

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 14 (1941)
Heft: III

Artikel: Bandenspektren von Thalliumchlorid
Autor: Miescher, E.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-111176>

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: 21.12.2024

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

Bandenspektren von Thalliumchlorid

von E. Miescher.

(16. IV. 1941.)

Inhalt: Neuaufnahmen mit grosser Dispersion der Emissions- und Absorptions-Spektren von TlCl führen zu einer Erweiterung der Analyse der ultravioletten TlCl -Banden und zeigen anomale Intensitätsverhältnisse, die durch strahlungslose Übergänge zustande kommen. Es werden unter Zuhilfenahme von „schwerem“ TlCl (62% $\text{Cl } 37$ von Clusius) die Isotopenaufspaltungen von Chlor und — erstmals in Bandenspektren — auch Isotopendublette von Thallium beobachtet.

Im violetten Gebiet der Emissionsspektren der verschiedensten Entladungsformen im TlCl -Dampf wird ein weiteres Bandenspektrum gefunden, das Cl -Isotopenaufspaltungen erkennen lässt.

§ 1. Einleitung.

Das Bandenspektrum von TlCl im Ultravioletten ist schon mehrfach untersucht worden. BUTKOW¹⁾ hat als erster dieses Spektrum in Absorption im Thalliumchlorürdampf gefunden. Seine Analyse, die eine ausserordentlich grosse Anharmonizität des angeregten Zustandes ergab, forderte zu weiteren Untersuchungen heraus, worauf bereits früher hingewiesen worden ist²⁾. Inzwischen haben HOWELL und COULSON³⁾ unter Hinzunahme des Emissionsspektrums eines mit Thalliumchlorür beschickten Geisslerrohres dieses Bandensystem eingehend bearbeitet und eine neue Analyse angegeben, die zu einer durchaus normalen Schwingungstermfolge auch des angeregten Zustandes führt.

In Ergänzung zu den Untersuchungen über die Molekülspektren verwandter zweiatomiger Halogenide (B-, Al-, Ga-, In-Halogenide)⁴⁾ sind im hiesigen Institut teils schon vor mehreren Jahren Aufnahmen des TlCl -Spektrums in Absorption wie auch in Emission mit grosser Dispersion gemacht worden, welche ebenfalls zu der von HOWELL und COULSON mitgeteilten Einordnung der Banden

¹⁾ K. BUTKOW, Zeitschr. f. Phys. **58**, 232, 1929.

²⁾ E. MIESCHER und M. WEHRLI, Helv. Phys. Acta **7**, 331, 1934.

³⁾ H. G. HOWELL und N. COULSON, Proc. Roy. Soc. A. **166**, 238, 1938.

⁴⁾ M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **7**, 298, 1934; E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **8**, 279, 1935; **9**, 693, 1936.

geführt hatten, dieselbe jedoch nicht unwesentlich erweitern und darüber hinaus noch bemerkenswerte Einzelheiten in diesem Spektrum zeigen⁵⁾. Ferner tritt auf allen Aufnahmen des Emissionsspektrums der TlCl -Geisslerrohre im violetten Spektralgebiet ein bisher unbekanntes, recht umfangreiches Bandenspektrum auf, das von HOWELL und COULSON nicht erwähnt wird. Dank der Liebenswürdigkeit von Prof. CLUSIUS, München, der uns eine Probe HCl mit bis auf 62% angereichertem Cl^{37} überliess⁶⁾, war es möglich, Aufnahmen des TlCl -Spektrums mit angereicherter Komponente 37 zu gewinnen, welche eine sichere Zuordnung der Isotopendublette ermöglichen⁷⁾. In der vorliegenden Arbeit soll im Zusammenhang über diese Beobachtungen berichtet werden.

§ 2. Experimentelles.

Zu den Aufnahmen diente neben Quarzprismenspektrographen das 3 m-Gitter in zweiter Ordnung (2,8 ÅE/mm). Das Salz TlCl (Kahlbaum) befand sich in geschlossenen, evakuierten Quarzgefäßen, im Falle der Absorption in einem zylindrischen Gefäß von 2 cm Durchmesser und 10 cm Länge mit Planfenstern und einem Ansatz mit dem Bodenkörper, der im zweiteiligen elektrischen Ofen jeweils auf etwas niedrigerer Temperatur als das Rohr gehalten wurde. Die Temperaturen variierten bei den verschiedenen Aufnahmen zwischen 400 und 1000° C, wobei die Sättigungsdrucke bis zu Atmosphärendruck gestiegen sein dürften. Wasserstofflampe und Wolframbogenlampe dienten als Lichtquellen für das kontinuierliche Spektrum. Die Anregung des Emissionsspektrums geschah im Quarzrohr mittels Aussenelektroden aus Nickelblech und Hochfrequenz, wobei das Quarzrohr zwecks Steigerung der Intensität zwischen den Elektroden bis auf 2 mm lichte Weite verengt war. Das Licht trat „end on“ aus durch ein Quarzfenster, das mit einer Gebläseflamme andauernd hoch erhitzt wurde, um das Entstehen eines Beschlages von Zersetzungsprodukten (Tl) zu vermeiden. Als Hochfrequenzsender leistete ein Diathermieapparat mit Löschfunkenstrecke vorzügliche Dienste. Die Expositionszeiten auf „Lumichrome“ und „Lumirapide“-Filmen betragen 1 bis 3 Stunden.

Zu den Versuchen mit „schwerem Chlor“ stand eine kleine Probe gasförmiger HCl zur Verfügung. Diese wurde in einer Vakuumapparatur mit Tl -Metall (Kahlbaum) zur Reaktion ge-

⁵⁾ E. MIESCHER, *Helv. Phys. Acta* **12**, 296, 1939.

⁶⁾ K. CLUSIUS und G. DICKEL, *Zeitschr. f. physik. Chem.*, B. **44**, 397, 1939.

⁷⁾ E. MIESCHER, *Verhandl. d. Schweiz. Naturf. Ges.* 1939, p. 20.

bracht, wobei das Tl vorher durch Umsublimation im Quarzrohr im Vakuum gereinigt worden war. Zur besseren Ausnützung der geringen Menge des so gewonnenen Salzes wurde dafür ein kleines Absorptionsrohr aus Quarz von nur 4 cm Länge und 1,4 cm Durchmesser benützt. Nachdem die Absorptionsaufnahmen bei verschiedenen Drucken gewonnen waren, wurde das „schwere“ TlCl in ein Emissionsrohr der oben beschriebenen Form übergeführt, womit mehrere Aufnahmen am 3 m-Gitter gemacht werden konnten⁸⁾.

Die hochfrequente Entladung im Geisslerrohr ist von grüner, blendend heller Farbe; die Tl-Linien treten mit grosser Intensität auf, ferner mit wechselnder Intensität Funkenlinien von Cl. Durch Einstellen der Temperatur des Rohres wurde der Druck des Salzes so reguliert, dass maximale Lichtintensität erreicht war. Die Quarzwände beschlagen sich im Betriebe mit einem schwarzen Tl-Spiegel, der nur durch Reinigung mit verdünnter Flussäure entfernt werden kann. Hingegen gelingt es durch die erwähnte zusätzliche Heizung des Austrittfensters auf Glühtemperatur, ein Beschlagen an dieser Stelle während hinreichend langer Zeit hintanzuhalten.

Auch auf den Absorptionsaufnahmen treten Linien von Tl auf, insbesondere die Linie 3776 AE ($^2S \leftarrow ^2P_{1/2}$), welche bei den höchsten Drucken und Temperaturen bis zu 6 AE nach der langwelligen Seite hin verbreitert ist. Schwach beobachtet werden die Linien 3519 und 3529 AE ($^2D \leftarrow ^2P_{1/2}$), die vom metastabilen Tl-Term ausgehen. Ein erheblicher Bruchteil des Salzes TlCl muss also unter diesen Bedingungen dissoziiert sein. Ähnliche Beobachtungen hat schon NEUJMIN²⁾ publiziert.

§ 3. U.V.-System von TlCl.

Von der Wiedergabe sämtlicher Kantenmessungen in diesem System muss aus Raumgründen abgesehen werden, hiefür wird auf die Tabelle von HOWELL und COULSON verwiesen. Die Tabelle 1 enthält die neu beobachteten Banden und nur einzelne der bereits von HOWELL und COULSON vermessenen Kanten; allerdings sind insbesondere im langwelligen Teil systematische Differenzen gegenüber den von HOWELL und COULSON mitgeteilten Zahlen festzustellen (bis 5 cm^{-1}), welche jedoch von apparativen Unvollkommenheiten herrühren müssen; dabei ist den hier benützten Gitteraufnahmen zweifelsohne die grössere Genauigkeit zuzuschreiben.

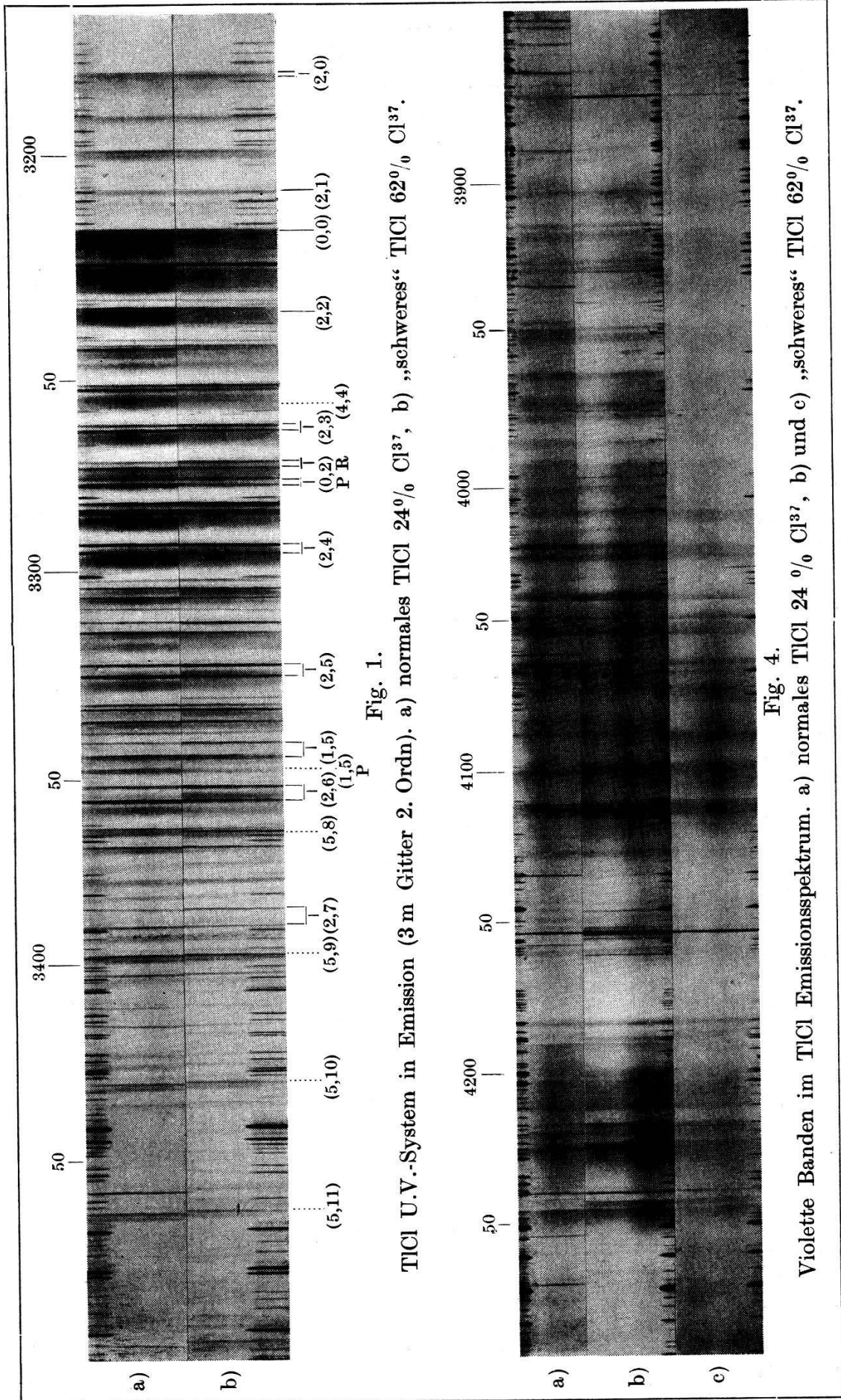
⁸⁾ Die Aufnahmen mit dem „schweren“ Salz, sowie auch deren Vermessung verdanke ich der Mithilfe von cand. phil. F. METZGER.

⁹⁾ H. NEUJMIN, Phys. Zeitschr. d. Sow. Union 5, 344, 1934.

Tabelle 1.
U.V.-System. TlCl.

| ν' = | 4 | | 5 | | 6 | | 7 | |
|----------|------------------------|----------------|------------------------|-----------------|------------------------|----------------|------------------------|--|
| ν'' | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | $\Delta\nu^i$ | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | $\Delta\nu^i$ | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | $\Delta\nu^i$ | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | |
| 1 | 31469,1 | — | | | | | | |
| 2 | 31188,2 | — | 31337 | — | | | | |
| 3 | — | — | — | — | | | | |
| 4 | 30630,9 | 12,4 (10,3) | 30779 | (11,6) (8,4) | | | | |
| 5 | 30354,7 | 18,8 (19,3) | — | — | | | | |
| 6 | 30080,5 | 25,2 (25,4) | 30228 | — | | | | |
| 7 | 29808,0 | 31,0 (31,4) | 29956 | 29,9 (29,5) | 30085 | — | | |
| 8 | 29536,9 | 36,9 (37,4) | 29685 | 35,8 (35,5) | — | — | | |
| 9 | 29268 | 42,5 (43,2) | 29416 | 41,8 (41,2) | 29544 | — | | |
| 10 | 29001 | 48,8 (48,8) | 29148 | 46,8 (46,8) | 29277 | 47,0 (45,6) | | |
| 11 | 28735 | 54,2 (54,4) | 28882 | 53,0 (52,4) | 29011 | 53,5 (51,2) | | |
| 12 | 28470 | 60,0 (59,9) | 28618 | 58,5 (58,0) | 28746,6 | 59,2 (56,7) | | |
| 13 | | | 28355 | 63,9 (63,3) | 28483,6 | 64,6 (62,0) | | |
| 14 | | | 28094,2 | 69,3 (68,5) | 28222,6 | 69,5 (67,2) | | |
| 15 | | | 27834,7 | 74,5 (73,5) | 27962,7 | 75,1 (72,3) | 28060 | |
| 16 | | | 27578 | — | 27705,0 | 80,9 (77,3) | 27808 | |
| 17 | | | 27315 | — | 27448,5 | 87,5 (82,1) | 27544 | |
| 18 | | | | | 27193,0 | — | 27300 | |
| 19 | | | | | 26939 | — | 27039 | |
| 20 | | | | | 26688 | — | 26788 | |
| 21 | | | | | | | 26542 | |
| 22 | | | | | | | 26288 | |
| 23 | | | | | | | 26047 | |

Auf den Absorptionenaufnahmen werden im ganzen etwa 150 nach Rot abgeschattete Bandenkanten gemessen; eine Einzelaufnahme bei einem bestimmten Sättigungsdruck enthält jeweils nur einen



kleinen Teil davon. Der Vergleich der Banden auf den zwei Aufnahmen (vgl. Fig. 1) mit normalem und „schwerem“ TlCl lässt sofort die Zugehörigkeit der Einzelbanden zu den beiden isotopen Molekülen TlCl^{35} und TlCl^{37} erkennen und legt damit die Isotopendublette fest. Sämtliche beobachteten Banden fügen sich in ein Vibrationsschema, das, soweit es die intensiv auftretenden Banden betrifft, mit dem von HOWELL und COULSON mitgeteilten Schema übereinstimmt. Deshalb ist in Tabelle 1 das Kantenschema erst vom Term $v' = 4$ an aufwärts gegeben. Während HOWELL und COULSON als höchsten Vibrationsterm im angeregten Zustande den Term $v' = 5$ beobachteten, werden hier neue Banden vor allem in den bei höchsten Drucken gewonnenen Absorptionenaufnahmen gefunden, welche zu zwei weiteren Termen $v' = 6$ und 7 führen. Im Grundzustande werden Banden bis zum Term $v'' = 23$ hinauf beobachtet.

Die Neuberechnung der Vibrationskonstanten ergibt:

$$\begin{aligned} \omega_e'' &= 283,75; & \omega_e' &= 223,1 \\ x_e''\omega_e'' &= + 0,818; & x_e'\omega_e' &= + 11,4 \\ & & y_e'\omega_e' &= + 1,33 \\ & & z_e'\omega_e' &= + 0,115. \end{aligned}$$

Wie schon HOWELL und COULSON hervorheben, erkennt man auf den Aufnahmen Einzelheiten über den Verlauf der Bandenzweige, obwohl natürlich eine Auflösung in Rotationslinien nicht erreicht wird; so in vielen Fällen eine deutliche Intensitätslücke am Ort des Bandenursprungs. Die R -Zweige bilden in wechselnder Entfernung davon scharfe und intensive Kanten, während die P -Zweige als blosse Intensitätsmaxima auftreten. Alle v'' -Progressionen beginnen mit scharf ausgebildeten R -Kanten, mit zunehmendem v'' wächst der Abstand Nullücke-Kante, die Banden tendieren zur Umkehrung der Abschattierungsrichtung, was deutlich an den schmal und dadurch scheinbar intensiv werdenden P -Maximis erkannt werden kann [(0,2); (1,5) — Banden]. Bei hinreichend stark angeregter Schwingung im Grundzustande wird das gemittelte Trägheitsmoment, das im nullten Schwingungszustand kleiner ist als im oberen Zustand (Rotabschattierung) wachsen und kann dem letzteren gleichkommen. Unter solchen Verhältnissen ergeben sich im Schema natürlich nicht durchwegs konstante Differenzen der Wellenzahlen der Kanten. Auf Besonderheiten bezüglich der Intensität in den Bandenzweigen wird in § 5 zurückzukommen sein.

§ 4. Isotopieaufspaltungen.

Die gemessenen und in Klammern die berechneten *Chlorisotopenaufspaltungen* sind in Tabelle 1 enthalten. Dabei erfolgte die Berechnung nach der Formel¹⁰⁾

$$\Delta\nu^i = \nu_v^i - \nu_v = (\rho - 1) [(v' + \frac{1}{2}) \omega_v' - (v'' + \frac{1}{2}) \omega_v''],$$

worin

$$\rho - 1 = 0,0239$$

$$\omega_v = \frac{1}{2} [G(v + 1) - G(v - 1)]$$

und

$$G(v) = \omega(v + \frac{1}{2}) - x \omega(v + \frac{1}{2})^2 + y \omega(v + \frac{1}{2})^3 - z \omega(v + \frac{1}{2})^4$$

die ausgeglichenen Schwingungsstufen bedeuten.

Neben den Chlorisotopenaufspaltungen erwartet man in den Banden des TlCl -Moleküls auch den Isotopeneffekt für *Thallium*, welches ebenfalls aus zwei stabilen Isotopen besteht mit den Massen 205 und 203 im Häufigkeitsverhältnis 70,9 zu 29,1¹¹⁾. Hiefür errechnet sich der Isotopiefaktor $1 - \rho = 0,00072$, also 33 mal kleiner als für die Chlorisotopie. Da in diesem Falle das weniger häufige Isotop 203 das leichtere ist, liegen für Banden, deren ν kleiner als ν_e ist, die schwächeren Komponenten der Isotopendublette auf der langwelligen Seite, weshalb bei der vorliegenden Rotabschattierung ihre Beobachtung erschwert ist. Dennoch lassen sich an mehreren Stellen im Spektrum deutlich die Komponenten 203 erkennen. Soweit sie vermessen werden können, sind sie in Tabelle 2 enthalten.

Tabelle 2.

Tl-Aufspaltungen in cm^{-1} .

| ν', ν'' | beob. | ber. | ν', ν'' | beob. | ber. |
|---------------|-------|------|---------------|-------|------|
| 5,11 | (1,1) | 1,58 | 6,14 | 2,4 | 2,03 |
| 5,12 | 1,5 | 1,75 | 6,15 | 2,4 | 2,18 |
| 5,14 | 2,0 | 2,05 | 6,16 | 2,7 | 2,32 |
| 5,15 | 2,3 | 2,20 | 6,17 | (3,5) | 2,47 |

§ 5. Intensitätsverteilung.

Das Intensitätsschema ergibt eine enge Franck-Condon'sche Parabel, wie das im Falle einer geringen Änderung des Kernabstandes zu erwarten ist. HOWELL und COULSON heben hervor, dass die Verteilung im Emissions- und im Absorptionsspektrum weitgehend dieselbe ist, und sehen darin ein Anzeichen von Prä-

¹⁰⁾ W. JEVONS, Band Spectra, London 1932, p. 213.

¹¹⁾ O. HAHN, S. FLÜGGE und J. MATTAUCH, Phys. Zeitschr. **41**, 1, 1940.

dissoziation im angeregten Zustande. Auf Prädissoziation schliessen diese Autoren auch aus der Tatsache, dass sie oberhalb $v' = 5$ keine Terme mehr beobachten konnten. Unsere Emissions- und Absorptionsaufnahmen weisen im Gegenteil charakteristische Unterschiede auf, welche das Vorliegen von Prädissoziation sicherstellen. Zwar wird hier, wie erwähnt, die Schwingungstermfolge in Absorption bis $v' = 7$ ausgedehnt, die Banden, die zu diesem höchsten Term führen, zeigen eine merkliche Unschärfe, während die Terme $v' = 6$ und 5 ebenso wie die tieferen Terme noch völlig scharf erscheinen. Im Emissionsspektrum dagegen werden die folgenden Eigentümlichkeiten festgestellt: Es fehlen vollständig die Banden, welche von $v' = 4$, dem fünften Schwingungsniveau ausgehen, ja einzelne dieser Banden werden schwach als Absorptionsstreifen auf andern starken Emissionsbanden beobachtet, welche zufällig in demselben Spektralgebiet liegen (z. B. Bande (4,4); vgl. Fig. 1). Dagegen treten in Emission intensiv die von $v' = 5$

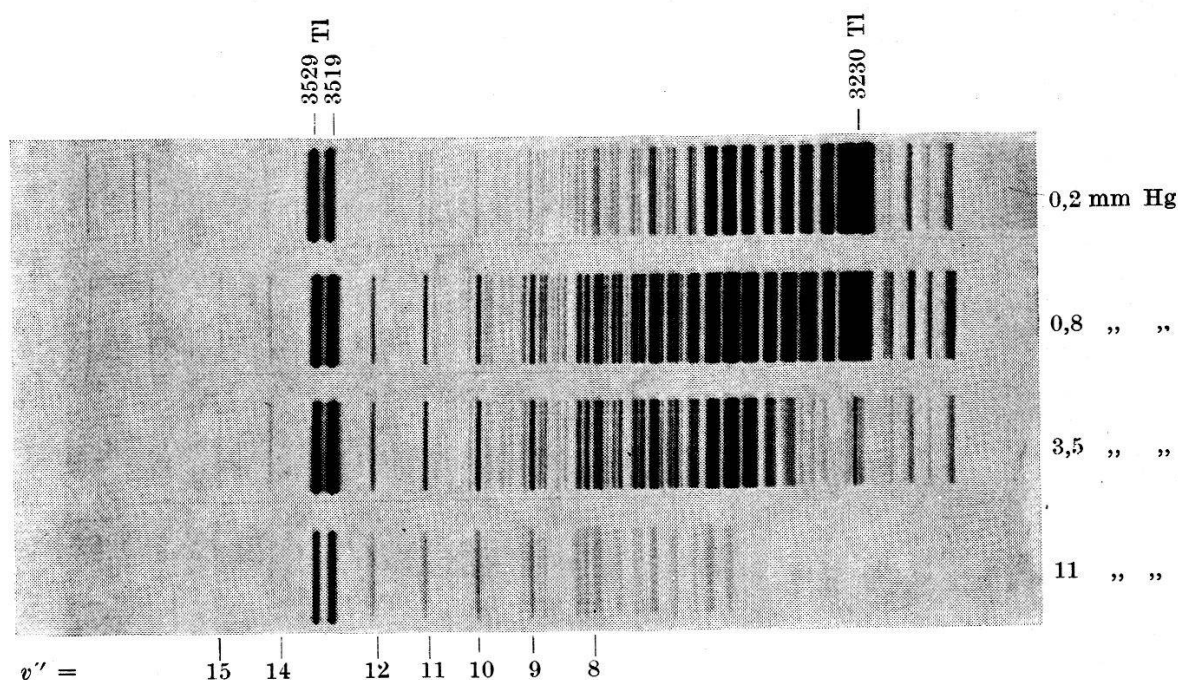


Fig. 2.

U.V.-System von TlCl (Prismenspektrogramm). Aufnahmen bei verschiedenen Drucken. Die Serie $v' = 5$ ist mit der Quantenzahl v'' markiert.

ausgehenden Banden auf; sie bilden sogar eine Serie (vgl. Fig. 2), die auf der langwelligen Seite weit über das eigentliche Bandengebiet hinausreicht. Die höheren Terme $v' = 6$ und 7 fehlen wiederum gänzlich in Emission.

Im Falle von Prädissoziation ist es durchaus normal und in vielen Fällen beobachtet, dass strahlungslose Übergänge vom prädissoziierenden Term den Übergang mit Strahlung weit überwiegen

(und also praktisch keine Emission beobachtet wird), ohne dass dadurch eine merkliche Unschärfe des Termes bedingt ist; soweit ist also das Fehlen von in Absorption gefundenen Termen leicht verständlich. Einer besonderen Erklärung bedarf hingegen das Auftreten des Bandenzuges $v' = 5$ mit ganz anomaler Intensität. Es ist dabei von Bedeutung, dass die Intensität dieser Serie deutlich vom Druck des TlCl -Dampfes im Entladungsrohr abhängt; sie ist um so grösser, je höher dieser Druck ist (Fig. 2). Bei niedrigen Drucken ist kaum eine Intensitätsanomalie festzustellen, sie erreicht ihr Maximum bei den grössten Drucken (etwa 10 mm Hg), die noch eine lichtstarke Hochfrequenzentladung zulassen. Dabei fällt auf, dass auf den Aufnahmen mit dem gewöhnlichen Isotopengemisch die Banden dieser Serie keine Chlorisotopendublette erkennen lassen, es fehlt scheinbar die Komponente 37 vollständig; die Spektren des „schweren“ TlCl zeigen deutlich, dass diese Komponenten anomal kleine Intensität besitzen, was auf ein Abbrechen der Rotation schon bei niedriger Rotationsquantenzahl zurückzuführen sein dürfte¹²⁾.

Zur Deutung dieser Anomalien und der Prädissociation wird man annehmen, dass der angeregte Zustand von einer ab-

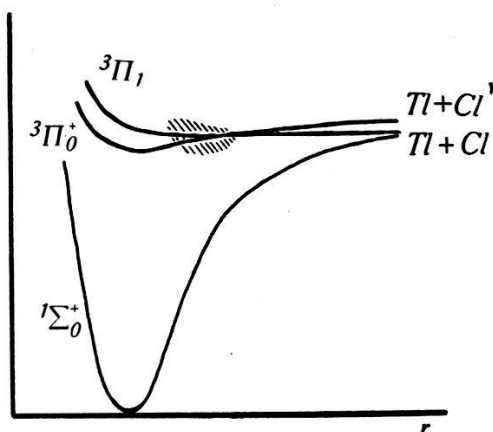


Fig. 3.
Potentialkurvenschema.

stossenden Kurve gekreuzt wird. In Fig. 3 sind schematisch Potentialkurven gezeichnet, ähnlich wie sie z. B. zur Deutung von Anomalien im Spektrum des Moleküls ICl von BROWN und GIBSON¹³⁾ verwendet worden sind, wo es sich um Terme derselben Art handelt. Die Potentialkurve des oberen Zustandes des Bandensystems (${}^3\Pi_0^+$) wird in der Höhe des Schwingungsniveaus $v' = 5$ von einem abstossenden Term, der demselben Tripletterm ange-

¹²⁾ E. GRABE und E. HULTHÉN, Zeitschr. f. Phys. **114**, 470, 1939 beobachten ein ähnliches Verhalten im Falle AlH/AlD .

¹³⁾ W. G. BROWN und G. E. GIBSON, Phys. Rev. **40**, 529, 1932.

hören dürfte, geschnitten. Die Wahrscheinlichkeit des strahlungslosen Übergangs ist aber gering, sodass das Absorptionsspektrum kaum davon beeinflusst wird. Die anomale Intensität der Serie $v' = 5$ und ihr Verhalten mit dem Druck wird man damit erklären, dass durch die Zusammenstöße zwischen Tl- und Cl-Atomen eine mit dem Druck wachsende Besetzung der ${}^3\Pi_1$ -Kurve stattfindet. Durch strahlungslose Übergänge, evtl. im Dreierstoss entstehen Moleküle im Niveau $v' = 5$ des ${}^3\Pi_0^+$ -Terms, welche unter Emission der Serie in den Grundzustand übergehen. An der Überschneidungsstelle der Potentialkurven werden die Schwingungseigenfunktionen gestört, ihre Amplitude verlagert sich etwas zu grösserem Kernabstand, sodass dieser Term mit höheren Schwingungszuständen des Grundterms kombinieren kann. Da schon die kleine Differenz in der Lage der Energieniveaus für die beiden isotopen Moleküle eine grosse Intensitätsanomalie der Isotopendublette zur Folge hat, versteht man, dass für das Zustandekommen einer solchen Serie eng gezogene Bedingungen erfüllt sein müssen. Wie Tabelle 1 zeigt, lassen sich die Isotopenaufspaltungen für das Niveau $v' = 5$ exakt, für $v' = 6$ sehr angenähert nach den theoretischen Formeln aus der Schwingungstermfolge berechnen; es können also keine erheblichen Verschiebungen dieser Terme aus der Wechselwirkung mit dem schneidenden Term resultieren.

§ 6. Diskussion.

Schon früher²⁾ ist bemerkt worden, dass das Termsystem der Tl-Halogenide im Vergleich zu den Termen der analogen Halogenide von In und Ga unvollständig ist. Damals ist das in den voranstehenden Paragraphen behandelte Bandensystem als ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ Übergang gedeutet worden. Der ${}^3\Pi$ -Term wurde vermisst. HOWELL und COULSON gelangten auf Grund der von HOWELL¹⁴⁾ früher durchgeführten Analyse der Spektren von TlF zum Ergebnis, den angeregten Zustand des TlCl-Systems als die eine Komponente eines ${}^3\Pi$ -Terms anzusehen, dessen andere Komponenten nicht mehr zu stabilen Molekülen führen. Allerdings entsprechen die Kopplungsverhältnisse mehr dem Hund'schen Falle *c*, *A* ist nicht mehr definiert und das Interkombinationsverbot kaum mehr von Bedeutung. Eine Stütze dieser Deutung ist das Fehlen der *Q*-Zweige, das aus unseren Gitteraufnahmen eindeutig hervorgeht, und mit der Deutung als ${}^1\Pi - {}^1\Sigma$ -Übergang unvereinbar ist. Das Ausbleiben der *Q*-Zweige macht es notwendig, das Bandensystem als ${}^3\Pi_0 - {}^1\Sigma_0$ -Übergang zu bezeichnen. Die ${}^3\Pi_0$ -Kurve wird von dem

¹⁴⁾ G. H. HOWELL, Proc. Roy. Soc. A. **160**, 242, 1937.

die Prädissoziation und die Intensitätsanomalien verursachenden Term geschnitten, so dass der Tripletterm nur für Kernabstände grösser als der Gleichgewichtsabstand vom Typus „inverted“ ist, wie man es erwarten würde. Auch für die Ga- und In-Halogenide ergab sich dieselbe Ordnung der Triplettkomponenten⁴⁾.

Von HOWELL und COULSON wurden die Dissoziationsenergien und Dissoziationsprodukte nicht diskutiert, jedoch hat schon BUTKOW¹⁾ angenommen, dass der Grundzustand in unangeregte Atome, der obere Zustand in unangeregtes Tl ($^2P_{\frac{1}{2}}$) und metastabiles Cl' ($^2P_{\frac{1}{2}}$) mit $E_a = 880 \text{ cm}^{-1}$ dissoziiert. Mit einer kurzen Extrapolation der Schwingungsquanten des oberen Zustandes erhielt er unter dieser Annahme ausgezeichnete Übereinstimmung der Dissoziationsenergie des Grundzustandes mit der chemisch bestimmten Bildungsenergie von TlCl.

Auf Grund der Vibrationskonstanten des § 3 berechnet sich D' zu 1300 cm^{-1} und hieraus D'' nach $D'' = \nu_e + D' - E_a = 31050 + 1300 - 880 = 31470 \text{ cm}^{-1}$, was mit der Bildungswärme $87,0 \pm 3 \text{ kcal}$ ($30600 \pm 1000 \text{ cm}^{-1}$) ebenfalls völlig übereinstimmt. Die lineare Extrapolation der Schwingungsquanten des Grundzustandes liefert dagegen den zu kleinen Wert 24700 cm^{-1} .

Nach BUTKOW¹⁾ ergibt die analoge Zuordnung auch im Falle des TlBr und TlI vorzügliche Übereinstimmung mit den thermochemischen Bildungsenergien dieser Salze, so dass für die Thalliumsalze als erwiesen gelten muss, dass ihre Grundzustände in normale Atome dissoziieren. Von GERÖ und SCHMID¹⁵⁾ sind in neuerer Zeit Einwände gegen die Verwendung dieses „orthodoxen“ Zuordnungsprinzips bei Halogeniden erhoben worden in Fällen (BX und AlX), wo keine chemischen Daten vorliegen. Die Thalliumhalogenide zeigen, dass es unzuweckmässig ist, aus schlecht stimmenden, durch lineare und deshalb rohe Extrapolation der Grundschwingungsquanten gewonnene Dissoziationsenergien weitgehende Folgerungen gegen das Zuordnungsprinzip zu ziehen, wie das diese Autoren tun. Natürlich kann aber nicht in Abrede gestellt werden, dass durch Benützung unbekannter Atomterme andere Deutungen möglich sind.

§ 7. Neues Bandensystem im Violetten.

Sämtliche unter vielfältigen Änderungen der Entladungsbedingungen gewonnenen Aufnahmen des TlCl-Emissionsspektrums enthalten im Bereiche $\lambda\lambda 4300 - 3900 \text{ \AA}$ ein weiteres ausgedehntes Bandensystem komplizierterer Natur, dessen Stärke in allen Fällen parallel den ultravioletten TlCl-Banden geht. Die Absorptions-

¹⁵⁾ L. GERÖ und R. SCHMID, Zeitschr. f. Phys. **115**, 47, 1940.

aufnahmen enthalten davon keine Spur. Mit kleiner Dispersion aufgenommen, zeigt dieses Spektrum keinerlei Regelmässigkeit und lässt auch kaum Kanten erkennen, jedoch erweist es sich auf den Gitteraufnahmen (Fig. 4) als ein System teils völlig scharfer Kanten, teils kantenloser Intensitätsmaxima. Auch hier lassen sich durch Vergleich der Spektren des gewöhnlichen und des „schweren“ TlCl eindeutig Isotopenaufspaltungen zuordnen. Die Tabelle 3 gibt die Zahlenwerte der gemessenen Bandenkanten und Maxima mit Angabe der geschätzten Intensitäten.

Die Beobachtung der Cl-Isotopendublette stellt sicher, dass diese Banden einer Chlorverbindung angehören; es lässt sich jedoch mit keinem der bisher bekannten Spektren der Chloride indentifizieren, auch zeigt es keinerlei Übereinstimmung mit dem ausge-

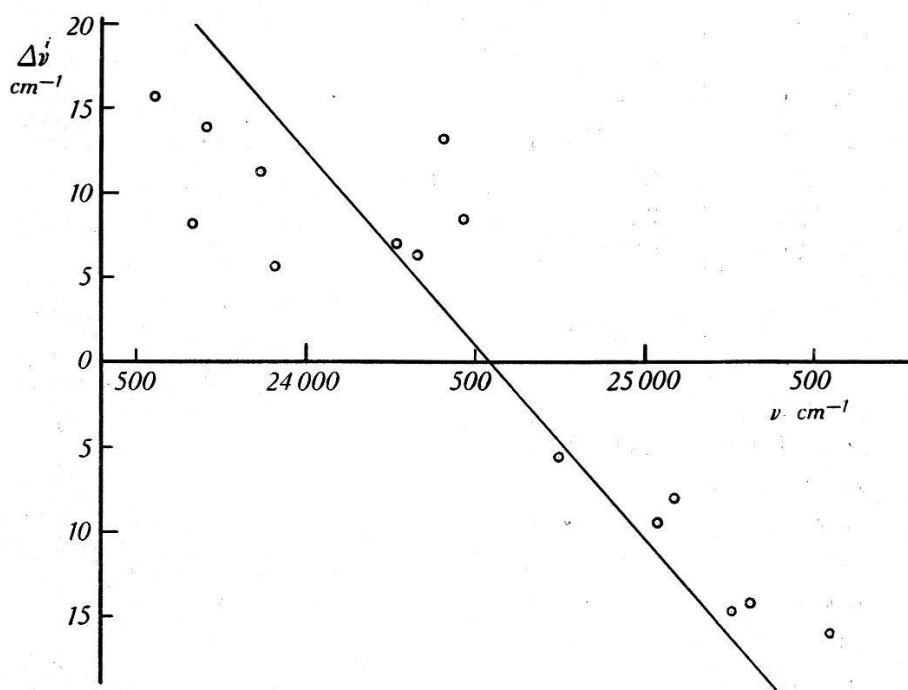


Fig. 5.

Cl-Isotopenaufspaltungen im violetten System.

dehnten System der Cl_2^+ -Banden¹⁶⁾. In erster Linie käme Blei als Verunreinigung des Thalliums in Frage, tatsächlich zeigen einzelne Aufnahmen des Kahlbaum'schen TlCl -Präparates schwach Pb-Linien. Jedoch muss auch das PbCl -Molekül als Träger dieser Banden ausscheiden, da die bekannten Banden von PbCl ¹⁷⁾ in keiner Weise koinzidieren und da das selbst hergestellte „schwere“ TlCl keine Pb-Linien ergibt, obwohl die violetten Banden mit unverminderter Intensität zu beobachten sind.

In Fig. 5 ist die Grösse der Isotopendublette $\Delta\nu^i$ als Funktion

¹⁶⁾ A. ELLIOTT und W. H. B. CAMERON, Proc. Roy. Soc. A. **164**, 531, 1938.

¹⁷⁾ F. MORGAN, Phys. Rev. **49**, 47, 1936; G. D. ROCHESTER, Proc. Roy. Soc. A. **153**, 407, 1936.

Tabelle 3.
Violette Banden.

| λ | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | I | a | Isotop | $\Delta\nu_i$ |
|-----------|------------------------|-----|------------|--------|---------------|
| 4283 | 23342 | | <i>M</i> | | |
| 4268,04 | 23423,4 | 0 | <i>r</i> | | |
| 4265,19 | 23439,0 | 0 | <i>r</i> | | |
| 4244,62 | 23552,6 | 6 | <i>r</i> | | |
| 4241,80 | 23568,3 | | <i>r</i> | 37 | +15,7 |
| 4223,63 | 23669,7 | 8 | <i>r</i> | | |
| 4222,17 | 23677,9 | | <i>r</i> | 37 | + 8,2 |
| 4218,05 | 23701,0 | 6 | <i>r</i> | | |
| 4215,57 | 23714,9 | | <i>r</i> | 37 | +13,9 |
| 4210,7 | 23742 | 6 | <i>v u</i> | | |
| 4201,01 | 23797,1 | 4 | <i>r</i> | | |
| 4188,95 | 23865,7 | 4 | <i>r</i> | | |
| 4186,95 | 23877,0 | | <i>r</i> | 37 | +11,3 |
| 4182 | 23905 | 5 | <i>v u</i> | | |
| 4180,98 | 23911,0 | 4 | <i>r</i> | | |
| 4180,00 | 23916,7 | | <i>r</i> | 37 | +5,7 ? |
| 4124,1 | 24241 | 1 | <i>r u</i> | | |
| 4119,90 | 24265,6 | 3 | <i>l</i> | | |
| 4118,71 | 24272,6 | | <i>r</i> | 37 | + 7,0 |
| 4108,26 | 24334,4 | 10 | <i>r</i> | | |
| 4107,17 | 24340,8 | | <i>r</i> | 37 | + 6,4 |
| 4096,78 | 24402,6 | 8 | <i>r</i> | | |
| 4094,56 | 24415,8 | | <i>r</i> | 37 | +13,2 |
| 4088,71 | 24450,7 | 6 | <i>v</i> | | |
| 4086,60 | 24463,3 | 8 | <i>r</i> | | |
| 4085,87 | 24467,5 | 10 | <i>v</i> | | |
| 4084,5 | 24476 | | <i>r u</i> | 37 | + 8,5 |
| 4060 | 24624 | 10 | <i>M</i> | | |
| 4051 | 24678 | 8 | <i>M</i> | | |
| 4045,6 | 24711 | 9 | <i>M</i> | | |
| 4039,26 | 24750,0 | | <i>r</i> | 37 | |
| 4038,41 | 24755,3 | 7 | <i>r</i> | | - 5,5 |
| 4025 | 24838 | 5 | <i>M</i> | | |
| 4021 | 24862 | 6 | <i>M</i> | | |
| 4015,17 | 24898,5 | 5 | <i>r</i> | | |
| 4009,42 | 24934,2 | | <i>r</i> | 37 ? | |
| 4001,09 | 24986,2 | | <i>r</i> | 37 ? | |
| 3993,40 | 25034,3 | | <i>r</i> | 37 | |
| 3991,89 | 25043,7 | 4 | <i>r</i> | | -9,4 |
| 3985,59 | 25083,3 | | <i>r</i> | 37 | |
| 3984,33 | 25091,3 | 3 | <i>r</i> | | -8,0 |

Tabelle 3. Fortsetzung.

| λ | $\nu_{\text{cm}^{-1}}$ | I | a | Isotop | $\Delta\nu^i$ |
|-----------|------------------------|-----|------------|--------|---------------|
| 3977,21 | 25136,2 | 2 | <i>r</i> | | |
| 3972 | 25169 | 4 | <i>M</i> | | |
| 3964 | 25220 | 3 | <i>M</i> | | |
| 3957,90 | 25258,8 | 1 | <i>r</i> | 37 | -14,7 |
| 3955,60 | 25273,5 | | <i>r</i> | | |
| 3949,73 | 25311,1 | 4 | <i>r</i> | 37 | -14,3 |
| 3947,50 | 25325,4 | | <i>r</i> | | |
| 3928,5 | 25448 | 2 | <i>r</i> | 37 ? | |
| 3927,2 | 25456 | | <i>r</i> | | |
| 3925,4 | 25468 | 3 | <i>v u</i> | | |
| 3914,0 | 25542 | 2 | <i>r</i> | 37 | -16 |
| 3911,6 | 25558 | | <i>r</i> | | |
| 3902 | 25621 | 0 | <i>M</i> | | |
| 3889,6 | 25702 | 0 | <i>r</i> | | |

a = Abschattierung v = violett u = unscharf
 r = rot M = Maximum
 l = linienhaft

I = Intensität

der Lage ν der zugehörigen Banden aufgetragen. Man erkennt, dass innerhalb des Bandenbereichs die Aufspaltung das Vorzeichen wechselt, jedoch streuen die Punkte erheblich um die Gerade, deren Steigung durch $\rho - 1 = 0,0239$ gegeben wäre. Immerhin ist man geneigt, die Einordnung der Banden in ein Vibrationschema zu versuchen mit der (0,0)-Bande in der Gegend des Schnittpunktes der $\Delta\nu^i, \nu$ -Geraden mit der Abszissenachse bei etwa $\nu = 24550 \text{ cm}^{-1}$. Der Versuch scheitert jedoch, da sich keine Kombinationsbeziehungen zwischen den Kanten finden lassen, welche eine gewählte Einordnung stützen würden. Man ist zum Schlusse genötigt, dass keine Q -Zweige vorliegen und dass die Kanten in erheblicher Entfernung von den Bandennullstellen gebildet werden, und zudem diese Entfernung von Bande zu Bande stark variiert. Ein solches Verhalten ist zu erwarten, wenn die Rotationskonstanten in den beiden Termen nahezu übereinstimmen; hierauf deuten auch die beobachteten kantenlosen Intensitätsmaxima hin. Im Gegensatz zum kurzwelligen Bandensystem verhindert die vielfache gegenseitige Überlagerung, dass Nullücken am Ort der Bandenursprünge erkannt werden können.

Thalliumbromid (TlBr) ergibt in Absorption ein Bandensystem, das den ultravioletten TlCl-Banden in jeder Hinsicht ent-

spricht, es ist ebenfalls von BUTKOW¹⁾ zuerst beobachtet und analysiert worden. Emissionsversuche derselben Art, wie sie an TlCl angestellt wurden, ergaben das völlige Fehlen dieses Bandensystems, dessen oberer Term also stark prädissoziiert. Dagegen wird im äussersten Violetten ein Spektrum beobachtet, das den violetten TlCl-Banden in Analogie zu stellen ist. Es besteht aus mehreren diffusen Banden mit einem ausgeprägten Intensitätsmaximum, in welchem scharfe, rot abgeschattigte Kanten mit den Wellenlängen 3984,3, 3973,4 und 3959,5 Å zu erkennen sind. Die diffusen, in regelmässigen Abständen liegenden Maxima treten vorwiegend auf der kurzwelligen Seite auf und reichen über die Tl-Linie 3776 Å hinaus. Die spärlichen Daten gestatten keinerlei Deutung.

Herrn Prof. A. HAGENBACH danke ich für die Bereitstellung der Institutsmittel.

Basel, Physikalische Anstalt.
