

**Zeitschrift:** Helvetica Physica Acta  
**Band:** 21 (1948)  
**Heft:** V

**Artikel:** Das Absorptionsspektrum von zweiatomarem Schwefel im Schumanngebiet  
**Autor:** Maeder, René  
**DOI:** <https://doi.org/10.5169/seals-111919>

### **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>**

# Das Absorptionsspektrum von zweiatomarem Schwefel im Schumanngebiet

von René Maeder.

(7. VII. 1948.)

*Inhalt:* Das zwischen 1900 und 1600 Å gelegene  $S_2$ -Spektrum wird in überhitztem Schwefeldampf mittels eines 1 m-Vakuulgitterspektrographen aufgenommen. Das Kontinuum wird durch eine Lyman-Entladung erzeugt. Die Banden können in teilweiser Abänderung einer früheren Analyse lückenlos in zwei Elektronensysteme eingeordnet werden, die beide vom Grundzustand des  $S_2$ -Moleküls ausgehen. Bei den angeregten Zuständen handelt es sich vermutlich um  ${}^3\Pi_u$ -Terme, die bei Dissoziation zu zwei  $SI$  Atomen in den Zuständen  ${}^3P$  und  ${}^3P'$  führen. Erstmals an Schwefel wird ein durch das Molekül  $S^{32}S^{34}$  verursachter Isotopieeffekt bemerkt.

## I. Einleitung.

§ 1. In mehreren Arbeiten ist die Analogie zwischen den Spektren der Moleküle  $O_2$ ,  $S_2$ ,  $Se_2$  und  $Te_2$  der sechsten Gruppe des periodischen Systems hervorgehoben worden. Alle vier Moleküle zeigen im Sichtbaren und nahen Ultraviolett ein intensives, ausgedehntes Bandensystem (in der Literatur mit Hauptsystem bezeichnet), dessen Schwerpunkt sich mit zunehmendem Molekulargewicht nach längeren Wellen verlagert unter gleichzeitiger Abnahme der Kernfrequenzen. Aus der tiefstmöglichen Elektronenkonfiguration der Moleküle resultieren die Terme  ${}^3\Sigma_g^-$ ,  ${}^1\Delta_g$  und  ${}^1\Sigma_g^{+*}$ ; sie führen in der Dissoziation zu zwei normalen  ${}^3P$ -Atomen. Die Rotationsanalyse der Hauptssysteme ergab so auch bei wenigstens zweien der Moleküle einen  ${}^3\Sigma_g^-$  Grundzustand: LOCHTE-HOLTEGREVEN und DIEKE<sup>1)</sup> fanden bei  $O_2$ , OLSSON<sup>2)</sup> bei  $S_2$  einen  ${}^3\Sigma_u^- - {}^3\Sigma_g^-$  Übergang. Weniger eindeutig sind die Terme bei  $Se_2$  und  $Te_2$  bestimmt. ROSEN<sup>3)</sup> vermutet bei sämtlichen genannten Molekülen einen analogen  ${}^3\Sigma_g^-$ -Grundzustand. Bei  $Se_2$  sprechen Messungen des Paramagnetismus<sup>4)</sup> zugunsten einer solchen Annahme. Über die Dissoziationsprodukte des angeregten Terms herrschen bereits bei  $S_2$  Zweifel infolge der Unsicherheit, mit der die Bestimmung der Dissoziationswärmen behaftet ist. OLSSON<sup>2)</sup> nimmt Dissoziation in ein

\*) Über die Bezeichnung der Terme s. z. B.: G. HERZBERG, Molekülspektren und Molekülstruktur. Dresden und Leipzig 1939, Seite 161.

$^3P$  und ein  $^1S$  Atom an, während andere<sup>5)</sup> eine solche in  $^3P$  und  $^1D$  wie bei  $O_2$  und  $Se_2$  als wahrscheinlicher betrachten. Eine endgültige Entscheidung kann nicht getroffen werden, solange nicht Typus und Dissoziationsenergie wenigstens eines weiteren kombinierenden Terms bekannt ist. Alle vier Moleküle scheinen nun analoge hochangeregte Zustände zu besitzen, die Anlass zu besonders intensiver Absorption geben und im Hinblick auf die vielen Lücken in unserer Kenntnis der betreffenden Moleküle von Interesse sind.

Bei  $O_2$  wurden die kurzwelligen Systeme von PRICE und COLLINS<sup>7)</sup> analysiert. Ein Teil der zwischen 1250 und 650 Å gelegenen Banden konnte in Rydberg-Serien eingeordnet werden, die zu verschiedenen Ionisationsgrenzen des  $O_2$ -Moleküls führen. Die Verfasser betonen, dass ihnen eine restlose Deutung der zahlreichen komplizierten Banden nicht möglich war.

Die entsprechenden Banden von  $S_2$  zwischen 1900 und 1650 Å wurden von WIELAND, WEHRLI und MIESCHER<sup>8)</sup> untersucht und in zwei Systeme mit nachfolgenden Kantenformeln eingeordnet:

$$\text{Langwelliges System (B): } \nu = 55621 + 823 v' - 725 v'' + 3 v''^2.$$

$$\text{Kurzwelliges System (C): } \nu = 58557 + 460 v' - 725 v'' + 3 v''^2.$$

Während System B die gemessenen Banden oberhalb 1720 Å umfasst, kann durch die zweite Gleichung nur ein Teil der kürzerwelligen Kanten dargestellt werden. Die Analyse von System C zeigt ausserdem eine grobe Durchbrechung der empirischen Regel von MECKE-BIRGE. Obwohl die Kanten violett abgeschattiert sind, ist die Kernfrequenz des angeregten Zustandes erheblich kleiner als die des tieferen (Grundzustand von  $S_2$ ). Es wurde deshalb auch auf den provisorischen Charakter der Deutung verwiesen.

Die kurzwelligen Systeme von  $Se_2$  zwischen 1950 und 1750 Å und von  $Te_2$  zwischen 2500 und 1950 Å wurden von CHOONG<sup>9)</sup> gefunden. Die von ihm gegebene Einordnung der Banden erfolgte gleichfalls unter Verletzung der erwähnten Regel von MECKE-BIRGE. CHOONG glaubte, dass alle Moleküle  $S_2$ ,  $Se_2$ ,  $Te_2$  der VI. Gruppe dieselbe Besonderheit zeigten. MIGEOTTE<sup>10)</sup> wies später darauf hin, dass sich die von CHOONG gemessenen  $Se_2$ -Banden auch ohne Durchbrechung der betr. Regel deuten lassen. Der gleiche Verfasser<sup>11)</sup> nahm des weiteren die kurzwelligen Banden von  $Te_2$  in mittlerer Dispersion neu auf und ordnete sie in mehrere sich normal verhaltende Systeme ein. Die aus Gründen der Analogie zu  $O_2$  versuchte Bildung von Rydberg-Serien glückte ihm erst nach geeigneter Abänderung seiner empirischen Numerierung der

Schwingungsniveaus. Im ganzen ist es offenbar, dass all diese Systeme eine recht komplexe Struktur besitzen und sich einer vollständigen Analyse erhebliche Schwierigkeiten in den Weg stellen. Eine genaue Untersuchung des im Schumann-Gebiet liegenden  $S_2$ -Spektrums war bei dieser Sachlage von Interesse und bildet Gegenstand der vorliegenden Arbeit.

## II. Experimenteller Teil.

§ 2. *Versuchsordnung.* Die Versuchsanordnung zur Aufnahme der  $S_2$ -Absorption ist schematisch in Fig. 1 dargestellt. Die Lichtquelle  $Q$  wurde durch eine Flusspatlinse  $L_1$  im Absorptionsgefäß

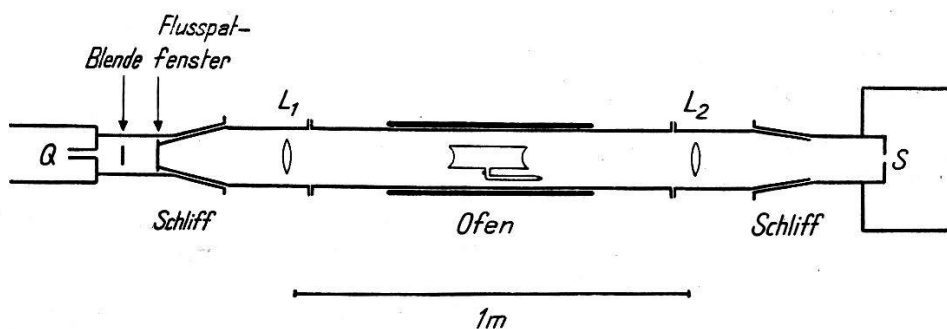


Fig. 1.

Versuchsanordnung zur Aufnahme der  $S_2$ -Absorption.

und mittels einer zweiten Linse  $L_2$  auf dem Spalt  $S$  abgebildet. Brennweiten und Durchmesser der Linsen waren so gewählt, dass sie volle Ausleuchtung des Gitters sicherten. Das Absorptionsgefäß befand sich in einem Ofen, dessen Temperatur mit Hilfe eines Nickel-Nickelchrom-Thermoelementes gemessen wurde. Der Gitterraum von rund 70 l Inhalt konnte innerhalb 30 Minuten durch eine Pfeiffer Duplex-Pumpe auf einen Druck von  $10^{-3}$  mm Hg evakuiert werden. Ein Pirani-Manometer ermöglichte dauernde Kontrolle des Restdruckes.

§ 3. *Methodik.* Zur Untersuchung des  $S_2$ -Spektrums wurden Absorptionsgefäße von 5 cm Länge mit dünnen eingezogenen Fenstern aus Quarzglas mit Schwefeldampf von verschiedenem Druck beschickt und abgeschmolzen. Aufnahmen des überhitzten Dampfes zeigen dann mit steigender Temperatur eine Abnahme der von den Molekülen  $S_6$  und  $S_8$  herrührenden kontinuierlichen Absorption und Hervortreten eines intensiven, im Schumanngebiet gelegenen Bandenspektrums, das dem  $S_2$ -Molekül angehört.

Eine Neuuntersuchung des Spektrums mit dem im Institut zur Verfügung stehenden 1 m-Vakuumgitterspektrographen (Eagle'sche



Aufstellung, Dispersion ca. 8 Å/mm) war nur unter bester Ausnutzung des gegebenen Auflösungsvermögens (theoretischer Wert etwa 60000) erfolgversprechend, wobei die Wahl der photographischen Schicht eine ausschlaggebende Rolle spielte. Die besten Resultate wurden mit Ilford Q I-Platten erzielt. Ihre Empfindlichkeit ist zwar geringer als die anderer versuchter Typen (Schumann-Platten von Hilger, Agfa, Ilford-Typen Q II und Q III, ferner Eastman spectroscopic plates Type 103-O, u.-v.sensitized), dafür arbeiten sie sehr kontrastreich und weisen dabei feines Korn auf. Ihre geringe Neigung zur Schleierbildung bietet ausserdem manche Vorteile bei der Verarbeitung. Mit KBr versetzter Glycinentwickler gewährleistete ein Auflösungsvermögen von wenigstens 10  $\mu$  Strichabstand. Die mit den sensibilisierten Platten erreichten Werte waren erheblich schlechter.

Zur Verkürzung der Belichtungsdauer wurde das Gitter aus Spiegelmetall nach sorgfältiger Reinigung mit verdünnter Ammoniaklösung in einer Vakuumkammer aluminisiert. 500 mg Rein-aluminium in 35 cm Abstand von drei im Dreieck angeordneten Wolframspiralen verdampft ergaben eine ca. 1000 Å dicke Schicht, die, wie eine nachfolgende Prüfung bewies, das Auflösungsvermögen des Gitters in keiner Weise beeinträchtigte. Der Verkürzungsfaktor nach Aluminisierung betrug etwa 100. Von Focke<sup>12)</sup> wurde zuerst auf solche beträchtliche Unterschiede im Schumanngebiet hingewiesen, die wohl dem geringen Reflexionsvermögen des längere Zeit der Laboratoriumsluft ausgesetzten Spiegelmetalls zuzuschreiben sind.

§ 4. *Die Lichtquelle.* Der kurzwelligste Teil ( $\lambda < 1680$  Å) des  $S_2$ -Spektrums fällt in das Gebiet der vom  $H_2$ -Molekül emittierten Lyman-Banden. Das Wasserstoffentladungsrohr war demzufolge als Lichtquelle wenig geeignet und wurde durch eine Lyman-Lampe ersetzt, welche beim Durchgang einer hochkondensierten Entladung durch eine enge Kapillare ein Kontinuum emittiert. Fig. 2 gibt im Querschnitt diese zur Erzeugung des Kontinuums konstruierte Lichtquelle. Die 2 cm lange Quarzkapillare besitzt einen äusseren Durchmesser von 8 mm und eine innere Öffnung von ca. 1 mm. Sie liegt, mit Glaswolle eingebettet, in einem Keramikrohr (Pyrostea der Firma Isola, Breitenbach), das seinerseits genau in ein Rohr aus Pyrexglas von 18 mm Innendurchmesser eingepasst ist. Das öfters notwendige Auswechseln der Kapillare erfolgt einfach durch Herausnehmen des die eine Elektrode tragenden Pyrex-Schliffes und des Einsatzes aus Pyrostea. Eine Kühlung dieser aus einem 3 mm dicken Wolframstab bestehenden Elektrode erwies

sich als unnötig. Die vordere durchbohrte und wassergekühlte Eisenelektrode ist in radial angeordnete Lamellen aufgeteilt und so ausgebildet, dass sie bei bester Wirksamkeit gegen das Beschlagen des Flusspatfensters möglichst wenig durch das bei der Zersetzung der Kapillare gebildete metallische Silizium verengt wird. Ihre Form ist bei WORLEY<sup>13)</sup> beschrieben. Eine Reinigung des Fensters war auch nach mehreren tausend Entladungen nicht erforderlich.

Der elektrische Teil besteht im wesentlichen aus einer Kapazität von  $2,5 \mu\text{F}$ , die mittels Transformator und Gleichrichterröhren auf

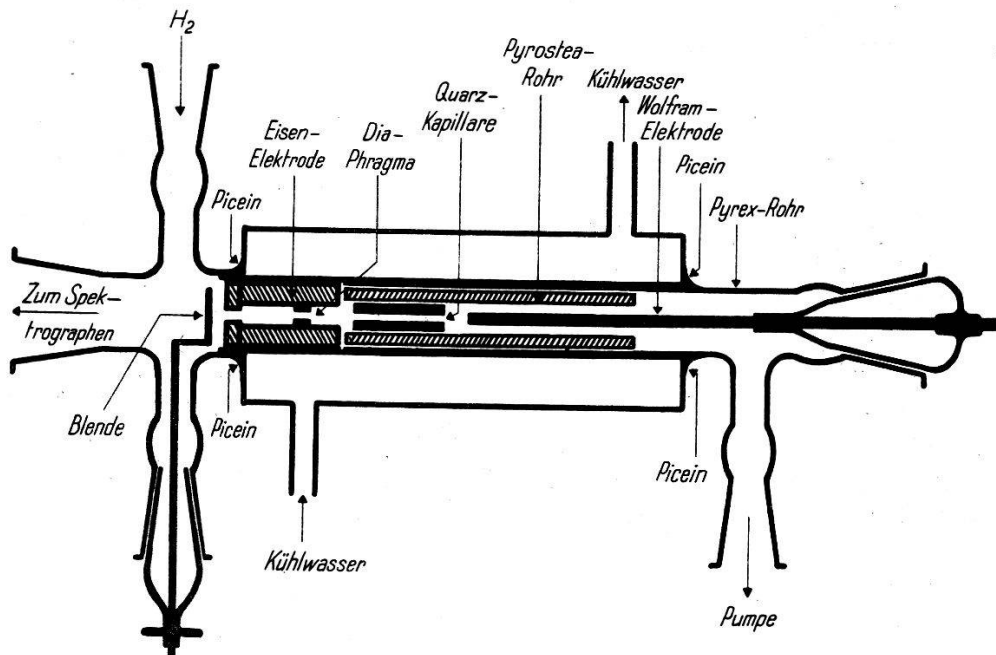


Fig. 2.  
Querschnitt durch die Lichtquelle.

ca. 11 kV aufgeladen werden kann. Zur zeitlichen Regulierung der Entladungsfolge dient eine Funkenstrecke, die durch eine rotierende Elektrode periodisch geschlossen wird. Füllgas für den Entladungsraum ist Wasserstoff, der in kräftigem Strom beständig durch das Rohr gepumpt wird. Mit flüssiger Luft gekühlte Aktivkohle sorgt für Reinigung des technischen Gases vor Eintritt in die Lichtquelle. Die dauernde Spülung des Entladungsrohres bewährt sich in hohem Masse, erfüllt sie doch mehrere Funktionen wie das Wegführen der Zersetzungsprodukte unmittelbar nach der Entladung, Verhindern eines Beschlagens des Flusspatfensters mit Siliziumstaub, Entfernen irgendwelcher von Fett oder Picein herrührender organischer Dämpfe aus dem Entladungsraum. Der günstigste Gasdruck liegt bei ca. 0,5 mm Hg. Der Gasstrom ist dann gerade noch stark genug um bei einer Entladungsfolge von zwei Sekunden die Zersetzungs-

produkte abzuführen. Bei einem Lichtweg von rund 3 m und einer Öffnung des Spektrographenspaltes von 0,01 mm sind 200 Entladungen (Belichtungsdauer ungefähr sieben Minuten) für kräftige Schwärzung der  $Q$  I-Platten ausreichend. Mit einer einzigen Kapillare können je nach Beanspruchung 8 bis 10 Aufnahmen gemacht werden. Das Auswechseln geschieht dann ohne Gefährdung der Justierung mit wenigen Handgriffen.

Das Kontinuum ist im untersuchten Bereich zwischen 2500 und 1300 Å fast völlig frei von Emissionslinien, dagegen können mehrere vom Grundzustand des Si I ausgehende Linien in Absorption beobachtet werden. Ihre Intensität kann durch Verstärkung des Gasstromes oder Verlangsamen der Funkenfolge verringert werden, hierauf wurde jedoch verzichtet, da sie mangels anderer Bezugslinien im Absorptionsspektrum des  $S_2$  als Referenzlinien willkommen waren. Ihre Wellenlängen wurden den genauen Messungen von KIESS<sup>14</sup>) entnommen. Bei kleinen Stromdichten treten zahlreiche Emissionslinien auf. Sie rühren sowohl von den Elektroden wie von den Zersetzungsprodukten her. Um die zur Vermeidung eines Zersplitterns der Kapillare unerlässliche langsame Steigerung der Stromdichte bei Beginn der Aufnahmen zu ermöglichen, ist deshalb zwischen Kapillare und Flusspatfenster eine mittels eines Schliffes drehbare Blende angebracht, die erst bei voller Belastung aus dem Strahlengang genommen wird.

### III. Ergebnisse.

§ 5. Fig. 3 gibt einen Überblick über die Absorptionsspektren, wie sie mit den bei 0,5 und 10 mm Sättigungsdruck (Sättigungstemperatur 165° C resp. 245° C) abgeschmolzenen Gefäßen erhalten wurden. Die Aufnahmen erfolgten bei einer Ofentemperatur von 630° C. Wie in einer ersten Publikation<sup>15</sup>) mitgeteilt wurde, können sämtliche gemessene Banden in zwei Elektronensysteme eingeordnet werden. Das langwellige System wird im folgenden mit  $C$ , das kurzwellige mit  $D$  bezeichnet werden\*).

§ 6. *System C.* System  $C$  erstreckt sich über das Gebiet von 1870 bis 1650 Å. Sämtliche Bandenköpfe sind violett abschattiert und besitzen wenigstens vier Kanten (in Tab. 1 mit  $a$ ,  $b$ ,  $c$  und  $d$  bezeichnet), zwei schwächere, langwellige und zwei intensive, kürzer-

\*) Die beiden Systeme wurden früher<sup>8</sup>) durch die Buchstaben  $B$  resp.  $C$  gekennzeichnet. Die jetzige Benennung ist der in den Tabellen von SPONER<sup>16</sup> benützten angepasst.

Tabelle 1.

Kanten der  $S_2$ -Banden zwischen 1970 und 1650 Å.

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	I	System C		System D		$\Delta \nu$ ber. - gem.	Bem.	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	I	System C		System D		$\Delta \nu$ ber. - gem.	Bem.
		K	$v'-v''$	K	$v'-v''$					K	$v'-v''$	K	$v'-v''$		
53478,9	0	a	0-3					58176,6	2	c	4-1			+0,1	
486,8	0	b	0-3					58234,7	0			$b_3$	3-4	-0,9	
509,8	1	c	0-3			-0,2		58255,9	1	c	5-2			0,0	
53629,4	0	c	1-4			+0,5		58275,6	0			$c_1$	0-1		
54186,2	1	a	0-2					290,9	1			$c_3$	0-1	+0,5	
194,4	1	b	0-2					58360,0	0			$c_3$	1-2	+3	Ko
217,3	3	c	0-2			+0,2		58516,7	00			$c_1$	2-3		s
236	2	d	0-2				d	433,7	0			$c_3$	2-3	-0,6	
54332,9	1	c	1-3			-0,7		58485,3	00			$c_1$	3-4		s
54898,8	2	a	0-1					501,4	00			$c_3$	3-4	-0,9	
908,2	2	b	0-1					58526,8	4			$a_1$	0-0		
931,2	4	c	0-1			0,0		541,5	6			$a_2$	0-0		
954	4	d	0-1				d	549,7	10			$a_3$	0-0	0,0	
55039,4	1	c	1-2			+0,7		58609,4	1			$a_2$	1-1		
55617,0	6	a	0-0					58609,4	1			$a_2$	1-1		
627,7	6	b	0-0					617,0	3			$a_3$	1-1	+0,2	
650,5	9	c	0-0			0,0		58660,7	0			$a_1$	2-2		
673	9	d	0-0				d	682,7	1			$a_3$	2-2	-0,3	
56425,7	0	$a_i$	1-0				$K_i$	58703,0	4			$b_1$	0-0		
437,4	7	a	1-0					722,1	4			$b_2$	0-0		
449,7	7	b	1-0					741,5	8			$b_3$	0-0	0,0	
473,2	9	c	1-0			0,0		58767,7	1			$b_1$	1-1		
500	9	d	1-0				d	788,3	1			$b_2$	1-1		
56569,4	2	c	2-1			-0,4		806,6	3			$b_3$	1-1	+1,8	Ko
57115	00			$a_3$	0-2	+3		58854,6	0	a	4-0				s
57227,1	0	$a_i$	2-0				$K_i$	58871	00			$b_3$	2-2	+2,0	s
241,0	1	$b_i$	2-0				$K_i$	58894	4	c	4-0			+2	Ko
250,5	6	a	2-0					58970,0	2	c	5-1			-0,6	
264,3	8	b	2-0					58991,1	5			$c_1$	0-0		
288,0	8	c	2-0			+0,3		59003,1	5			$c_2$	0-0		
57376,1	3	c	3-1			+0,5		010,8	10			$c_3$	0-0	0,0	
57570	00			$c_3$	0-2	+5		59041,6	1	c	6-2			-0,5	
57813,2	0			$a_1$	0-1			59069,0	2			$c_2$	1-1		
823,7	0			$a_2$	0-1			075,6	4			$c_3$	1-1	+1,5	Ko
831,0	1			$a_3$	0-1	0,0		59122	0			$c_1$	2-2		Ko
57884,8	0			$a_1$	1-2			59309,5	0			$a_1$	1-0		
896,5	0			$a_2$	1-2			327,5	3			$a_2$	1-0		
903,9	0			$a_3$	1-2	+0,3		335,9	4			$a_3$	1-0	0,0	
57957,1	0			$a_1$	2-3			59388,1	1			$a_2$	2-1		
968,0	0			$a_2$	2-3			395,6	2			$a_3$	2-1	-0,2	
974,2	0			$a_3$	2-3	+0,9		59425,8	0			$a_1$	3-2		
57987,2	0			$b_1$	0-1			444,4	0			$a_2$	3-2		
58003,8	0			$b_2$	0-1			453,4	1			$a_3$	3-2	-0,7	
023,5	1			$b_3$	0-1	-0,9		59483,8	1			$b_1$	1-0		
58037,6	1	$b_i$	3-0				$K_i$	507,2	2			$b_2$	1-0		
056,0	4	a	3-0					528,1	4			$b_3$	1-0	-0,8	
072,9	4	b	3-0					59541,5	0			$b_1$	2-1		
096,0	5	c	3-0			0,0		565,3	0			$b_2$	2-1		
120	2	d	3-0				d	585,7	2			$b_3$	2-1	-0,5	

Tabelle 1 (Fortsetzung).

$\nu$ cm <sup>-1</sup>	I	System C		System D		$\Delta\nu$ ber. - gem.	Bem.	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	I	System C		System D		$\Delta\nu$ ber. - gem.	Bem.
		K	v'-v''	K	v'-v''					K	v'-v''	K	v'-v''		
59598	00			b <sub>1</sub>	3-2		s	60252	00			a <sub>2</sub>	5-3		s
620,7	0			b <sub>2</sub>	3-2			262	00			a <sub>3</sub>	5-3	+ 3	s
642,7	1			b <sub>3</sub>	3-2	+ 0,1		60284,2	0			b <sub>2</sub>	2-0		
59687,7	1	c	5-0			+ 0,4		305,1	2			b <sub>3</sub>	2-0	0,0	
59754,3	1	c	6-1			+ 0,2		60334,0	00			b <sub>2</sub>	3-1		s
59773,9	0			c <sub>1</sub>	1-0			355,5	0			b <sub>3</sub>	3-1	+ 0,9	
788	2			c <sub>2</sub>	1-0		Ko	60382,8	00			b <sub>2</sub>	4-2		s
796,3	6			c <sub>3</sub>	1-0	+ 0,2		404,5	00			b <sub>3</sub>	4-2	+ 0,1	
59833	0			c <sub>1</sub>	2-1			60474,1	1	c	6-0			- 0,2	
849	6			c <sub>3</sub>	2-1	+ 6	Ko	60549	00			c <sub>1</sub>	2-0		s
59903,6	0			c <sub>2</sub>	3-2			565,7	0			c <sub>2</sub>	2-0		
910,4	1			c <sub>3</sub>	3-2	+ 0,5		574,9	2			c <sub>3</sub>	2-0	- 0,7	
60082,4	0			a <sub>1</sub>	2-0			60597	00			c <sub>1</sub>	3-1		s
105,2	1			a <sub>2</sub>	2-0			616,0	0			c <sub>2</sub>	3-1		
114,4	2			a <sub>3</sub>	2-0	- 0,3		624,8	1			c <sub>3</sub>	3-1	- 0,3	
60156,7	0			a <sub>2</sub>	3-1			60650	00			c <sub>1</sub>	4-2		s
165,4	1			a <sub>3</sub>	3-1	+ 0,2		664	00			c <sub>2</sub>	4-2		s
60206,1	0			a <sub>2</sub>	4-2			672,6	0			c <sub>3</sub>	4-2	- 0,1	
214,5	0			a <sub>3</sub>	4-2	+ 0,3		60718,3	0			c <sub>3</sub>	5-3	+ 0,1	

Es bedeuten: *d* = diffus, *s* = sehr schwach, *Ko* = Koinzidenz mit *Si*-Linie, *K<sub>i</sub>* = Isotopenkante.

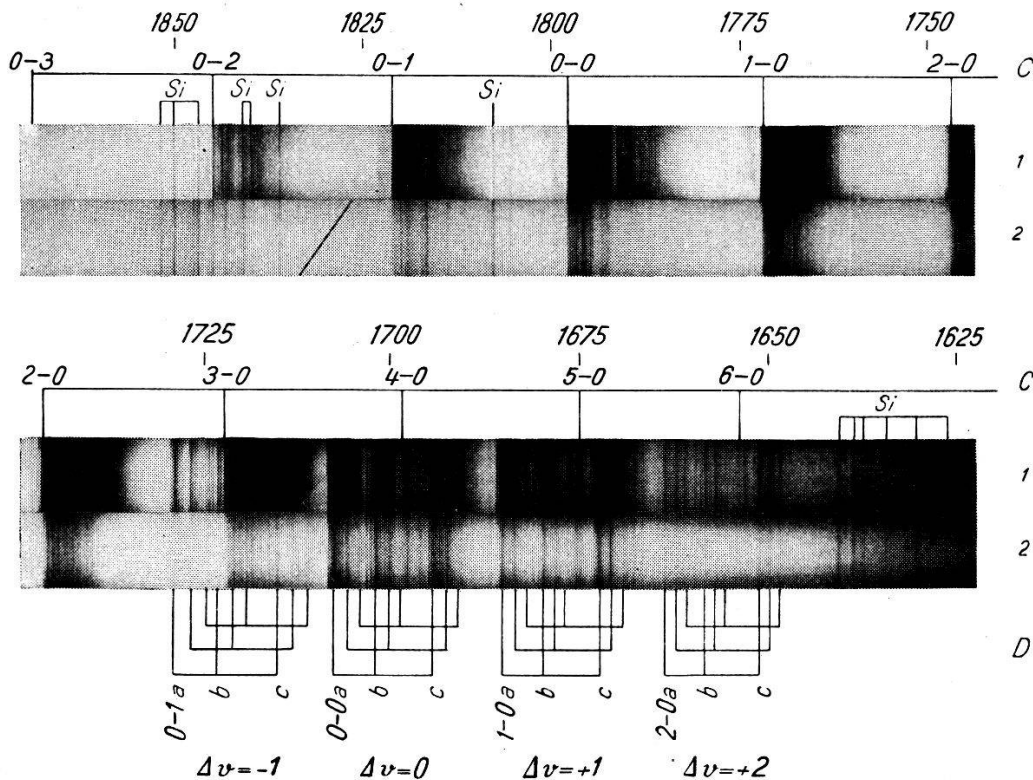


Fig. 3.

*S<sub>2</sub>*-Absorption zwischen 1875 und 1650 Å. Ofentemperatur = 630° C.

1 Sättigungsdruck = 10 mm

Sättigungstemperatur = 245° C.

2 Sättigungsdruck = 0,5 mm

Sättigungstemperatur = 165° C.



wellige, von denen die eine sehr schmal, die zweite etwas unscharf ist. Im kurzwelligen Teil lassen diffuse sowie rot abgeschattigte Kanten auf die Anwesenheit weiterer z. T. umkehrender oder abbrechender Bandenzweige schliessen. Die offenbar recht komplizierte Rotationsstruktur ist am deutlichsten in der bei 1798 Å gelegenen Bande zu erkennen, bei der es sich, wie Intensitätsverteilung und Frequenzdifferenzen zeigen, um die O-O-Bande des Systems handelt. Die Wellenzahlen der intensivsten, fast linienartigen Kanten  $c$  ergeben die Formel:

$$\nu = 55598,2 + 830,2 (v' + \frac{1}{2}) - 3,75 (v' + \frac{1}{2})^2 - 725,1 (v'' + \frac{1}{2}) + 2,85 (v'' + \frac{1}{2})^2.$$

Zur Darstellung anderer als der  $c$ -Kanten müssen die Schwingungskonstanten leicht abgeändert werden. Tab. 2 zeigt das Kanten-

**Tabelle 2.**  
*Kantenschema der c-Kanten von System C.*

$v' \backslash v''$	0	1	2	3	4		
0	55650,5 822,7	719,3	54931,2 713,9	54217,3 822,1	707,5	53509,8 823,1	—
1	56473,2 814,8	—	55039,4	54332,9	53629,4	—	
2	57288,0 808,0	718,6	56529,4 806,7	—	—	—	
3	58096,0 798	719,9	57376,1 800,5	—	—	—	
4	58894 794	717	58176,6 793	—	—	—	
5	59687,7 786,4	718	58970 784	714	58255,9 785,7	—	
6	60474,1	719,8	59754,3	712,7	59041,6	—	

schema. Das System wird durch die Bandenzüge  $v' = 0$  und  $v'' = 0$  gebildet. Die Folgen  $v' = 1$  und  $v'' = 1$  sind bereits sehr schwach. Die gemessenen Daten können der Tabelle 1 entnommen werden. Die Abweichungen gegenüber den berechneten Werten liegen für stärkere scharfe Kanten ausser im Falle von Koinzidenzen innerhalb der Messgenauigkeit von  $\pm 0,5 \text{ cm}^{-1}$ .

§ 7. *Isotopieeffekt in System C.* In den Banden 1-0, 2-0 und 3-0 erscheinen auf der langwelligen Seite weitere Kanten, die jedoch erst bei höherem Druck ( $p_s > 3 \text{ mm}$ ) in merklicher Intensität hervortreten. Lage und Aussehen lassen vermuten, dass es sich dabei



um Kanten des isotopen Moleküls  $S^{32}S^{34}$  handelt. Das Häufigkeitsverhältnis der Schwefelisotopen  $S^{32}:S^{34}$  beträgt 22,6:1<sup>17)</sup>, das der Moleküle  $S^{32}:S^{32}S^{34}$  demnach 11,3:1, was etwa dem beobachteten Intensitätsverhältnis der Isotopkanten entspricht. Der Faktor  $\rho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu_i}}$  ( $\mu$  = reduzierte Masse) ergibt sich zu 0,98518. Berechnet man damit nach der Formel für den Isotopieeffekt der Schwingung

$$\begin{aligned} \nu_v^i - \nu_v &= (\rho - 1) [\omega'_e (v' + \frac{1}{2}) + \omega'' (v'' + \frac{1}{2})] \\ &\quad - (\rho^2 - 1) [\omega'_e x'_e (v' + \frac{1}{2}) - \omega''_e x''_e (v'' + \frac{1}{2})] \end{aligned}$$

die Aufspaltungen, so erhält man die in Tabelle 3 (Kolonne 4) den

**Tabelle 3.**

*Beobachtete Kanten des isotopen Moleküls  $S^{32}S^{34}$ .*

Bande	$\nu$ cm <sup>-1</sup>	Kante	$\nu - \nu_i$ ber.	$\nu - \nu_i$ gem.	$\Delta\nu$ ber.-gem.
1-0	56425,7 437,4	$a_i$ $a$	12,8	11,7	1,1
2-0	57227,1 250,5	$a_i$ $a$	24,5	23,4	1,1
2-0	57241,0 264,3	$b_i$ $b$	24,5	23,3	1,2
3-0	58037,6 072,9	$b_i$ $b$	36,3	35,3	1,0

gemessenen Differenzen gegenübergestellten Werte. Die etwas ausserhalb der Messgenauigkeit liegenden Abweichungen von durchschnittlich 1,1 cm<sup>-1</sup> scheinen systematischer Natur zu sein. Sie können vielleicht zum Teil einem Isotopieeffekt der Rotation zugeschrieben werden.

Von Interesse ist, festzustellen, warum das isotope Molekül  $S^{32}S^{34}$  in den zahlreichen Arbeiten über das Hauptsystem nicht nachgewiesen wurde. Die Banden dieses Systems sind rot abschattiert, die Kanten des schwereren Moleküls sollten somit, falls  $v'' > v'$ , auf die kurzwellige Seite ausserhalb der Banden von  $S_2^{32}$  zu liegen kommen. Im fraglichen Gebiet sind nun die Bandenköpfe zum Teil durch lange Rotationsfolgen und kontinuierliche Strahlung überlagert. Die kurzwellig von den Hauptkanten gelegenen schwächeren „A-Banden“<sup>18)</sup> mögen weiterhin etwa vorhandene Isotopkanten verdecken. Das hier untersuchte System ist dank seiner einfacheren Schwingungsstruktur und seiner wenigstens zwanzigmal stärkeren Absorption für den Nachweis solcher Kanten wesentlich geeigneter.

§ 8. *System D.* Das kurzwellige System *D* liegt zwischen 1750 und 1650 Å. Seine Schwingungsstruktur ist komplizierter als die des Systems *C*. Auffallend sind drei sich wiederholende Gruppen von Banden (in Fig. 3 mit *a*, *b* und *c* bezeichnet). Jede Gruppe weist drei starke Kanten auf, deren kurzwelligste die intensivste ist. Auch hier zeigen die Bandenköpfe Violettabschattierung, die Rotationsstruktur ist dagegen enger als bei System *C* und nur an wenigen Stellen in grosser Entfernung von den Kanten aufgelöst. Innerhalb der Banden sind wieder schwächere, zum Teil rot abgeschattierte, zum Teil diffuse Kanten erkennbar. Bei der Bestimmung der Schwin-

**Tabelle 4.**

*Kantenschema von System D (Kanten  $a_3$ ,  $b_3$ ,  $c_3$ ).*

$v'$ \ $v''$	0	1	2	3	4			
0	58549,7	718,7	57831,0	(716)	(57115)	—	—	
	58741,5	718,0	58023,5		—	—	—	
	59010,8	719,9	58290,9	(721)	(57570)	—	—	
	786,2		786,0					
	786,6		783,1					
	785,5		784,7					
1	59335,9	718,9	58617,0	714,1	57903,9	—	—	
	59528,1	721,5	58806,6		—	—	—	
	59796,3	720,7	59075,6	715,6	58360	—	—	
	778,5		778,6		778,8			
	777,0		779,1					
	778,6		(773)					
2	60114,4	718,8	59395,6	712,9	58682,7	708,5	57974,2	—
	60305,1	719,4	59585,7	714,7	58871,0		—	—
	60574,9	(726)	(59849)		—	58433,7	—	—
			769,8		770,7			
			769,8		771,7			
			(776)					
3	—	60165,4	712,0	59453,4		—	—	
	—	60355,5	712,8	59642,7		—	58234,7	
	—	60624,8	714,4	59910,4		—	58501,4	
				761,1				
				761,8				
				762,2				
4	—	—	60214,5		—	—	—	
	—	—	60404,5		—	—	—	
	—	—	60672,6		—	—	—	
5	—	—	—	—	60262	—	—	
	—	—	—	—	—	—	—	
	—	—	—	—	60718,3	—	—	

gungsfrequenzen ergeben sich für alle drei Gruppen nahezu identische Werte, wodurch die Einordnung in ein einziges Kanten-schema ermöglicht wird (Tabelle 4). Die empirischen Formeln lauten für die

$$\begin{aligned} a_3\text{-Kanten: } \nu &= 58515,1 + 794,2 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 4,00 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - 724,4 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 2,85 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2, \\ b_3\text{-Kanten: } \nu &= 58707,2 + 793,8 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 4,00 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - 724,6 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 2,85 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2, \\ c_3\text{-Kanten: } \nu &= 58576,8 + 793,7 \left(v' + \frac{1}{2}\right) - 4,00 \left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 \\ &\quad - 725,1 \left(v'' + \frac{1}{2}\right) + 2,85 \left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2. \end{aligned}$$

Für andere Kanten ändern diese Werte um kleine Beträge. Die gemessenen Wellenzahlen sind in Tabelle 1 gegeben. Das System wird durch die Sequenzen  $\Delta v = \pm 2$ ,  $\Delta v = \pm 1$  und  $\Delta v = 0$  gebildet (Fig. 3). Seine Intensität nimmt zu beiden Seiten der Sequenz  $\Delta v = 0$  rasch ab. Die Abstände zwischen den Gruppen betragen  $192 \text{ cm}^{-1}$  resp.  $270 \text{ cm}^{-1}$ , die Gesamtaufspaltung  $462 \text{ cm}^{-1}$ . Die Anwesenheit von Isotopenkanten ist nicht sichergestellt, da die schwächeren, langwelligen Satelliten der Hauptkanten ihre Ausmessung erschweren. Die Intensität der Banden  $\Delta v = \pm 2$  ist bereits so gering, dass hier der Nachweis schwacher Kanten nicht mehr gelingt.

Die beschriebene Deutung von System *D* weicht von der früher<sup>8)</sup> gegebenen ab. Wie aus der Kantenformel ersichtlich, entsprechen die Schwingungsfrequenzen durchaus einem normalen Verhalten des Systems. Auch die kurzwelligen  $S_2$ -Banden können somit ohne Durchbrechung der eingangs erwähnten Abschattierungsregel eingeordnet werden.

Eine Ausbildung von Rydberg-Serien, wie sie bei den hochangeregten Termen von  $O_2$  beobachtet wird, kann beim zweiatomaren Schwefel im untersuchten Gebiet nicht festgestellt werden.

#### IV. Diskussion.

§ 9. *Termart.* Wie in der Einleitung erwähnt, ist der Grundzustand des  $S_2$ -Moleküls ein  ${}^3\Sigma_g^-$ -Term mit der Konfiguration

$$KKLL (\sigma_g \ 3 \ s)^2 (\sigma_u \ 3 \ s)^2 \sigma_g \ 3 \ p)^2 (\pi_u \ 3 \ p)^4 (\pi_g \ 3 \ p)^2.$$

Nach OLSSON<sup>2)</sup> betragen die Kernfrequenz und die Anharmonizität  $\omega_e'' = 725,8 \text{ cm}^{-1}$ ,  $\omega_e'' x_e'' = 2,85 \text{ cm}^{-1}$ . Die Schwingungskonstanten der unteren Niveaus von System *C* und *D* ( $c_3$ -Kanten) sind einander gleich und stimmen bis auf Bruchteile eines  $\text{cm}^{-1}$  mit diesen Werten

überein, so dass kein Zweifel sein kann, dass auch die beiden kurzwelligen Absorptionssysteme vom Grundzustand des  $S_2$ -Moleküls ausgehen.

Es stellt sich die Frage, welche Konfigurationen zu stabilen angeregten Termen führen und für die intensive kurzwellige Absorption herangezogen werden können. Wegweisend bei der Beantwortung wird die von HUND, HERZBERG, MULLIKEN und LENHARD-Jones entwickelte Theorie der bindenden und lockernden Elektronen sein. Vorerst soll versucht werden, aus der Struktur der beiden Systeme eine Aussage über die Termart der angeregten Zustände zu erhalten.

Eine Einschränkung der möglichen Typen geben zunächst die Auswahlregeln. Sie lauten für mittelschwere Moleküle, bei denen die Kopplung zwischen Spin  $S$ , Bahndrehimpuls  $L$  der Elektronen und Kernrotation für nicht zu hochangeregte Elektronen den von HUND beschriebenen Fällen  $a$  und  $b$  entspricht\*):  $\Delta A = 0, \pm 1$  und  $\Delta S = 0$  (Erhaltung der Multiplizität). Ergänzt durch die für symmetrische Moleküle allgemein gültige Bedingung, dass gerade Terme nur mit ungeraden kombinieren, ergeben sie die Terme  ${}^3\Sigma_u^-$  und  ${}^3\Pi_u$ , welche mit dem Grundzustand kombinieren können. Die Möglichkeit einer Interkombination ( $\Delta S \neq 0$ ) oder Durchbrechung der für elektrische Dipolstrahlung geltenden Auswahlregeln wird angesichts der hohen Absorptionsintensität beider Systeme nicht erwogen.

Die Termstruktur bei idealer Kopplung und in Übergangsfällen hat MULLIKEN<sup>19)</sup> ausführlich beschrieben: Fall  $a$  zeichnet sich durch die äquidistante Multiplettaufspaltung aus. Die Energie der Komponenten kann durch die Gleichung

$$T^e = T_0^e + A A \Sigma \quad (A = \text{Kopplungskonstante})$$

ausgedrückt werden. Abweichungen nach Fall  $b$ , wie sie besonders bei höherer Rotation auftreten, wenn der Spin von der Molekülachse entkoppelt wird, äussern sich u. a. durch Zusammenlaufen sich entsprechender Zweige der verschiedenen Komponenten, so dass die Aufspaltung der Kanten kleiner wird als diejenige der

---

\*) Im Fall  $a$  sind Bahndrehimpuls und Spin an die Kernverbindungsline gekoppelt unter Ausbildung der Komponenten  $A$  und  $\Sigma$ . Die Vektorsumme  $\Omega = |A + \Sigma|$  bildet zusammen mit dem Drehimpulsvektor der Rotation den Gesamtdrehimpuls  $J$ .

Im Fall  $b$  ist der Spin nicht oder nur äusserst schwach an die Molekülachse gekoppelt. Der Spin und die Resultierende aus  $A$  und der Rotation bilden hier den Gesamtdrehimpuls.

Nulllinien. Bei einer Abweichung gegen Fall *c* (grosses *A*, starke Kopplung zwischen *L* und *S*) geht die Äquidistanz der Aufspaltung verloren. Ausserdem bewirken Unterschiede in den Potentialkurven für die einzelnen Multiplett-komponenten eine zunehmende Ungleichheit sowohl der Schwingungs- wie der Rotationskonstanten.

Die komplizierte Feinstruktur der Banden von System *C* erschwert eine Aussage über die Natur des angeregten Terms. Infolge der geringen Aufspaltung ist die Multiplettstruktur nicht ausgeprägt. Die Abstände der drei kurzwelligen Kanten sind ungefähr gleich (ca.  $23 \text{ cm}^{-1}$ ) und grösser als die im Hauptsystem gemessenen. (Einzelne Schwingungsniveaus des Hauptsystems zeigen grosse Aufspaltungen, die jedoch durch Störungen verursacht werden.) Möglicherweise handelt es sich, wie die zum Teil linienartige Form andeutet, um die Kanten der Zweige  $Q_1$ ,  $Q_2$  und  $Q_3$ , während die *P*-Zweigkanten nicht aufgelöst sind. Es würde dies der beschriebenen Abweichung der Kopplung nach Fall *b* entsprechen. *Q*-Zweige wären bei einem  $\Sigma - \Sigma$ -Übergang auszuschliessen, nur die drei Hauptzweige  $P_1$ ,  $P_2$ ,  $P_3$  oder  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  können in diesem Falle Kanten bilden. Kanten der Satellitenzweige  ${}^P Q_{12}$ ,  ${}^P Q_{22}$  oder  ${}^R Q_{21}$ ,  ${}^R Q_{32}$  werden selten beobachtet, da ihre Intensität mit zunehmender Rotation rasch absinkt. Es spricht denn auch die in den Banden beobachtete Zahl von wenigstens vier starken Kanten gegen einen  $\Sigma - \Sigma$ -Übergang. So ist der angeregte Zustand von System *C* vermutlich ein  ${}^3\Pi_u$ -Term. Einen sicheren Entscheid könnte nur die Rotationsanalyse erbringen, für die jedoch die Dispersion des zur Verfügung stehenden Spektrographen nicht ausreicht.

Viel eindeutiger ist die Zuordnung bei System *D*. Hier lässt die grosse Multiplettaufspaltung kaum eine andere Deutung des Überganges als  ${}^3\Pi_u - {}^3\Sigma_g^-$  zu. Die ungleichen Abstände der Komponenten zeigen eine Abweichung der Kopplung des  ${}^3\Pi_u$ -Terms von Fall *a* an. Die Art dieser Abweichung und die Termaufspaltung sind im nächsten Abschnitt diskutiert.

§ 10. *Dissoziationsprodukte und Elektronenkonfiguration.* Die Dissoziationsenergie  $D''$  von  $S_2$  ist noch nicht mit Sicherheit bekannt. Über die Dissoziationsprodukte des angeregten Terms des Hauptsystems ist man deshalb im Unklaren und auf Analogieschlüsse angewiesen. GAYDON<sup>5)</sup> hat die verschiedenen möglichen  $D''$ -Werte ausführlich diskutiert. Unter Annahme einer Dissoziation in  ${}^3P + {}^1D$  wie bei  $O_2$  und  $Se_2$  erhält man aus der linearen Extrapolation der Schwingungsniveaus bis zur Konvergenzgrenze und durch verschiedene Interpretation der Prädissoziationsstellen die Werte  $D'' = 4,4$ ,  $D'' = 3,6$  und  $D'' = 3,3$  eV.



Unter diesen Umständen lässt sich für die oberen Zustände der Systeme *C* und *D* die Anregungsenergie  $E_A$  der Atome aus dem Kreisprozess

$$\nu_{00} + \mathbf{D}' = \mathbf{D}'' + E_A$$

nur innerhalb gewisser Grenzen festlegen. Eine weitere Unsicherheit wird durch die Bestimmung von  $\mathbf{D}'$  eingeführt. Da nur wenige Schwingungsniveaus der angeregten Terme bekannt sind und die Konstanten der Vibration aus Kantenmessungen ermittelt wurden, kann die Berechnung nach der Gleichung von BIRGE-SPONER:

$$\mathbf{D}' = \frac{\omega_0'^2}{4 \omega_0' x_0'}$$

nur als rohe Näherung angesehen werden. In den Fällen, für die die Schwingungsterme bekannt sind, wird meist beobachtet, dass deren Differenzen rascher als linear abnehmen, wobei die lineare Extrapolation für  $\mathbf{D}$  zu grosse Werte liefert. Bei hochangeregten Termen ist jedoch besondere Vorsicht geboten, da hier der Einfluss einer Ionenbindung den Verlauf der Konvergenz ändern kann, so dass das Ergebnis der Extrapolation auch in umgekehrter Richtung fehlerhaft sein mag. Obige Gleichung ergibt für System *C*:  $\mathbf{D}' = 5,6$  eV und für System *D*:  $\mathbf{D}' = 4,8$  eV.

Mit diesen Beträgen würde sich die Anregungsenergie der Dissoziationsprodukte bei System *C* zu  $8,1 \text{ eV} < E_A < 9,2 \text{ eV}$  und bei System *D* zu  $7,7 \text{ eV} < E_A < 8,8 \text{ eV}$  berechnen. Das Ergebnis führt zu einer Überschneidung der Potentialkurven. Ob diese tatsächlich stattfindet, ist bei der sehr ungenauen Bestimmung der  $\mathbf{D}'$ -Werte nicht zu entscheiden. Bei der oben gegebenen Deutung als rassen-gleiche Terme wäre sie nur bei einer erheblichen Abweichung der Kopplung des einen Terms von Fall *a* oder *b* möglich. Eine solche ist bei grösserem Kernabstand denkbar und wenigstens bei System *D* durch die ungleiche Multiplettaufspaltung angezeigt. Doch ist es keineswegs ausgeschlossen, dass beide Terme in der Dissoziation zu denselben Atomzuständen führen. Eine eindeutige Festlegung der Dissoziationsprodukte ist nicht möglich, da innerhalb der für  $E_A$  ermittelten Grenzen mehrere in Frage kommende Atomterme liegen. Es bestehen jedoch Anhaltspunkte, die auf den bei 8,9 eV gelegenen  $3s 3p^5 \ ^3P$ -Term als Zustand des einen angeregten dissoziierenden Atoms hinweisen.

Die beiden Schwefelsterme  $3s^2 3p^4 \ ^3P$  (Grundzustand) und  $3s 3p^5 \ ^3P$  zeigen im Vergleich zu den übrigen eine beträchtliche



Multipllettaufspaltung von  $575 \text{ cm}^{-1}$  resp.  $547 \text{ cm}^{-1}$ . Die Kopplungskonstante  $A$  ist demnach in beiden Fällen gross. Treten zwei schwere Atome, deren jedes eine starke Kopplung zwischen  $L$  (= Resultierende der Bahndrehimpulse der einzelnen Elektronen) und  $S$  (= Resultierende der Spins) besitzt, zu einem Molekül zusammen, so wird in locker gebundenen Elektronenzuständen eine Kopplungsart erwartet, die der  $j, j$ -Kopplung im Atom ähnlich ist und bei der nur noch  $\Omega$  als Quantenzahl erhalten bleibt. MULLIKEN<sup>19)</sup> bezeichnet sie als „far nuclei case c“. Eine Tendenz des mittelschweren Moleküls  $S_2$  nach dieser Form der Kopplung höher angeregter Elektronen würde die grosse Energiedifferenz der Multipllettkomponenten und die Abweichung von der Äquidistanz der Aufspaltung in System  $D$  erklären. Die tiefste Elektronenkonfiguration des aus  $3s^2 3p^4 \text{ } ^3P + 3s 3p^5 \text{ } ^3P$  gebildeten Moleküls lautet

$$(\sigma_g 3s)^2 (\sigma_u 3s)^1 (\sigma_g 3p)^2 (\pi_u 3p)^4 (\pi_g 3p)^3$$

und ergibt einen  $^1\Pi_u$ - und einen verkehrten  $^3\pi_u$ -Term. Durch Auffüllen der höher gelegenen  $\sigma_u 3p$ -Schale aus  $(\pi_g 3p)^3$  ergeben sich weitere (normale)  $^3\Pi_u$ -Terme. Die Konfiguration entspricht der Anregung eines der beiden inneren, als stark lockernd bekannten  $\sigma_u 3s$ -Elektronen.

Auf die Möglichkeit, die kurzwelligen  $S_2$ -Spektren der Anregung eines der lockernden  $\sigma_u 3s$ -Elektronen zuzuschreiben, hat schon RATHENAU<sup>20)</sup> hingewiesen. Er fand anlässlich einer Untersuchung an festem Schwefel, dass das Absorptionsspektrum von  $S_2$  demjenigen des  $S_8$ -Moleküls gleicht. Ausser einer dem Hauptsystem entsprechenden kontinuierlichen Absorption mit einer langwelligen Grenze bei  $3500 \text{ \AA}$  fand er eine sehr viel stärkere, kürzerwellige, die zuerst im Gebiet um  $1700 \text{ \AA}$  erscheint. Er vermutete dabei, dass im doppelt gebundenen  $S_2$ -Molekül und im  $S_8$ -Molekül der gleiche Elektronensprung für die Absorption bei  $3500 \text{ \AA}$  verantwortlich ist. Das Erscheinen auch der kurzwelligen Absorption im  $S_8$ -Spektrum versuchte er dadurch zu erklären, dass er sie einem tiefer aus dem Atomrumpf kommenden Elektron zuschrieb.

Wie RATHENAU hervorhob, könnte neben der (damals nur bei System  $C$  bekannten) Bindungsverfestigung auch die grössere Intensität der kurzwelligen Absorption durch die Elektronenanregung  $\sigma_u 3s \rightarrow \pi_g 3p$  verständlich gemacht werden. Der Übergang  $(\pi_u 3p)^4 (\pi_g 3p)^2 \rightarrow (\pi_u 3p)^3 (\pi_g 3p)^3$  des Hauptsystems entspricht im Atom einem verbotenen  $p \rightarrow p$  Sprung, derjenige der kurzwelligen Systeme bei der genannten Deutung einem erlaubten  $s \rightarrow p$  Sprung.

### V. Zusammenfassung.

§ 11. Die Analyse der kurzwelligen System von  $S_2$  zeigt, dass dessen hochangeregte Terme ihrem Verhalten nach wenig Ähnlichkeit mit den entsprechenden des  $O_2$ -Moleküls aufweisen. Während sich diese schon weitgehend wie Atomterme verhalten und zu Rydberg-Folgen zusammentreten, zeigen jene im untersuchten Gebiet keine Neigung zur Bildung solcher Serien, geben dagegen Anlass zu Absorptionsspektren mit wohlausgeprägter Schwingungsstruktur. Wie MULLIKEN<sup>21)</sup> hervorgehoben hat, hängt die Analogie in einer Reihe homologer Moleküle davon ab, wie weit sie sich auf dem Weg vom vereinigten Atom zu den getrennten Atomen befinden. Die Unterschiede im Verhalten sollten mit zunehmendem Molekulargewicht geringer werden, da sich die Moleküle dann mehr und mehr den getrennten Atomen nähern. Unter diesem Gesichtspunkt ist man zur Annahme geneigt, dass die kurzwellige  $S_2$ -Absorption mehr Ähnlichkeit mit derjenigen von  $Se_2$  und vielleicht auch  $Te_2$  besitzt. Leider ist ein Vergleich mit diesen bisher nur in geringer Dispersion bekannten Spektren nicht möglich. Immerhin ist nach den Ergebnissen bei zweiatomarem Schwefel ein serienartiger Charakter der entsprechenden  $Te_2$ -Terme, wie ihn MIGOTTE<sup>11)</sup> vermutet hat, nicht anzunehmen. Möglicherweise zeigen dagegen alle Moleküle solche Serien in einem noch kürzerwelligen, nicht untersuchten Gebiet.

Herrn Prof. Dr. E. MIESCHER, auf dessen Anregung die vorliegende Arbeit entstanden ist, möchte ich an dieser Stelle für sein dauerndes Interesse herzlich danken.

Physikalische Anstalt der Universität Basel.

### Literaturverzeichnis.

- 1) W. LOCHTE-HOLTEGREVEN und G. H. DIEKE, Ann. Phys. **3**, 937 (1929).
- 2) E. OLSSON, Diss. Stockholm 1939.
- 3) B. ROSEN, Physica **6**, 205 (1939).
- 4) S. S. BHATNAGAR, H. LESSHEIM und M. L. KHANNA, Nature **140**, 152 (1937).
- 5) A. G. GAYDON, Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules, London 1947, S. 194.
- 6) G. HERZBERG, Molekülspektren und Molekülstruktur, Dresden und Leipzig 1939.
- 7) W. C. PRICE und G. B. COLLINS, Phys. Rev. **48**, 714 (1935)
- 8) K. WIELAND, M. WEHRLI und E. MIESCHER, Helv. Phys. Acta **7**, 843 (1934).
- 9) CHOONG Shin-Piaw, Diss., Paris 1939 und Ann. de physique **10**, 1938.

- 10) R. MIGEOTTE, Bull. Soc. roy. d. sciences Liège, **12**, 658 (1941).
  - 11) R. MIGEOTTE, Mém. Soc. roy. sci. de Liège, 4e série, tome V, 1942.
  - 12) A. B. FOCKE, Journ. Opt. Soc. Am. **26**, 235 (1936).
  - 13) R. E. WORLEY, Rev. Sci. Instr. **13**, 67 (1942).
  - 14) K. C. KIESS, Journ. Research, Nat. Bur. Stand. **21**, 185 (1938).
  - 15) R. MAEDER und E. MIESCHER, Nature **161**, 393 (1948).
  - 16) H. SPONER, Molekülspektren und ihre Anwendung auf chem. Probleme, Bd. I., Berlin 1935, S. 18.
  - 17) G. T. SEABORG, Rev. Mod. Phys. **16**, 1 (1944).
  - 18) A. CHRISTY und S. M. NAUDÉ, Phys. Rev. **37**, 903 (1931).
  - 19) R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **3**, 116 (1931).
  - 20) G. RATHENAU, Physica **3**, 42 (1936).
  - 21) R. S. MULLIKEN, Rev. Mod. Phys. **4**, 18 (1932).
  - 22) J. E. RUEDY, Phys. Rev. **44**, 757 (1933).
-