1)</sup> beobachtet hat, mit einem neu-konstruierten 1 m-Vakuumgitterspektrographen näher untersucht. Die Struktur des Spektrums erweist sich als so durchsichtig, dass es leicht vollkommen analysiert werden kann. Weil es mit einer Schichtlänge von 4 cm schon bei einem Drucke von 0,002 mm erscheint, handelt es sich voraussichtlich um einen erlaubten Elektronenübergang. Nach BRAUNE und KNOKE<sup>2)</sup> ist  $\text{HgCl}_2$  im Grundzustand linear. Tatsächlich entspricht das Verhalten des Spektrums ganz den Forderungen, die HERZBERG und TELLER<sup>3)</sup> bei erlaubtem Elektronensprung für ein solches Molekül angeben. Die Banden sind alle rot abschattiert und liegen zwischen 1730,7 und 1670,5 ÅE. Bei den intensivsten Kanten, die ein normales Bandensystem eines 2-atomigen Moleküls darstellen, ist lediglich die symmetrische Valenzschwingung angeregt. Auf beiden Seiten dieser starken Banden befinden sich mehrere schwache, bei denen auch Deformationsschwingungen angeregt sind. Für die Quantenzahlen dieser Deformationsschwingungen  $v'$  im angeregten und  $v''$  im Grundzustande tritt die Auswahlregel:

$$v' - v'' = \pm 2n \quad n = \text{ganze Zahl} \quad (1)$$

auf, die in Absorption aus dem schwingungslosen Zustande strengere erfüllt ist. Das wird von HERZBERG und TELLER gerade gefordert, wenn das Molekül im obern Zustand auch die lineare Form hat. In bezug auf die Deformationsschwingungen entspricht nämlich

<sup>1)</sup> K. WIELAND, Zeitschr. f. Phys. **77**, 157, 1932.

<sup>2)</sup> H. BRAUNE und G. ENGELBRECHT, Zeitschr. f. Physikal. Chemie B **19**, 303, 1932. H. BRAUNE und S. KNOKE, Zeitschr. f. Physikal. Chemie B **23**, 163, 1933.

<sup>3)</sup> G. HERZBERG und E. TELLER, Zeitschr. f. Physikal. Chemie B **21**, 410, 1933.

der Elektronenübergang des mehratomigen Moleküles, falls seine Symmetrie bei der Absorption unverändert bleibt, einem solchen eines 2-atomigen, bei dem in beiden Elektronenzuständen die Gleichgewichtslage denselben Kernabstand hat, die Grundfrequenzen dagegen voneinander abweichen. Für diesen Fall ist kürzlich vom Verfasser<sup>1)</sup> die Gültigkeit der Auswahlregel (1) experimentell und theoretisch nachgewiesen worden. Die Ergebnisse der Schwingungsanalyse sind in der Tabelle zusammengestellt.

*Ergebnisse der Schwingungsanalyse des HgCl<sub>2</sub>-Spektrums.*

Wellenzahl der Nullbande 59 014 cm<sup>-1</sup>, der Elektronentermdifferenz 59 060 cm<sup>-1</sup>.

Schwingungsart	Grundfrequenzen		
	Angeregter Zustand	Grundzustand	
Symmetrische Valenzschwingung.	285 cm <sup>-1</sup>	360 cm <sup>-1</sup>	355 cm <sup>-1</sup> Ramaneffekt*
Deformations-schwingung . . .	50 cm <sup>-1</sup>	75 cm <sup>-1</sup>	71 cm <sup>-1</sup> ber.*
Antisymmetrische Valenzschwingung.	330 cm <sup>-1</sup> ber.	420 cm <sup>-1</sup> ber.*	

\* Nach BRAUNE, ENGELBRECHT, KNOKE.

Wie man aus den zwei letzten Kolonnen erkennt, stimmen die Resultate für den Grundzustand mit der Beobachtung im Ramanspektrum und mit einer Berechnung für die Deformations-schwingung, die nach BRAUNE und Mitarbeitern auf Elektronen-beugungsversuchen und Dissoziationsgleichgewichten beruht, gut überein. Die Grundfrequenzen der antisymmetrischen Valenz-schwingungen, die im bis jetzt bekannten Bereiche des Spektrums nicht auftreten, sind gemäss obigen Autoren aus den symmetrischen Valenzschwingungen berechnet worden.

Basel, Physikal. Anstalt der Universität.

<sup>1)</sup> M. WEHRLI, *Helv. Phys. Acta* **9**, 587, 1936.