

Absorptions- und Fluoreszenzuntersuchungen an dampfförmigen Cadmium- und Zinkhalogeniden.

Von E. Oeser in Göttingen.

Mit 5 Abbildungen. (Eingegangen am 15. Mai 1935.)

Es wurden die Absorptionsspektren von CdJ_2 , CdBr_2 , CdCl_2 , ZnJ_2 , ZnBr_2 und ZnCl_2 bis 1500 Å untersucht. Bei CdJ_2 wurden fünf Absorptionsmaxima gefunden, bei ZnJ_2 drei und bei CdBr_2 zwei Maxima. Die anderen drei Salze zeigten nur kontinuierliche Absorption, die sich bei zunehmender Temperatur nach langen Wellen verschob. — Die Absorptionsbanden, die Walter und Barratt dem CdJ und dem CdBr zuschrieben, gehören den entsprechenden Thallohalogeniden an, wie ein Vergleich der Wellenlängen zeigte; die übrigen Banden, die Walter und Barratt bei den Cadmium- und Zinkhalogeniden fanden, wurden ebenfalls beobachtet. Über ihre Herkunft kann nichts Sicheres ausgesagt werden, doch wird es wahrscheinlich gemacht, daß die zwei Bandengruppen, die beim CdCl_2 gefunden wurden, wirklich dem CdCl angehören. — Fluoreszenzversuche an den beiden Jodiden (MeJ_2) zeigten, daß das langwelligste Kontinuum einem Zerfall in $\text{MeJ} + \text{J}'$ ($\text{J}' = \text{metastabiles Jod}$) entspricht. Die nächsten Absorptionsmaxima ergeben einen Zerfall in $\text{MeJ}' + \text{J}$ ($\text{MeJ}' = \text{angeregtes Halogenidmolekül}$). Das MeJ' emittiert dann ein Bandensystem, das für jedes Maximum verschieden ist. Beim CdBr_2 lag der Fall wie bei den Jodiden, doch fehlte hier das erste Maximum, das einem Zerfall in $\text{CdBr} + \text{Br}'$ entsprechen würde; statt dessen war das langwelligste Kontinuum so stark nach langen Wellen verbreitert, daß man diese Verbreiterung einem solchen Prozeß zuordnen könnte. Die drei übrigen Salze gaben keine Fluoreszenz. Bei Einstrahlung von Licht in die beiden Absorptionsmaxima des CdJ_2 unter 1850 Å ergaben sich keine neuen Fluoreszenzbanden. — Da bei keinem der untersuchten Salze ein Zerfall der Moleküle durch Lichtabsorption in unangeregte Teile festzustellen war, wurden die Halogenverbindungen als Atommoleküle aufgefaßt. Unter dieser Voraussetzung wurden die Ergebnisse gedeutet. Am Schluß werden die Ergebnisse der Absorptionsuntersuchungen an Dämpfen und Kristallen für die Cadmium- und Zinkhalogenide zusammengestellt und besprochen.

Untersuchungen über Absorptions- und Emissionsspektren haben bei zweiatomigen Molekülen eine Fülle von Aufklärungen gebracht, und zwar nicht nur über die Struktur der Spektren selbst, sondern auch über Bindungsart und Bindungsfestigkeit der betreffenden Moleküle. So haben diese Betrachtungen zur Unterscheidung von Atom- und Ionenmolekülen geführt. Unter Atommolekülen versteht man Moleküle, die bei adiabatischer Vergrößerung der Schwingungsenergie im Grundzustand in Atome zerfallen; bei einem Ionenmolekül erfolgt bei einem entsprechenden Prozeß ein Zerfall in Ionen. Bei mehratomigen Molekülen erstrebt man ähnliche Ziele und hat aus Analogiebetrachtungen manche Schlüsse ziehen können; jedoch sind die Verhältnisse im allgemeinen hier sehr kompliziert. Die Analyse und Deutung der Spektren steckt noch in den Anfängen, und die Ergebnisse

über Bindungsart und Bindungsfestigkeit sind mehr qualitativer Natur. Ein Fortschritt auf diesem Gebiete läßt sich erwarten, wenn man systematisch Spektren analog gebauter Verbindungen untersucht, indem man z. B. die salzartigen Verbindungen zweiwertiger Metalle mit den verschiedenen Halogenen studiert. Solche Untersuchungen ergeben auch Aufschlüsse über die Emissionsspektren des zweiatomigen Metallhalogenids, da durch Absorption von Licht entsprechender Spektralbereiche ein Zerfall des dreiatomigen Moleküls in ein Halogenatom und ein angeregtes zweiatomiges Metallhalid stattfindet. Da für die Quecksilberhalogenide schon derartige Untersuchungen¹⁾ vorliegen, schien es von Interesse, analoge Untersuchungen über Absorptionsspektren und Fluoreszenzspektren der Zink- und Cadmiumhalogenide durchzuführen. Die Kenntnis der Emissionsspektren dieser Salze bis 2200 Å mußte zudem das Aufsuchen der Fluoreszenz sehr erleichtern. Neben den Resultaten über die Spektren der genannten Halogenide ergeben sich gleichzeitig Kontrollen über die Richtigkeit der Zuordnung der Spektren bei den Quecksilberhalogeniden. Wegen der Höhe der Elektronenterme der zweiatomaren Verbindungen konnten Ergebnisse nur erwartet werden, wenn die Untersuchungen bis möglichst weit ins Schumann-Ultraviolett ausgedehnt wurden.

Apparatur.

Zur Untersuchung der Absorptionsspektren bis ungefähr 1500 Å wurde die von Schmidt-Ott²⁾ beschriebene Apparatur benutzt. Ein Wasserstoffentladungsrohr mit Flußspatfenster diente als Lichtquelle. Das Salz befand sich in evakuierten Quarzgefäßen von 4 bis 6 cm Länge mit eingezogenen dünnwandigen Kugelfenstern. Auf das Eindestillieren des Salzes wurde stets große Sorgfalt verwendet; das Gefäß wurde vorher mit Wasser und Säure gereinigt und dann im Hochvakuum ausgeglüht. Nun erst wurde das Salz vorsichtig eindestilliert und im Hochvakuum abgeschmolzen. Das Quarzgefäß befand sich in einem evakuierten Porzellanofen, der mit der Lampe und dem Spektrographen luftdicht verbunden war. Beobachtet wurde mit einem kleinen Flußspatspektrographen³⁾, dessen Dispersion bei 1850 Å 25 Å/mm betrug.

Zur Beobachtung der Banden, die Walter und Barratt⁴⁾ den Cadmium- und Zinkhalogeniden zuschrieben, diente ein Quarzrohr mit zwei planen Fenstern von 16 cm Länge. Das Rohr befand sich in einem elektrischen

¹⁾ K. Wieland, *Helv. Phys. Acta* **2**, 46 und 77, 1929. Im folgenden mit Wieland Emission zitiert. — ²⁾ H. D. Schmidt-Ott, *ZS. f. Phys.* **69**, 724, 1931.

— ³⁾ G. Cario u. H. D. Schmidt-Ott, ebenda **69**, 719, 1931. — ⁴⁾ J. M. Walter u. S. Barratt, *Proc. Roy. Soc. London (A)* **122**, 201, 1929.

Ofen, der auf 750°C erwärmt werden konnte. Es wurde das Licht eines Kohlebogens durch das Quarzrohr geschickt und mit einer Quarzlinse auf den Quarzspektrographen (E 2) von Hilger abgebildet. Zur Ermittlung der Fluoreszenz bis $1850\text{ \AA}$ wurde das Salz in ein Quarzgefäß mit Wood-scher Lichtfalle und einem planen Quarzfenster für die Fluoreszenzstrahlung eindestilliert; in Richtung des einfallenden Lichtes war ein kleines Kugelfenster angebracht. Das Quarzgefäß befand sich in einem elektrischen Ofen mit seitlicher Öffnung für die Einstrahlung des Funkenlichtes. Angeregt wurde die Fluoreszenz mit einem kräftigen kondensierten Funken, der mit Preßluft gekühlt wurde. Auf eine Linse zur Abbildung des Funkens wurde verzichtet. Das Fluoreszenzlicht wurde dann mit einer Quarzlinse auf einen kleinen Quarzspektrographen geringer Dispersion mit der Lichtstärke 1:8 abgebildet.

Daneben wurde noch ein lichtstarker Glasspektrograph von Zeiss mit dem Öffnungsverhältnis 1:3,5 für die sichtbare Fluoreszenz benutzt. Für die Aufnahmen im Schumann-Gebiet wurden stets ölsensibilisierte Platten verwendet, für die Aufnahmen im roten Spektralbereich Agfa-Superpanplatten. Die Temperaturen wurden mit einem Chromnickel-Thermoelement von Heraeus gemessen. Aus der Temperatur kann man, wenn die Sättigungsdrucke bekannt sind, den Dampfdruck berechnen. Da aber z. B. von Zn J_2 weder der Dampfdruck noch der Siedepunkt bekannt sind, von CdBr_2 nur einige unsichere Werte des Dampfdruckes und von den übrigen Salzen die Dampfdrucke nur in einem wesentlich höheren Temperaturgebiet als es hier gebraucht wird, gemessen worden sind, wurde darauf verzichtet, die Dampfdrucke zu extrapolieren¹⁾.

Für die Versuche zur Anregung der Fluoreszenz unter $1850\text{ \AA}$ wurde die von Wieland²⁾ angegebene Apparatur fast unverändert nachgebaut. Ein kräftiger Funke brannte in einer schwach strömenden Stickstoffatmosphäre³⁾ und wurde mit einer Flußspatlinse auf das Fluoreszenzgefäß

¹⁾ Dampfdrucke und Schmelzpunkte siehe Landolt-Börnstein, Physikalisch-chemische Tabellen Hw. I, S. 338, 365; Eg. I, S. 189, 196, 211; ferner Eg. IIb, S. 1296, 1301. Über CdBr_2 siehe Gerhard C. Schmidt u. Roland Walter, Ann. d. Phys. (4) **72**, 565, 1923 und über ZnBr_2 Manohar S. Desai, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad **2**, 119, 1933 und **3**, 31, 1933. In der zweiten Arbeit von Desai wird eine berichtigte Dampfdruckformel angegeben, die aber sehr schlecht mit den vom Autor gemessenen Werten übereinstimmt. Benutzt man andere Meßpunkte für die Berechnung der Formel, so bekommt man erheblich andere Werte für die Konstanten, und diese Unsicherheit geht auch in die Bestimmung der Verdampfungswärme ein. — ²⁾ K. Wieland, ZS. f. Phys. **76**, 801, 1932; **77**, 157, 1932. Im folgenden zitiert unter Wieland Fl. — ³⁾ Für die Überlassung des sauerstofffreien Stickstoffs in Bomben bin ich der Firma Osram, Berlin zu großem Dank verpflichtet.

abgebildet. Dieses hatte zwei Kugelfenster in Richtung des einfallenden Lichtes. Das Fluoreszenzgefäß besaß ein planes Quarzfenster, aus dem das Fluoreszenzlicht auf eine Quarzlinse fiel, die das Licht auf den Quarzspektrographen abbildete. Das Gefäß mit dem Salz befand sich in einem elektrischen Ofen, auf dem die abbildende Quarzlinse aufgekittet war. Auch in dem Ofen befand sich Stickstoff. Die Durchlässigkeit des Stickstoffs und des Fluoreszenzgefäßes wurde mit dem kleinen Flußspatspektrographen geprüft. Außerdem wurde das Funktionieren der Apparatur durch eine Wiederholung der Wielandschen¹⁾ Versuche mit HgJ_2 bestätigt.

Ergebnisse.

1. *Absorption.* Bei der Untersuchung mit dem Flußspatspektrographen wurden mit Ausnahme des CdCl_2 ²⁾ nur kontinuierliche Absorptionen gefunden. Der benutzte Spektrograph war wegen der geringen Dispersion

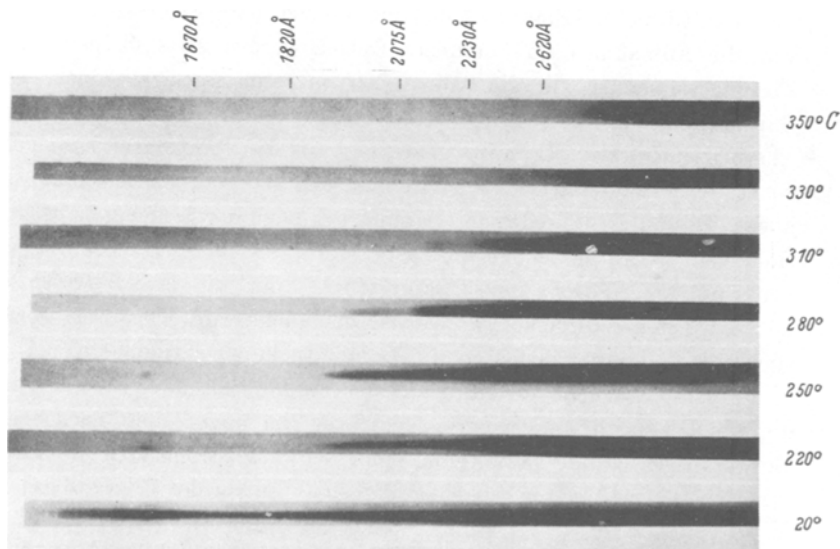


Fig. 1. Absorptionsspektrum des CdJ_2 bei wachsender Temperatur. Am linken Rand sind die Temperaturen in Celsiusgraden angegeben, am oberen Rand die mittleren Wellenlängen der Absorptionsmaxima in Å. Vergrößerung 1,5 fach.

nur bis ungefähr 2500 Å brauchbar. Die beiden *Jodide* zeigten mehrere Maxima der kontinuierlichen Absorption, die bei steigender Temperatur nacheinander erschienen. Bei 220° bis 250° C wurden die beiden kurzwelligsten Kontinua des CdJ_2 (siehe Fig. 1) bei 1640 bis 1700 Å und bei

¹⁾ K. Wieland, l. c. — ²⁾ E. Oeser, Phys. ZS. 35, 215, 1934.

1770 bis 1870 Å sichtbar. Die drei weiteren Maxima¹⁾ bei 2070 bis 2080, 2220 bis 2240 und 2620 Å erscheinen dann bei höherer Temperatur. Zwischen den beiden kurzwelligsten Maxima liegt ein Durchlässigkeitsgebiet bei 1710 bis 1750 Å, das aber bei Temperaturen über 250° C verschwindet. Bei 400° C reicht die Absorption bis 3100 Å, doch verschiebt sich bei noch höheren Temperaturen die langwellige Grenze noch wesentlich²⁾. Auf einigen Aufnahmen waren die Jodbanden bei 1738 bis 1763 Å³⁾ zu sehen.

Beim Zn J_2 (siehe Fig. 2) bildet sich zuerst bei 170° C ein Maximum der Absorption bei 1710 bis 1730 Å aus. Bei 190° C ist nur noch die Liniengruppe bei 1570 bis 1585 Å im Viellinienspektrum der Wasserstofflampe vorhanden, während die stärkere Gruppe bei 1600 bis 1615 Å schon absorbiert worden ist; gleichzeitig reicht die Absorption bis 1780 Å ins langwellige Spektralgebiet. Das nächste Maximum bei 1930 bis 1990 Å erscheint dann bei 200° C, ist aber bei 240° C schon verschwunden. Bei dieser Temperatur

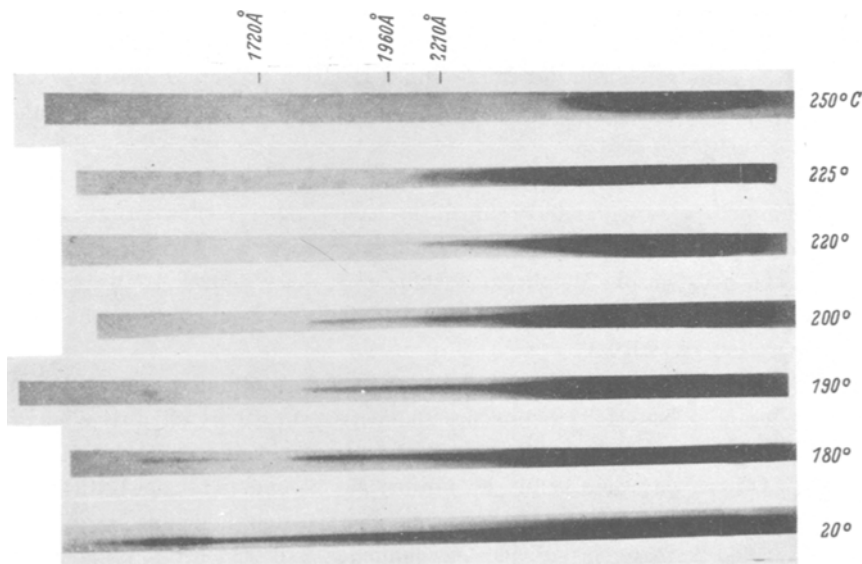


Fig. 2 Absorptionsspektrum des Zn J_2 bei wachsender Temperatur. Bezeichnung wie bei Fig. 1. Vergrößerung 1,5 fach.

überdecken sich bereits die Maxima. Man bekommt aber nach dem Durchlässigkeitsgebiet bei ungefähr 1800 bis 1900 Å keine vollständige Absorption

¹⁾ K. Butkow, ZS. f. Phys. **71**, 678, 1931. — ²⁾ E. J. Evans, Phil. Mag. **31**, 55, 1916. — ³⁾ H. Sponer u. William W. Watson, ZS. f. Phys. **56**, 184, 1929.

mehr. Der Absorptionskoeffizient ist also bei dem zweiten Maximum merklich schwächer als im dritten Maximum. Das erste und langwelligste Maximum entsteht bei 220° bis 250° C und liegt bei ungefähr 2140 bis 2280 Å. Es ist auf den Aufnahmen nur recht schwach zu sehen; Butkow¹⁾ fand das Maximum der Absorption bei 2380 Å. Zwischen dem langwelligsten und dem zweiten Maximum liegt ein Durchlässigkeitsgebiet bei 2050 bis 2100 Å.

Bei den beiden *Bromiden* war die Zahl der Absorptionsmaxima erheblich geringer. Bei 280° bis 300° C absorbiert das CdBr_2 von der kurzwelligen Beobachtungsgrenze (die bei dieser Temperatur wegen der Absorption der heißen Quarzfenster bei 1580 Å liegt) bis 1710 Å, ohne daß man ein Maximum finden kann. Bei 310° C erscheint dann ein Maximum bei 1960 bis 1990 Å. Bei 340° C liegt noch zwischen den beiden Maxima ein Durchlässigkeitsgebiet bei 1810 bis 1900 Å. Da bei dieser Temperatur die langwellige Absorption schon bis 2150 Å reicht, breitet sich das Kontinuum vor allem nach langen Wellen aus. Bei 480° C absorbiert die Substanz bis 2850 Å alles Licht. Zwischen 220° und 240° C setzt beim ZnBr_2 eine plötzliche Absorption von der kurzwelligen Beobachtungsgrenze bis 2050 Å ein. Aber auch bei 230° C ist in dem angegebenen Bereich kein Absorptionsmaximum zu sehen.

Die beiden *Chloride* besitzen nur eine kontinuierliche Absorption, die sich bei wachsender Temperatur nach langen Wellen ausbreitet. Das ZnCl_2 absorbiert bei 350° C alles Licht bis 2250 Å. Das CdCl_2 ist das einzige Salz, bei dem die Metallresonanzlinie $1^1S - 2^1P_1$ (2289 Å) in Absorption erscheint. Sie tritt von 450° C ab auf; bei dieser Temperatur reicht die Absorption bis 2070 Å.

Wir gehen nun zur Besprechung der diskontinuierlichen Absorption über. Ein bei CdCl_2 gefundenes Bandensystem gehört offenbar einer Verunreinigung an, die aber nach Beobachtungen von Sen-Gupta²⁾ weder CdO noch ZnO sein kann. Es wurden mit besonders reinem CdCl_2 ³⁾ Kontrollversuche gemacht, bei denen die Banden verschwunden waren. Auch auf den Aufnahmen mit dem gewöhnlichen Salz schien das Bandensystem in keinem Zusammenhang mit der nach langen Wellen sich ausbreitenden kontinuierlichen Absorption zu stehen: bei zunehmender Temperatur verschwinden die kurzwelligeren Glieder des Systems, doch tritt vollständige

¹⁾ K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjet-Union **4**, 577, 1933. — ²⁾ P. K. Sen-Gupta, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad **2**, 245, 1933. Sen-Gupta fand bei CdO und ZnO bis 2000 Å kein solches Bandensystem. —

³⁾ Für die Herstellung des CdCl_2 aus reinstem Cadmiummetall von Hilger (spectroscopically standardised) und reinsten Salzsäure bin ich Herrn Dr. Krings sehr zu Dank verpflichtet.

Absorption vom Viellinienspektrum der Wasserstofflampe nach langen Wellen erst bei noch höherer Temperatur auf. Die Banden sind zwischen 130° und 350° C zu sehen. Irgendeine Struktur konnte nicht beobachtet werden. Die Breite der Banden beträgt 200 bis 220 cm⁻¹, ihr Frequenzabstand liegt zwischen 850 und 1000 cm⁻¹. Die Banden verbreitern sich vor allem im kurzwelligen Teil bei wachsender Temperatur erheblich (um 5 bis 7 Å) nach langen Wellen. Die gemessenen Wellenlängen der stärksten Banden bei 130° bis 150° C sind in Tabelle 1 angegeben. Wegen der Verwaschenheit der Banden sind die Werte nur bis auf etwa 1 Å sicher.

Tabelle 1. Wellenlängen des im CdCl₂ gefundenen Bandensystems (Verunreinigung).

Kurzwellige Kante			Langwellige Kante		
λ in Å	ν in cm ⁻¹	$\Delta \nu$ in cm ⁻¹	λ in Å	ν in cm ⁻¹	$\Delta \nu$ in cm ⁻¹
2163	46 230	850	2174	46 000	860
2124	47 080	880	2134	46 860	900
2085	47 960	890	2094	47 760	900
2047	48 850	980	2055	48 660	920
2007	49 830	850	2017	49 580	900
1973	50 680	970	1981	50 480	960
1936	51 650	900	1944	51 440	970
1903	52 550	980	1908	52 410	870
1868	53 530	910	1877	53 280	1010
1837	54 440	930	1842	54 290	930
1806	55 370	1000	1811	55 220	1020
1774	56 370		1778	56 240	

Bei der Untersuchung mit dem Hilgerschen Quarzspektrographen im Wellenlängenbereich um 3000 Å wurde ein Teil der von Walter und Barratt (l. c.) angegebenen Banden beobachtet. Beim CdJ₂ zeigten sich ebenso wie beim CdBr₂ keine Banden in Übereinstimmung mit den Arbeiten von Evans (l. c.) und Butkow¹⁾. Hingegen geben für CdJ₂ die englischen Forscher zwei Gruppen von Banden an. Ein Vergleich der Wellenlängenangaben zeigt, daß die kurzwelligere Gruppe identisch ist mit Butkows²⁾ TIJ-Banden in Absorption. Die zweite Gruppe ist die langwelligere Fortsetzung der ersten; doch sind bei Walter und Barratt außer den Maxima der Absorption die sie überlagernden Banden mitgemessen, die nach Butkow Abstände von 24 bis 31 cm⁻¹ haben. Bei Butkow sind die Wellenlängen dieser Banden nicht angegeben, doch folgt die Identität eindeutig aus Butkows Abbildungen und Beschreibungen und der Übereinstimmung der Frequenzabstände. Walter und Barratt haben zwei Maxima mehr

¹⁾ K. Butkow, ZS. f. Phys. **71**, 678, 1931. — ²⁾ K. Butkow, ebenda **58**, 232, 1929.

gemessen als der russische Forscher. Auch bei CdBr_2 sind die Banden von Walter und Barratt nach den Wellenlängenangaben eindeutig identisch mit Butkows TlBr -Banden.

Bei CdCl_2 trat die Cadmiumresonanzlinie $1^1\text{S} - 2^3\text{P}_1$ (3261 Å) auf und außerdem ein Teil von Butkows TlCl -Banden, die auch von Walter und Barratt schon dem TlCl zugeschrieben wurden. Auf den Aufnahmen mit dem reinsten CdCl_2 waren die TlCl -Banden verschwunden. Zwei Gruppen von Banden, die auch Walter und Barratt verzeichnen, bei 3175 bis 3144 Å und bei 3073 bis 3052 Å, waren jedoch noch bei dem reinsten CdCl_2 zu sehen. Die Wellenlängen der langwelligeren Gruppe zeigen eine gewisse Übereinstimmung mit den AgCl -Banden¹⁾, doch betragen die Abweichungen einige Ångströmeinheiten und sind erheblich größer als bei den Thallohalogenidbanden. Die zweite Gruppe sieht der ersten Gruppe sehr ähnlich, kann aber nicht dem AgCl angehören, da in diesem Wellenlängenbereich keine AgCl -Banden beobachtet wurden. Deshalb ist es wenig wahrscheinlich, daß die beim CdCl_2 von Walter und Barratt gefundenen Banden mit AgCl -Banden identisch sind. Mit Cd_2 -Banden können sie auch nichts zu tun haben²⁾. Eine spektroskopische Analyse des unreinen Salzes³⁾ hatte außer Zn noch Ag als Verunreinigung ergeben. Geringe Spuren von Silber waren auch in dem Cd, das zur Herstellung des reinsten CdCl_2 benutzt wurde, doch ließen sie sich chemisch nicht mehr nachweisen. So liegt nur der Schluß nahe, daß diese beiden Gruppen dem CdCl angehören. Unklar bleibt dabei nur, warum die anderen Cadmiumhalogenide⁴⁾ keine entsprechenden Banden zeigen.

Von den drei Zinksalzen zeigt das ZnJ_2 keine Banden⁵⁾. Auf den Aufnahmen des ZnBr_2 erscheinen zwei lichtschwache Banden bei 3112 und 3104 Å, die von Walter und Barratt mit einigen anderen ausgemessen wurden. Beim ZnCl_2 erscheint wie beim CdCl_2 die Zinkresonanzlinie 3076 Å. Außerdem finden sich wie bei Walter und Barratt eine scharfe und starke Linie bei 2934 Å und in deren Umgebung scheinbar ohne Zu-

¹⁾ Über AgCl -Banden in Absorption siehe J. Franck u. H. Kuhn, *ZS. f. Phys.* **44**, 607, 1927 und Brooks A. Brice, *Phys. Rev.* (2) **35**, 960, 1930. —

²⁾ Über Cd_2 -Banden siehe z. B. S. Mrozowski, *ZS. f. Phys.* **62**, 314, 1930; vgl. ferner Heinrich Kuhn u. Sven Arrhenius, ebenda **82**, 716, 1933, die die erwähnten Banden auf ihren Aufnahmen mit Cadmiummetall in wechselnder Intensität und unabhängig vom Dampfdruck des Cd finden. — ³⁾ Für die spektroskopische Analyse der Proben mit einem Kohlebogen schulde ich Herrn Dr. Witte großen Dank. — ⁴⁾ Siehe jedoch R. K. Asundi, R. Samuel u. M. Zaki Uddin, *Current Science* **2**, 429, 1934, die bei Cd F_2 Emissionsbandensysteme im Gelbgrün und Rot fanden. — ⁵⁾ Siehe auch Walter und Barratt, l. c. und K. Butkow, *Phys. ZS. d. Sowjet-Union* **4**, 577, 1933.

sammenhang einige breite, unscharfe und lichtschwache Banden. Alle diese Banden sehen ganz anders aus wie die Banden des CdCl_2 . Einen gewissen Hinweis bietet vielleicht das Ergebnis der spektroskopischen Analyse¹⁾, die bei ZnCl_2 und bei ZnBr_2 als Beimengung Fe ergab, aber keine Spur von Ag.

2. *Fluoreszenz.* Unter Benutzung von Filtern und verschiedenen Funken wurde versucht, Licht in nur jeweils eines der gefundenen Absorptionsmaxima einzustrahlen. Um zu verhindern, daß die Grenzen der Anregung verwaschen werden, wurde bei der Temperatur gearbeitet, bei der das betreffende Absorptionsmaximum noch nicht von den anderen Absorptionsgebieten überstrahlt war. Arbeitet man bei zu hoher Temperatur, so kann man die einzelnen Absorptionsmaxima nicht mehr getrennt anregen²⁾. Die Bezeichnung der Fluoreszenzbanden ist hier wie bei Wieland (Fl.) vorgenommen worden. Das System B liegt im Roten; System C in der Gegend um 3000 Å. Der Bau aller beobachteten Fluoreszenzbanden zeigt, daß sie zweiatomigen Molekeln zugehören, also den Verbindungen MeX und nicht MeX_2 .

Beim *Cadmiumjodid* ergab sich bei Einstrahlung in das Absorptionsgebiet bei 2620 Å keine Fluoreszenz. Benutzt man einen Pb-Funken in Verbindung mit einem Uviolglas als Filter, so kann man zur Anregung die kräftigen Pb-Linien 2614 und 2628 Å benutzen und schneidet Wellenlängen unter 2550 Å fast vollständig ab. Die emittierte Strahlung könnte nur im sichtbaren oder ultraroten Spektralbereich liegen, da für die Fluoreszenz nur die eingestrahlte Energie von 2620 Å oder 4,7 Volt weniger der Abspaltungsarbeit eines Jodatoms [2,0 Volt³⁾] zur Verfügung steht, d. h. 2,7 Volt oder rund 4600 Å.

Es zeigte sich, daß man mit einer konzentrierten wässrigen Lösung von KF in einer Quarzküvette Licht unter 2220 Å fast vollständig abschneiden und mit einem Funken aus Ag oder Cu genau in das Absorptionsmaximum bei 2220 bis 2240 Å einstrahlen kann. Dann kann man das Bandensystem B getrennt von dem ultravioletten System C anregen. Damit bestätigt sich eine schon von Wieland (Fl.) ausgesprochene Vermutung. Daß Terenin (l. c.) die beiden Bandensysteme nicht getrennt anzuregen vermochte, liegt wohl daran, daß er zu hohe Temperaturen verwandte. Man bekommt bei dieser Art der Anregung das langwellige Ende des Systems bei

¹⁾ Siehe Fußnote 3, S. 706. — ²⁾ Siehe Fluoreszenzversuche an CdJ_2 und ZnJ_2 von A. Terenin, ZS. f. Phys. **44**, 713, 1927. — ³⁾ Berechnung der Dissoziationsarbeiten von CdBr , CdJ , ZnJ und CdJ_2 siehe H. Sponer, ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 425, 1931.

6600 Å und sieht mit dem Auge ein rotes Leuchten, während die Fluoreszenz bei ungefilterter Einstrahlung rotgelb aussieht. Auch mit einem Cd-Funken, dessen Licht durch eine Kalkspatplatte von 1 mm Dicke gefiltert wurde, bekommt man nur das System B. Die kürzeste Cd-Funkenlinie hinter der Kalkspatplatte bei 2144 Å fällt bei dieser Temperatur in ein Durchlässigkeitsgebiet und die nächsten Linien bei 2195 und 2265 Å regen erst die Fluoreszenz an. Bei dieser Anregung ist das System B in feine Linien aufgelöst (siehe Tabelle 2 und Fig. 3); regt man das Bandensystem aber mit ungefiltertem Al-, Zn- oder Cu-Funken an, so zeigt sich bei der geringen

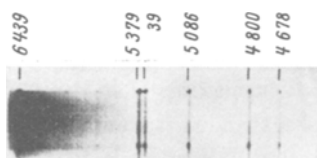


Fig. 3. Fluoreszenzbandensystem B des CdJ₂ bei Anregung mit Cd-Funken, der durch 1 mm Kalkspat gefiltert ist. Die mit Strichen versehenen Linien sind gestreute Cd-Funkenlinien. Vergrößerung 3,4fach.

Dispersion des Spektrographen keine Struktur. Nur bei Ag-Funken ist die Struktur ebenfalls, wenn auch schwächer, zu sehen. Bei Hg J₂ war bei dem System B eine ganz ähnliche Erscheinung zu beobachten. Da sich das Aussehen der Fluoreszenz nicht ändert, ob man einen ungefilterten oder durch eine Kalkspatplatte gefilterten Cd-Funken benutzt, können die Linien bei 1874 und 1844 Å die Fluoreszenz wahrscheinlich nicht anregen. Die Temperatur, bei der die Fluoreszenz zu sehen war, betrug 285° bis 300° C entsprechend der Absorption.

Tabelle 2. Wellenlängen der Kanten des Bandensystems B des CdJ bei Anregung mit Cd-Funken.

λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta \nu$ in cm^{-1}	λ in Å	ν in cm^{-1}	$\Delta \nu$ in cm^{-1}
6572	15 220	200 = 2 · 100	6113 (?)	16 360	110
6484	15 420		6072	16 470	100
6446	15 520		6035	16 570	140
6392	15 640		5984	16 710	120
6348	15 750		5942	16 830	110
6310	15 850	110	5902	16 940	140
6267	15 960	120	5855	17 080	90
6218	16 080	280 = 2 · 140	5824	17 170	260 = 2 · 130
...	...		...	...	
			5736	17 430	150
			5688	17 580	

Durch Anregung mit Zn-, Al- oder ungefiltertem Cd-Funken im Wellenlängenbereich des dritten Maximums der Absorption bei 2070 bis 2080 Å bekommt man das ultraviolette System C. Hingegen ist, wie erwähnt, eine Anregung mit einem durch eine Kalkspatplatte gefilterten Cd-Funken

nicht möglich. Das Bandensystem C erschien bei der gleichen Temperatur wie das System B. Die acht Banden, die man auf der Platte bekommt, stimmen aufs beste mit den acht lichtstärksten Banden der Emission überein; jedoch sind die einzelnen Übergänge nicht aufgelöst. Mit der Apparatur zur Einstrahlung von Funkenlicht unter $1850 \text{ \AA}$ wurden Versuche zur Anregung des Moleküls in die beiden kurzwelligen Absorptionsmaxima bei 1770 bis 1870 und 1640 bis $1700 \text{ \AA}$ gemacht. Es erschien aber außer den beiden Fluoreszenzsystemen B und C kein neues Bandensystem.

Nach diesen Ergebnissen ist die Deutung der verschiedenen Absorptions- und Fluoreszenzprozesse naheliegend und schließt sich der Deutung der Fluoreszenz der Quecksilbersalze an. Das Maximum der Absorption bei $2620 \text{ \AA}$, das mit keiner Fluoreszenz verknüpft ist, wird man einer Dissoziation des CdJ_2 in $\text{Cd} + \text{J}'$ (J' soll metastabiles Jod bedeuten) zuordnen. Die Absorptionsenergie beträgt $4,7$ Volt, und für die Jodanregung braucht man $0,94$ Volt. Da wie erwähnt die Dissoziationsenergie in $\text{CdJ} + \text{J}$ $2,0$ Volt beträgt, so bleiben $1,8$ Volt für die kinetische Energie der Dissoziationspartner übrig; dies ist ein plausibler Wert [vgl. Wieland (Fl.)].

Das zweite Maximum wird entsprechend einer Dissoziation in $\text{CdJ}' + \text{J}$ (mit Strichen werden die angeregten Moleküle bezeichnet) zugeordnet. Das CdJ' emittiert dann das System B, dessen geringste Anregungsenergie Wieland (Fl) zu $3,2$ Volt abgeschätzt hat. Da die Anregungsenergie des Absorptionsmaximums $5,5$ Volt beträgt, bleiben $2,3$ Volt für die Dissoziationsarbeit und die kinetische Energie übrig. Daß man bei Anregung mit Wellenlängen von 2220 bis $2240 \text{ \AA}$ nur noch das langwellige scharfe Ende bekommt, soll, wie beim HgJ_2 , durch die Annahme einer merklichen Verschiebung der Potentialkurve des CdJ' nach größeren Kernabständen gegenüber dem Grundzustand gedeutet werden. Danach entspricht das langwellige Ende, wo auch die Banden ihre größte Intensität haben, einem Elektronensprung vom Potentialminimum der oberen Kurve nach der Dissoziationsgrenze des Grundzustandes. Dies Ende liegt bei $6600 \text{ \AA}$. Aus dem Bandenzug, der sich nur ungenau ausmessen ließ, kann man für das Grundschrwingungsquant auf eine untere Grenze von 140 cm^{-1} schließen. Benutzt man zur Einstrahlung höhere Energien, so werden viele Schwingungsquanten des oberen Zustandes angeregt. Die Übergänge zwischen den verschiedenen Niveaus des oberen und unteren Zustandes ergeben lauter überlagerte Bandenserien, die (vor allem bei geringer Dispersion) ein Kontinuum vortäuschen.

Die Anregungsenergie für das Absorptionsmaximum bei 2070 bis $2080 \text{ \AA}$, welches das System C in Fluoreszenz liefert, beträgt $6,0$ Volt. Die Energie

der 0,0-Bande des Systems C ist von Wieland zu 3,7 Volt berechnet worden, so daß also für die Dissoziationsarbeit des Cd J_2 in $\text{Cd J} + \text{J}$ 2,3 Volt übrigbleiben. Es ergibt sich also auch hier wieder der gleiche Wert für die obere Grenze der Dissoziationsarbeit, der aus den anderen Anregungsprozessen gefolgert wurde.

Eine sichere Deutung für die beiden kurzwelligen Absorptionsmaxima bei 1770 bis 1870 und 1640 bis 1700 Å kann nicht gegeben werden. Es kann sein, daß der Zerfall des Moleküls, der durch Einstrahlung von Licht in eines der beiden Absorptionsmaxima erfolgt, mit einer so lichtschwachen Fluoreszenz verknüpft ist, daß sie nicht beobachtet werden kann. Es besteht aber auch die Möglichkeit, daß das Molekül in ein metastabil angeregtes J' und in ein $\text{Cd J}'$ dissoziiert und daß das $\text{Cd J}'$ im Falle des langwelligeren Maximums das System B emittiert, im anderen Falle das System C. Es steht für das Absorptionsmaximum bei 1770 bis 1870 Å eine Anregungsenergie von rund 6,8 Volt zur Verfügung. Zieht man davon die Anregungsarbeit des J' zu 0,94 Volt und die Energie des Systems B zu 3,2 Volt ab, so bleiben 2,7 Volt übrig. Führt man dieselbe Berechnung für das Maximum bei 1640 bis 1700 Å oder rund 7,4 Volt durch, so bekommt man entsprechend 2,8 Volt, die für die Dissoziationsarbeit und die kinetische Energie der Dissoziationsprodukte zur Verfügung stehen.

Zn J_2 . Hier liegen die Verhältnisse ganz ähnlich wie beim Cd J_2 . Das Fluoreszenzsystem B kann man mit Zn-, Al-, Ag- und Cu-Funken anregen. Es verschwindet jedoch bei allen Funken, wenn man eine Kalkspatplatte von 1 mm Dicke dazwischen schiebt. Demnach ist also die längste Wellenlänge, mit der man das Bandensystem noch anregen kann, die Zn-Funkenslinie bei 2026 Å. Es läßt sich daher das System B dem Absorptionsmaximum bei 1930 bis 1990 Å zuordnen. Die Fluoreszenz ist bei 220 bis 275° C zu sehen. Hingegen war das Absorptionsmaximum nur bis 240° C gut zu erkennen und wird dann wohl von dem kurzwelligeren Maximum überstrahlt.

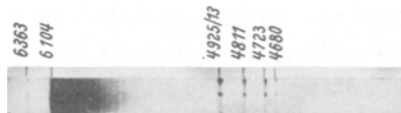


Fig. 4. Fluoreszenzbandensystem B des Zn J_2 bei Anregung mit ungefiltertem Zn-Funken. Die mit Strichen versehenen Linien sind gestreute Zn-Funkenslinien. Vergrößerung 3,4 fach.

Um möglichst große Intensität der an sich lichtschwachen Fluoreszenz zu erzielen, wurde, obgleich bei der Absorption dies Maximum schon nicht mehr zu sehen war, doch bei 275° C gearbeitet (vgl. auch die Beschreibung der Absorptionsversuche, S. 702 ff.). Bei Anregung mit dem Zn-Funken, der nur eine anregende Linie liefert, bekommt man beim Zn J_2 genau wie

beim CdJ_2 eine Reihe von feinen Linien, die bei Anregung mit den anderen Funken stark verwischt sind (siehe Tabelle 3 und Fig. 4).

Da man schon bei Wellenlängen, die größer als $2026 \text{ \AA}$ sind, keine Fluoreszenz mehr bekommt, ist das Maximum bei 2140 bis $2280 \text{ \AA}$ wohl in Analogie zum CdJ_2 einem Zerfall in $\text{ZnJ} + \text{J}'$ zuzuschreiben.

Das ultraviolette Bandensystem C bekommt man bei derselben Temperatur wie das System B; man kann es mit Al- und Cd-Funken zum Erscheinen bringen. Die Zn-Funkenlinien regen das System

Tabelle 3. Wellenlängen der Kanten des Bandensystems B des ZnJ bei Anregung mit Zn-Funken.

λ in $\text{\AA}$	ν in cm^{-1}	$\Delta \nu$ in cm^{-1}
6000	16 670	$240 = 2 \cdot 120$
5912	16 910	
5867	17 040	
5821	17 180	
5770	17 330	
5723	17 470	
5673	17 630	
5619	17 800	
5575	17 940	
5526	18 100	
5475	18 260	
5432	18 410	
5378	18 590	
5335	18 740	
		150
		180
		150

nur noch sehr lichtschwach an, wie man überhaupt für diese Fluoreszenz die dreifachen Belichtungszeiten wie beim CdJ_2 braucht, die schon dort einige Stunden betrugen. Da die gleichen Funkenlinien beide Fluoreszenzsysteme B und C anzuregen vermögen, ist wohl der Schluß bere-

rechtigt, daß beide Systeme demselben Kontinuum (1930 bis $1990 \text{ \AA}$) zuzuordnen sind. Die vier Banden, die man bei System C beobachten kann (die einzelnen Übergänge sind wieder nicht aufgelöst), stimmen vorzüglich mit den lichtstärksten Emissionsbanden überein.

Eine Deutung der experimentellen Ergebnisse ergibt sich wieder aus der Betrachtung der eingestrahnten und emittierten Energie. Für das erste Absorptionsmaximum bei 2140 bis $2280 \text{ \AA}$ beträgt die aufgewandte Energie $5,4$ bis $5,8$ Volt. Zieht man davon wieder die Anregungsenergie des J' ($0,94$ Volt) ab, so bekommt man $4,5$ bis $4,9$ Volt Energie für die Dissoziationsarbeit des ZnJ_2 in $\text{ZnJ} + \text{J}$ und die kinetische Energie. Mit den Butkowschen¹⁾ Werten für das Absorptionsmaximum ($2380 \text{ \AA}$ oder $5,2$ Volt) und die Dissoziationsarbeit ($3,1$ Volt) bekommt man $1,2$ Volt für die kinetische Energie der Dissoziationspartner. Um die Dissoziationsarbeit zu berechnen, mußte Butkow erst die (unbekannte) Siedetemperatur des ZnJ_2 aus der Siedetemperatur des ZnBr_2 und des ZnCl_2 abschätzen und dann aus thermochemischen Daten den Wert berechnen. Da der so erhaltene Wert schlecht in die Reihe der übrigen Werte der bekannten Dissoziationsarbeiten der Quecksilber-, Cadmium- und Zinkhalogenide paßt, scheint es,

¹⁾ K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjet-Union 4, 577, 1933.

als ob die Dissoziationsenergie zu groß abgeschätzt wurde. Auch aus den Anregungsprozessen des Zn J_2 folgt ein Wert, der um 2 Volt herum liegen muß.

Für die Deutung des zweiten Absorptionsmaximums (bei 1930 bis 1990 Å) braucht man die Kenntnis der Energie der 0,0-Bande des Bandensystems B für $\text{Zn J}'$. Zur Berechnung wurde wieder wie bei Hg J_2 und Cd J_2 [Wieland (Fl.)] zu der Energie der langwelligen Grenze der Emission die Dissoziationsenergie von Zn J in $\text{Zn} + \text{J}$ gleich etwa 2,0 Volt (siehe H. Sponer, l. c.) hinzuaddiert. Die Emissionsgrenze wurde als Elektronenübergang vom Minimum der oberen Potentialkurve zur Dissoziationsgrenze des Grundzustandes gedeutet; sie liegt hier bei 6100 Å oder 2,0 Volt. Dann muß die Energie der 0,0-Bande bei 4,0 Volt oder 3100 Å liegen; allerdings konnte Wieland das Kontinuum des Systems B nur bis 3600 Å verfolgen, doch stellen die 2,0 Volt für die Dissoziationsarbeit des Zn J nur eine obere Grenze dar. Zieht man die oben berechneten 4,0 Volt von der Energie des zweiten Maximums der Absorption bei 1930 bis 1990 Å, die 6,2 bis 6,4 Volt entspricht, ab, so bekommt man 2,2 bis 2,4 Volt. Dieser Wert kann nur ungefähre Gültigkeit besitzen. Wegen der Unsicherheit in der Dissoziationsenergie des Zn J bedeutet er einen unteren Grenzwert, wegen eventuell noch freiwerdender kinetischer Energie der Dissoziationsprodukte stellt er jedoch einen oberen Grenzwert dar. Für das Schwingungsquant des unteren Zustandes ergibt sich aus Tabelle 3 ein unterer Grenzwert von etwa 160 cm^{-1} .

Da das System C nach Wieland (Emission) 3,7 Volt Mindestenergie hat, bekommt man, wenn man, wie oben auseinandergesetzt, diesem System das gleiche Kontinuum zuordnet, 2,5 bis 2,7 Volt für die Dissoziationsarbeit. Beim Cd J_2 waren die Anregungsenergien der beiden Systeme um 0,6 Volt verschieden und bei Hg J_2 um 0,9 Volt; hier ist die Differenz so klein, daß sie nicht mehr zu trennen ist.

Auf eine Untersuchung des Absorptionsmaximums bei 1710 bis 1730 Å wurde verzichtet, da auch beim Cd J_2 die Anregung der kurzwelligsten Maxima keine neuen Fluoreszenzbanden ergeben hatte. Vielleicht findet auch hier wieder eine Anregung in J' und $\text{Zn J}'$ gleichzeitig statt, wobei das $\text{Zn J}'$ das System B oder C emittieren würde. Ein Emissionssystem, das Wieland bei 2250 bis 2400 Å beobachtet hatte, war schon im Entladungsröhr so lichtschwach, daß es nicht ausgemessen werden konnte. Es war deshalb nicht zu erwarten, daß dies System bei normaler Belichtungszeit in Fluoreszenz erschien.

In Tabelle 4 sind die Resultate für Cd J_2 und Zn J_2 zusammengestellt.

Cd Br_2 . Hier kann man mit Ag-, Al- und Zn-Funken das System B anregen. Mit einem Cd-Funken ist das Leuchten nicht anzuregen und auch

Tabelle 4. Die Absorptionsmaxima und Fluoreszenzbanden von CdJ_2 und ZnJ_2 .

Maximum der Absorption Å	Energie in e-Volt	Fluoreszenzbande	Energie in e-Volt	Absorbierte weniger emittierte Energie	Diss.-Arbeit in e-Volt
CdJ_2 .					
2620	4,7	Jod-Anregung	0,94	3,8	2,0
2220—2240	5,5	System B	$\sim 3,2$	2,3	
2070—2080	6,0	System C	3,7	2,3	
1770—1870	$\sim 6,8$	$29\,530\text{ cm}^{-1}$			
1640—1700	$\sim 7,4$	?			
		?			
ZnJ_2 .					
2140—2280	5,4—5,8	Jod-Anregung	0,94	4,5—4,9	3,1 (?)
		System B und	$< 4,0$	2,2—2,4	
1930—1990	6,2—6,4	System C	3,7	2,5—2,7	
		$30\,118\text{ cm}^{-1}$			
1710—1730	7,1	?			

nicht mit einem Zn-Funken, der durch eine Kalkspatplatte von 7 mm Dicke gefiltert ist. Die Cd-Linien 1844, 1874 und 2144 Å und die Zn-Linie 2100 Å können also die Fluoreszenz nicht anregen. Die Anregung erfolgt demnach im Gebiet des Kontinuums bei 1960 bis 1990 Å. Die Fluoreszenz wurde bei 340° C aufgenommen. Bei dieser Temperatur reicht die langwellige Grenze der Absorption schon bis 2150 Å. Eine Auflösung des Bandensystems in Linien, wie bei den beiden Jodiden konnte nicht beobachtet werden, wie es auch bei HgBr_2 der Fall war.

Das ultraviolette System C, das Wieland früher in Emission gefunden hatte, konnte hier nicht erhalten werden. Energetisch paßt dieses System ausgezeichnet zu dem Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å. Es wurden die Belichtungszeiten auf das 3,5fache gesteigert, wie sie bei gleicher Intensität mit System B nötig gewesen wären. Es war schon System C des ZnJ_2 erheblich lichtschwächer als die entsprechenden Banden bei CdJ_2 . Außerdem gehört zu dem gleichen ziemlich schmalen Absorptionskontinuum das System B, so daß es möglich erscheint, daß das ultraviolette System wegen seiner geringen Intensität nicht beobachtet werden konnte.

Versucht man eine Deutung wie bei den Jodiden durchzuführen, so ist nach den Aufnahmen mit gefilterten Funken das Bandensystem B dem Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å zuzuordnen. Ein langwelligeres Kontinuum wurde nicht beobachtet im Gegensatz zu den Jodiden, wo das langwelligste Kontinuum zu einem Dissoziationsprozeß in z. B. $\text{CdJ} + \text{J}'$ gehörte. Nach dem früher gesagten scheint es aber wahrscheinlich zu sein, daß die Verbreiterung des Kontinuums bis 2150 Å einem solchen Prozeß zuzuschreiben ist. Da die Dissoziationsarbeit des CdBr_2 in $\text{CdBr} + \text{Br}$

2,0 Volt beträgt¹⁾, und eine Wellenlänge von 2150 Å einer Energie von 5,7 Volt entspricht, so bleiben 3,7 Volt für die Anregung und die kinetische Energie des Broms übrig. Die Anregung des metastabilen Broms erfordert 0,45 Volt; der Rest von 3,2 Volt steht für die kinetische Energie zur Verfügung.

Die Anregungsenergie des Systems B ist nicht bekannt, kann aber wie bei den Jodiden abgeschätzt werden. Setzt man für die (unbekannte) langwellige Grenze den Wert 7000 Å (1,8 Volt) ein, bis zu dem sich die Schwärzung auf der benutzten Platte verfolgen läßt, und der einen oberen Grenzwert darstellt, und addiert zu dieser Energie wieder die Dissoziationsarbeit des CdBr in Cd + Br gleich ungefähr 2,6 Volt (siehe Sponer, l. c.), so bekommt man 4,4 Volt oder 2800 Å für die 0, 0-Bande dieses Systems. Dieser Wert kann noch zu groß sein, weil die langwellige Grenze bei noch geringeren Energien liegen kann und auch die Dissoziationsarbeit von 2,6 Volt nur ein oberer Grenzwert ist.

Das Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å entspricht einer eingestrahnten Energie von 6,2 bis 6,3 Volt. Zieht man davon die oben berechneten 4,4 Volt ab, so bekommt man 1,8 bis 1,9 Volt für die Dissoziationsarbeit des CdBr₂, die wir oben zu 2,0 Volt angenommen haben. Man kommt also bei dieser Deutung zu vernünftigen Werten.

Das System C konnte, wie schon besprochen, nicht in Fluoreszenz erhalten werden. Ordnet man es ebenfalls dem Kontinuum bei 1960 bis 1990 Å (6,2 bis 6,3 Volt Energie) zu, so kann man wiederum die Dissoziationsarbeit des CdBr₂ in CdBr + Br abschätzen. Da die Energie der 0, 0-Bande des Systems C nach Wieland (Emission) 3,9 Volt beträgt, so ergibt sich für die Dissoziationsarbeit 6,2 — 3,9 = 2,3 Volt.

Auch hier wurden keine Versuche zu dem Absorptionsgebiet bei 1580 bis 1710 Å gemacht. Ein Absorptionsmaximum hatte sich ja nicht feststellen lassen und eine Deutung soll nicht versucht werden.

Tabelle 5.

Die Absorptionsmaxima und Fluoreszenzbanden von CdBr₂.

Maximum der Absorption Å	Energie in e-Volt	Fluoreszenzbande	Energie in e-Volt	Absorbierte weniger emittierte Energie	Diss.-Arbeit in e-Volt
1960—90	6,2—6,3	System B System C (31 458 cm ⁻¹)	~ 4,4 (3,9)	1,8—1,9 2,3—2,4	2,0
1650	7,5	?			

¹⁾ E. Horn, M. Polanyi u. H. Sattler, ZS. f. phys. Chem. (B) **17**, 220, 1932.

Die Ergebnisse dieser Berechnungen sind in Tabelle 5 angegeben. Das System C wurde eingeklammert in die Tabelle eingetragen, obwohl es nicht beobachtet wurde.

Die drei übrigen Salze ZnBr_2 , CdCl_2 und ZnCl_2 gaben alle keine Fluoreszenz weder im sichtbaren Bereich noch im ultravioletten. Dies ist auch nicht so verwunderlich, denn außer einer Emission im Rot hatten diese Salze keine Emissionsbanden gezeigt. Daß auch die Emission im roten Gebiet nicht als Fluoreszenzstrahlung zu erhalten war, liegt wohl daran, daß alle drei Salze bis $1500 \text{ \AA}$ kein Absorptionsmaximum besitzen. Die Lage der langwelligsten Absorptionsmaxima in Kristallen¹⁾ verschiebt sich, wie schon Butkow gezeigt hat²⁾, bei den drei Cadmiumhalogeniden in der Reihe vom Jodid zum Chlorid nach kurzen Wellen. Es ist anzunehmen, daß dieser Gang, der mit dem chemischen Befund, daß die Chloride stärker als die Jodide gebunden sind, übereinstimmt, auch bei den Dämpfen erhalten bleibt. Wahrscheinlich liegt also bei dem CdCl_2 das erste Absorptionsmaximum unterhalb des benutzten Spektralbereiches. Für ZnBr_2 und ZnCl_2 wird man wohl dasselbe annehmen können, obwohl hierfür leider keine entsprechenden Beobachtungen im festen Zustand vorliegen.

Die hier betrachteten Salze kristallisieren allein Schichtengittern. Die Form ihrer Absorptionsspektren im Kristallzustand (s. Fesefeld, l.c.) legt die Annahme nahe, daß wie bei den Alkalihalogeniden³⁾, die allerdings Ionengitter bilden, die Differenz der beiden ersten Absorptionsmaxima gleich der Anregungsarbeit des metastabilen Halogens ist⁴⁾.

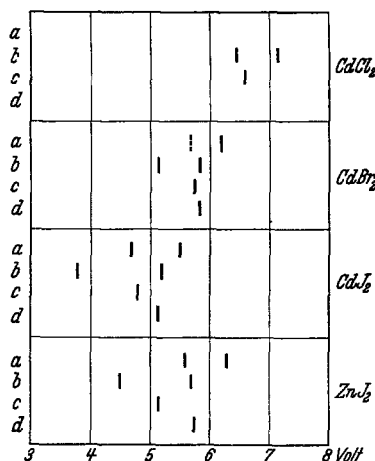


Fig. 5. Absorptionsmaxima der Cadmiumhalogenide und des ZnI_2 in e-Volt. Jeder Strich bedeutet ein Absorptionsmaximum, gestrichelt sind die geschätzten Werte eingetragen. a bedeutet Dampf, b Kristall, c wässrige Lösung und d alkoholische Lösung. Die verschiedenen Salze sind am rechten Rand der Figur angegeben.

¹⁾ Hans Fesefeld, ZS. f. Phys. **64**, 741, 1930. — ²⁾ K. Butkow, Phys. ZS. d. Sowjetunion **4**, 577, 1934. — ³⁾ A. v. Hippel, ZS. f. Phys. **93**, 86, 1934. — ⁴⁾ Vielleicht ist es gut, darauf hinzuweisen, daß die Term Differenz der Dublettgrundzustände der Halogene darum auch im festen und flüssigen Zustand erhalten bleiben, weil es sich um Grundzustände und nicht um höhere Anregungen handelt. Für gewöhnliche angeregte Zustände würde man, soweit sie sich überhaupt im festen und flüssigen Zustand äußern, starke Verschiebungen gegenüber der Gasphase erwarten. Vgl. auch Edward J. Salstrom u. Louis Harris, Journ. Chem. Phys. **3**, 241, 1935, die fanden, daß die Raman-Frequenzen des ZnCl_2 bei Zimmertemperatur und 500°C gleich sind.

Dann ist das erste Absorptionsmaximum der Kristalle einem Zerfall in zwei unangeregte Teilchen und das zweite Maximum einem Zerfall in $\text{MeMal} + \text{Hal}'$ zuzuordnen. Da die Zink- und Cadmiumhalogenide im dampfförmigen Zustand als Atommoleküle aufgefaßt werden, sind die zweiten Maxima der Kristalle mit den ersten Maxima der Dämpfe in Parallele zu setzen. Für CdBr_2 war der Dissoziationsprozeß in $\text{CdBr} + \text{Br}'$ nicht durch ein deutliches Maximum nachzuweisen (vgl. S. 714), doch hatten wir abgeschätzt, daß es bei ungefähr 5,7 Volt liegen müßte. Mit diesem Wert kann man recht gut das zweite Maximum im Kristall vergleichen. In der folgenden Tabelle (6) sind die Absorptionsmaxima der Cadmium- und Zinkhalogenide für den dampfförmigen und festen Zustand zusammengestellt und außerdem zum besseren Vergleich die Maxima der wässrigen¹⁾ und alkoholischen²⁾ Lösungen. Alle Daten sind in Fig. 5 noch einmal graphisch aufgetragen. Die gegebene Zuordnung scheint die plausibelste Deutung der vorliegenden Messungen zu sein.

Tabelle 6. Absorptionsmaxima der Cadmiumhalogenide und des ZnJ_2 in e-Volt.

Die Differenzen der beiden Absorptionsmaxima für den festen Zustand von CdBr_2 , CdJ_2 und ZnJ_2 sind kursiv gedruckt eingetragen.

CdCl_2	CdBr_2	CdJ_2	ZnJ_2	CdCl_2	CdBr_2	CdJ_2	ZnJ_2
Dampfzustand				Kristalle			
—	(5,7)	4,7	5,6	6,4 ₆	5,2 ₆	3,8	4,5
—	6,2	5,5	6,3	7,4	0,6 ₆	1,4	1,2
Wässrige Lösung				Alkoholische Lösung			
6,6	5,7 ₆	4,8	5,1 ₆	—	5,8 ₆	5,1 ₆	5,7

Meinem verehrten Lehrer, Herrn Prof. J. Franck, unter dessen Leitung die vorliegende Arbeit begonnen wurde, möchte ich an dieser Stelle für sein Interesse danken. Vor allem habe ich Fräulein Prof. H. Sponer für die Anregung zu der Arbeit und ihre stete fördernde Hilfe zu danken; Dank schulde ich auch Herrn Prof. G. Cario für manchen nützlichen Rat.

Göttingen, II. Physikalisches Institut, den 14. Mai 1935.

¹⁾ Ernst Doehlmann u. Hans Fromherz, ZS. f. phys. Chem. (A) **171**, 353, 1934. — ²⁾ Ekbert Lederle, ZS. f. phys. Chem. (B) **10**, 121, 1930.