

# Über das Bandenspektrum des Calciumchlorids

Von MARIANNE SCHÜTTE

Aus dem I. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität Berlin

(Z. Naturforsch. 9a, 891—896 [1954]; eingegangen am 12. Juli 1954)

Das Spektrum des Calciumchlorids wurde in der positiven Säule einer Gasentladung untersucht. Dabei wurden zwischen  $\lambda = 4600$  und  $\lambda = 5500$  Å neue Banden der CaCl-Molekel beobachtet. Die Schwingungsanalyse ergab, daß es sich um drei Dublett-Bandensysteme und zwar um die Übergänge  $F\ ^2\Pi - A\ ^2\Pi$ ,  $G\ ^2\Delta - A\ ^2\Pi$  und  $F\ ^2\Pi - B\ ^2\Sigma$  handelt. Hierbei sind F und G zwei neu gefundene Niveaus des CaCl. In Absorption traten die neuen Banden nicht auf.

Im Zusammenhang mit der Einordnung der neuen Banden in das Termschema des CaCl wurden die bisher bekannten Werte der Schwingungskonstanten der Niveaus A und B sowie die des Grundzustandes X einer eingehenden Diskussion unterzogen. Dabei gelang es, für die Schwingungsquanten der Terme A und B genauere Werte als die bisher angenommenen anzugeben. Diese Werte stimmen mit den aus den Messungen an den neuen Banden erhaltenen gut überein.

Bei spektroskopischen Untersuchungen einer Gasentladung durch Calciumdampf wurden zwischen  $\lambda = 4600$  und  $\lambda = 5500$  Å unbekannte, nach Violett abgeschattigte Banden beobachtet. Da gleichzeitig die bekannten CaCl-Bandensysteme auftraten, lag die Vermutung nahe, daß das verwendete Calcium durch Chlor verunreinigt war und daß auch die neu gefundenen Banden dem CaCl zugehören. Um diese Frage zu klären, wurde die vorliegende Arbeit durchgeführt. Über die Ergebnisse dieser Untersuchungen ist bereits kurz berichtet worden<sup>1</sup>.

## Experimentelle Anordnungen

Die Anregung der Banden erfolgte in der positiven Säule einer Gasentladung. Die Apparatur war der von Hopfield<sup>2</sup> zur Anregung der Helium-Banden verwendeten ähnlich.

Das  $\Pi$ -förmige Entladungsrohr (80 cm Länge, 2,5 cm  $\varnothing$ ) war an beiden Enden durch plane Glasfenster abgeschlossen und ermöglichte so die Beobachtung „end-on“. Außerdem gestattete es Untersuchungen in Absorption. Träger der Entladung war Helium, das durch eine Quecksilber-Diffusionspumpe in ständiger Zirkulation gehalten und durch eine mit Aktivkohle beschickte Kühlfalle gereinigt wurde. Der Heliumdruck im Entladungsrohr betrug etwa 5 Torr. — Die Entladung wurde mit ca. 2000 V Wechselspannung betrieben. Dabei floß ein Strom von 300 bis 400 mA.

Der verwendete Spektrograph, ein Littrow-Spektrograph von 1,5 m Brennweite, ist in unserer Instituts-

werkstatt unter der Leitung von Herrn Mechanikermeister Herrmann<sup>3</sup> gebaut worden. Das Instrument besaß im Bereich von  $\lambda = 4500$  bis  $\lambda = 5500$  Å eine Dispersion zwischen 8 und 14 Å/mm bei einem Auflösungsvermögen von etwa 10000.

Zur Erzielung intensiver Spektren des CaCl genügen nach Walters und Barrat<sup>4,5</sup> Verdampfungstemperaturen von 900 bis 1000°C, wenn man dem CaCl<sub>2</sub> metallisches Calcium beimischt. Immerhin stellen solche Temperaturen schon erhebliche Anforderungen an das Entladungsrohr, zumal es vakuumdicht und elektrisch isolierend sein muß, um Überschlüge der Entladungsspannung auf die Ofenheizung zu vermeiden. Außerdem darf es weder durch Calcium-Metall noch durch Calciumchlorid zersetzt werden.

Die folgende Anordnung (Abb. 1) hat sich gut bewährt: Das hochvakuumdichte Entladungsrohr be-

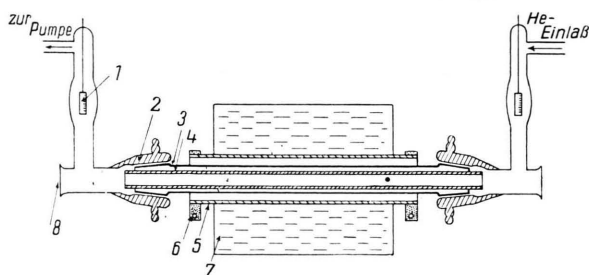


Abb. 1. Anordnung des Entladungsrohres.

- |                                   |                                  |
|-----------------------------------|----------------------------------|
| 1 Elektroden (Nickel);            | 5 Silit-Heizrohr;                |
| 2 Wassergekühlte Schliffe;        | 6 Anschlußschellen;              |
| 3 Entladungsrohr aus Quarzglas;   | 7 Wärmeschutz für das Silitrohr; |
| 4 Schutzrohr aus Pythagorasmasse; | 8 Beobachtungsfenster.           |

<sup>1</sup> M. Schütte, Naturwiss. 40, 528 [1953].

<sup>2</sup> J. Hopfield, Astrophys. J. 72, 133 [1930].

<sup>3</sup> W. Herrmann u. K. Wurm, Z. Instrumentenkunde 57, 21 [1927].

<sup>4</sup> O. H. Walters u. S. Barrat, Proc. Roy. Soc. A 118, 120 [1928].

<sup>5</sup> K. Wieland, Z. Phys. 133, 229 [1952].





stand aus Quarzglas, der Übergang zum Glas erfolgte beiderseitig durch wassergekühlte Schliffe. Ein Schutzrohr aus Pythagorasmasse, das lose in das Quarzrohr eingeschoben wurde, verhinderte die chemische Zersetzung des Quarzrohres durch das Calciumchlorid oder durch das freiwerdende Chlor.

Zur Heizung des Entladungsrohres diente ein Silitrohr-Ofen, dessen Temperatur mit einem Pt/Pt-Rh-Thermoelement kontrolliert wurde. Die Länge des geheizten Teiles betrug etwa 40 cm. Im mittleren, heißesten Teil des Ofens (ca. 10 cm) war die Temperatur annähernd konstant, während sie nach den Enden hin stark abfiel.

### Reinigung des Entladungsrohres

Voraussetzung für das Auftreten der neuen Banden war eine extreme Reinigung des Entladungsrohres. (Vgl. die weiter unten folgenden Ausführungen.)

Deshalb wurde das Rohr vor der Beschickung mit dem Ca-CaCl<sub>2</sub>-Gemisch bei 1100 bis 1200°C, nach der Beschickung bei 500 bis 700°C ausgeheizt. Bei der letzteren Temperatur verdampfen Calcium und Calciumchlorid noch nicht, die Substanz wird jedoch weitgehend entgast und entwässert. — Das Ausglühen der Elektroden geschah in einer Helium-Entladung. Zur weiteren Reinigung ließ man die Entladung unter ständiger Heliumzirkulation bei Temperaturen von 500 bis 700°C brennen, bis das Spektrum frei von Untergrund war. Dies dauerte meist einige Tage.

Wenn danach der Ofen bis 900 oder 1000°C hochgeheizt wurde, erschien das untersuchte Bandensystem zunächst noch nicht, sondern erst, wenn die Entladung durch weitere Zirkulation sehr „sauber“, d. h. frei von dem beim Hochheizen des Ofens erneut auftretenden Untergrund, geworden war. Im Spektroskop konnte man dann — außer den CaCl-Banden — nur noch das Ca-Linienspektrum sowie einige Linien von Na, Mg, Sr, K, Cl, die Balmer-Serie und das Viellinienspektrum des Wasserstoffs beobachten. Die neuen Banden wurden umso intensiver, je länger die Entladung brannte.

Vor Beginn einer photographischen Aufnahme wurde die He-Zirkulation unterbrochen. Man erhielt so eine Intensitätssteigerung des Spektrums, da der zu untersuchende Dampf nicht mehr vom Helium mitgenommen wurde. Die Kontrolle ergab, daß die Entladung bei hinreichend langer vorheriger Zirkulation auch dann über Stunden „sauber“ blieb.

Die bisherigen Untersuchungen der CaCl-Banden wurden alle im Bogen oder in der Flamme durchgeführt. Dort herrschen die hier erforder-

lichen Reinheitsbedingungen nicht. Es ist daher verständlich, daß die neuen Banden bisher noch nicht gefunden worden sind. Überdies ist es möglich, daß die Temperaturverhältnisse in der Gasentladung für die Anregung der Banden günstiger sind als die hohen Temperaturen des Bogens. Bei eigenen Kontrolluntersuchungen im Bogen wurden die blaugrünen Banden ebenfalls nicht beobachtet.

### Meßergebnisse

Der größte Teil der ausgemessenen Kanten (Tab. 1) läßt sich in Kantenschemata von zwei Dublett-Systemen einordnen (Tab. 2, 3; Abb. 2\*). Von diesen beiden Systemen zeichnet sich das eine durch einfache, das andere durch doppelte, nämlich P- und Q-Kanten aus. An den intensivsten Banden ließ sich außerdem die von den Chlorisotopen Cl<sup>35</sup> und Cl<sup>37</sup> herrührende Isotopieaufspaltung der Kanten nachweisen. Auf Grund der Kantenformeln kann man annehmen, daß beide Systeme einen gemeinsamen unteren Zustand besitzen, nämlich den Term A, wie die weiter unten folgende Diskussion zeigen wird.

#### Kantenformeln:

Übergang F → A (einfache Kanten):

$$\nu = \left\{ \begin{matrix} 19582 \\ 19537 \end{matrix} \right\} + 432,5 \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - 0,8 \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,06 \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^3 - 372,5 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) + 1,2 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,05 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^3;$$

Übergang G → A (Doppelkanten):

$$\nu = \left\{ \begin{matrix} 20614 \\ 20549 \end{matrix} \right\} + 434,0 \left( \nu' + \frac{1}{2} \right) - 1,1 \left( \nu' + \frac{1}{2} \right)^2 - 372,0 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right) + 1,1 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^2 + 0,05 \left( \nu'' + \frac{1}{2} \right)^3.$$

### Diskussion

Wie Tab. 4 zeigt, ergibt die Bestimmung des Schwingungsquanten des Grundzustandes aus verschiedenen Bandensystemen sehr unterschiedliche Werte. Ihre Streuung ist größer als die Differenz zwischen den Schwingungsquanten der angeregten Terme A bzw. B und dem Grundzustand X. Der Grund für diese Streuung ist darin zu suchen, daß

\* Abb. 2 auf Tafel S. 832c.



Zuordnung			$\lambda_{\text{gem.}}$ [Å]	$(1/\lambda_0)_{\text{gem.}}^1$ [cm <sup>-1</sup> ]	$(1/\lambda_0)_{\text{ber.}}^2$ [cm <sup>-1</sup> ]	$I$	Isotopie- aufsp.		Bem. <sup>3</sup>
Überg.	$v'-v''$	Kante					gem.	ber.	
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	4—2	P	4624,1	21 620 ± 5	21 620	1	—	—	us
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	3—1	P	4636,0	21 564 ± 5	21 563	2	—	—	us
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	2—0	P	4649,5	21 502 ± 2	21 504	2	—	—	us
			4671,2	21 402 ± 2		2	—	—	s
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	3—2	P	4716,4	21 197 ± 2	21 195	1	—	—	us
			4729,0	21 140 ± 2			—	—	us <sup>4</sup>
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	2—1	P	4730,5	21 133 ± 2	21 135	6	—	—	us <sup>5</sup>
			4742,4	21 080 ± 2		8	—	—	us <sup>4</sup>
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—0	P	4743,9	21 074 ± 2	21 075	8	—	—	us
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—0	Cl <sup>37</sup>	4745,5	21 067 ± 2			7	6,5	us
G <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	1—0	P	4757,8	21 012 ± 2	21 012	6	8	6,5	us <sup>6</sup>
G <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	1—0	Cl <sup>37</sup>	4759,7	21 004 ± 2					us
			4767,9	20 968 ± 2		1	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	3—0		4784,3	20 896 ± 5	20 898	0	—	—	us
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—0	{ Q	4842,3	20 645 ± 1	20 645		—	—	s
		{ P	4842,8	20 643 ± 1	20 643	10	—	—	s
			4850,0	20 613 ± 2		1	—	—	s
G <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	0—0	{ Q	4857,8	20 580 ± 1	20 580		—	—	s
		{ P	4858,2	20 578 ± 1	20 578	6	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	3—1		4870,5	20 526 ± 5	20 528	0	—	—	us
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	2—0		4883,4	20 472 ± 3	20 472	2	—	—	s
F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	2—0		4894,3	20 426 ± 5	20 427	0	—	—	us
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—2	{ Q	4914,0	20 342 ± 3	20 343		7	4,5	us
		{ P	4916,1	20 336 ± 3	20 339	6	—	4,5	us
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—1	{ Q	4930,5	20 276 ± 2	20 276		7	5,5	us
		{ P	4931,5	20 272 ± 2	20 274	8	—	5,5	us
G <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	0—1	{ Q	4946,2	20 212 ± 2	20 211		7	6	us
		{ P	4947,0	20 209 ± 2	20 209	4	—	6	us
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	2—1		4972,8	20 104 ± 1	20 102	4	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—0	{ Cl <sup>35</sup>	4987,6	20 044 ± 1	20 043		5	6	s
		{ Cl <sup>37</sup>	4989,1	20 038 ± 3		6	—	—	s
F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	1—0	{ Cl <sup>35</sup>	4999,3	19 997 ± 1	19 998		5	6	s
		{ Cl <sup>37</sup>	5000,8	19 993 ± 3		4	—	—	s
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—3	P	5005,4	19 973 ± 3	19 975	2	—	—	sus
G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—2	{ Cl <sup>36</sup>	5019,7	19 916 ± 5			12	11	sus
		{ P	5022,8	19 904 ± 5	19 907	2	—	—	sus
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—0		5097,6	19 612 ± 1	19 612	8	—	—	s
F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	0—0		5109,2	19 567 ± 1	19 567	6	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	2—3		5160,5	19 373 ± 1	19 371	4	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—2		5178,3	19 306 ± 1	19 306	6	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—1		5295,6	19 242 ± 1	19 242	4	—	—	s
F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	0—1		5207,7	19 197 ± 1	19 197	2	—	—	s
MgH, P-Kante			5210,8	19 186 ± 1	19 185	2	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—3		5278,6	18 940 ± 1	18 942	4	—	—	s
F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	1—3		5290,6	18 896 ± 5	18 897	1	—	—	us
F <sub>2</sub> —B	0—0		5295,1	18 880 ± 2	18 882 <sup>8</sup>		—	—	s } <sup>9</sup>
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—2		5296,7	18 874 ± 2	18 875	6	—	11	s }
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—0		5301,3	18 858 ± 2	18 857 <sup>8</sup>		—	—	s }
			5303,6	18 850 ± 2		2	—	—	s
F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	0—2		5309,4	18 829 ± 2	18 830	1	—	—	s
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	2—5		5359	18 655 ± 1	19 655	0	—	—	us
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—4		5380,4	18 581 ± 5	19 581	2	—	—	sus
F <sub>1</sub> —B	1—2		5388	18 555 ± 5	18 560 <sup>8</sup>	1	—	—	us
F <sub>2</sub> —B	0—1			18 517 ± 5	18 517 <sup>8</sup>		—	—	us }
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	0—3		5400	18 513 ± 5	18 511	2	—	—	us }
F <sub>1</sub> —B	0—1		5406	18 493 ± 5	18 492 <sup>8</sup>	0	—	—	us
			5467	18 286 ± 5		0	—	—	us
			5471	18 268 ± 5		0	—	—	us
F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	1—5		5485	18 226 ± 5	18 222	1	—	—	us
			5498	18 183 ± 5		1	—	—	us
			5517	18 121 ± 5		0	—	—	us

<sup>1</sup> Zur Umrechnung zwischen Wellenlänge und Wellenzahl wurde die Tabelle von Kayser<sup>7</sup> benutzt.

<sup>2</sup> Aus der Kantenformel berechnet.

<sup>3</sup> Abkürzungen: s = scharf, us = unscharf, sus = sehr unscharf.

<sup>4</sup> Der Abstand zur Hauptkante ist größer, als der P-Q-Aufspaltung entspricht. Die Deutung als Isotopieeffekt ist aus Intensitätsgründen nicht möglich, muß also offen bleiben. Die Q-Kante, die zwischen beiden liegen müßte, scheint jedoch auch vorhanden zu sein.

<sup>5</sup> Sehr schwache Andeutung der Ca<sup>40</sup>Cl<sup>37</sup>-Kante.

<sup>6</sup> P-Q-Aufspaltung erkennbar, aber sehr diffus.

<sup>7</sup> P-Q- und Isotopieaufspaltung überlagern sich. Wahrscheinlich ist

dies der Grund dafür, daß sich der Isotopieeffekt hier nicht nachweisen läßt.

<sup>8</sup> Aus den Konstanten der Tab. 5 berechnet.

<sup>9</sup> Die Aufspaltung der Kante ist sehr deutlich, eine Deutung als Isotopieeffekt ist jedoch nicht möglich, weil die gemessene Aufspaltung zu klein ist. Auch die verhältnismäßig starke Intensität der Bande bestätigt die Ansicht, daß sich zwei Banden überlagern.

<sup>10</sup> Da bei direkter Betrachtung der Originalplatte eine deutliche Verdoppelung der Kante erkennbar ist, überlagern sich hier zwei Banden. Im Mikroskop des zur Ausmessung benutzten Komparators ließ sich die Aufspaltung jedoch nicht ausmessen.

Tab. 1. Gemessene Kanten und ihre Zuordnung, nach Wellenlänge geordnet.



$v' \backslash v''$		0	$\Delta G$	1	$\Delta G$	2	$\Delta G$	3	$\Delta G$	4	$\Delta G$	5
1	$\begin{smallmatrix} P_2 \\ P_1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 567 \\ 19\ 612 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 370 \\ 370 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 197 \\ 19\ 242 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 368 \\ 368 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18\ 829 \\ 18\ 874 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 363 \\ 364 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18\ 513 \\ \end{smallmatrix}$				
$\Delta G$		$\begin{smallmatrix} 430 \\ 432 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 432 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 432 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 430 \\ 427 \end{smallmatrix}$				
2	$\begin{smallmatrix} P_2 \\ P_1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 997 \\ 20\ 044 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 370 \\ 370 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 367 \\ 368 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 306 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 366 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18\ 869 \\ 18\ 940 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 359 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18\ 581 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 355 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18\ 226 \\ \end{smallmatrix}$
$\Delta G$		$\begin{smallmatrix} 429 \\ 428 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 430 \\ \end{smallmatrix}$				$\begin{smallmatrix} 433 \\ \end{smallmatrix}$				$\begin{smallmatrix} 429 \\ \end{smallmatrix}$
3	$\begin{smallmatrix} P_2 \\ P_1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 426 \\ 20\ 472 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 368 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 104 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 367 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 364 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 373 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 361 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} * \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 357 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 18\ 655 \\ \end{smallmatrix}$
$\Delta G$		$\begin{smallmatrix} 424 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 422 \\ \end{smallmatrix}$								
4	$\begin{smallmatrix} P_2 \\ P_1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 896 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 370 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 526 \\ \end{smallmatrix}$								

Tab. 2. Kantenschema des Systems F  $\rightarrow$  A.

$v' \backslash v''$		0	$\Delta G$	1	$\Delta G$	2	$\Delta G$	3
0	$\begin{smallmatrix} P_2 \\ Q_2 \\ P_1 \\ Q_1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 578 \\ 20\ 580 \\ 20\ 643 \\ 20\ 645 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 369 \\ 368 \\ 371 \\ 367 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 209 \\ 20\ 212 \\ 20\ 272 \\ 20\ 276 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 368 \\ 365 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 904 \\ \end{smallmatrix}$		
$\Delta G$		$\begin{smallmatrix} 434 \\ 431 \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 432 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 432 \\ \end{smallmatrix}$		
1	$\begin{smallmatrix} P_2 \\ P_1 \\ Q_1 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 21\ 012 \\ 20\ 140 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 370 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 368 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 20\ 336 \\ 20\ 342 \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 363 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 19\ 973 \\ \end{smallmatrix}$
$\Delta G$		$\begin{smallmatrix} 428 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 429 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 431 \\ \end{smallmatrix}$		
2	$\begin{smallmatrix} P_1 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 21\ 502 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 369 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 21\ 133 \\ \end{smallmatrix}$				
$\Delta G$				$\begin{smallmatrix} 431 \\ \end{smallmatrix}$		$\begin{smallmatrix} 430 \\ \end{smallmatrix}$		
3	$\begin{smallmatrix} P_1 \\ \end{smallmatrix}$			$\begin{smallmatrix} 21\ 564 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 367 \\ \end{smallmatrix}$	$\begin{smallmatrix} 21\ 197 \\ \end{smallmatrix}$		
$\Delta G$						$\begin{smallmatrix} (423) \\ \end{smallmatrix}$		
4	$\begin{smallmatrix} P_1 \\ \end{smallmatrix}$					$\begin{smallmatrix} (21\ 620) \\ \end{smallmatrix}$		

Tab. 3. Kantenschema des Systems G  $\rightarrow$  A.

sämtliche Werte aus Kanten- anstatt aus Nulllinienmessungen bestimmt werden. Der hieraus resultierende Fehler macht sich besonders bemerkbar, wenn die Aufspaltung zwischen P- und Q-Kante groß ist, z. B. beim Übergang A—X, oder, wenn das Bandensystem gar keine Q-Kanten besitzt und — durch Vergleich mit den anderen Bandensystemen — zu vermuten ist, daß der Abstand zwischen Nulllinie und Kante groß ist, z. B. beim Übergang B—X (vgl. auch Herzberg<sup>9</sup>). Für die Bestimmung des Schwingungsquanten des Grund-

\* Bande ist wegen Atomlinien nicht zu beobachten.

zustandes sollten diese Bandensysteme gar nicht herangezogen werden.

Im folgenden soll im Anschluß an die Tabellenwerke von Herzberg<sup>9</sup> und Rosen<sup>10</sup> der Wert von Harrington<sup>8</sup>

$$\omega_e(\text{X}) = 369,8 \text{ cm}^{-1}$$

als der vermutlich genaueste zugrunde gelegt werden.

Ersetzt man nun in den Kantenformeln eines Bandensystems die Schwingungskonstanten des Grundzustandes durch anderweitig besser be-



Übergang	$\omega_e'' = \omega_e(X)$ [cm <sup>-1</sup> ]	[cm <sup>-1</sup> ]	$\omega_e' - \omega_e''$ [cm <sup>-1</sup> ]	Lit.
A $^2H \rightleftharpoons X \ ^2\Sigma$	364,5 KQ	$\omega_e' = \omega_e(A)$ 367,1	+ 2,6	6
	352,6 KP	355,3	+ 2,7	6
	361,9 KQ	364,9	+ 3,0	7
B $^2\Sigma \rightleftharpoons X \ ^2\Sigma$	364,0 KP	$\omega_e' = \omega_e(B)$ 361,0	— 3,0	6
	366,0 KP	363,1	— 2,9	7
C $^2H \rightleftharpoons X \ ^2\Sigma$	368,3 KQ	$\omega_e' = \omega_e(C)$ 336,0		6
D $^2\Sigma \rightleftharpoons X \ ^2\Sigma$ E $^2\Sigma \leftarrow X \ ^2\Sigma$	369,8	$\omega_e' = \omega_e(D)$ { 423,4 413,3		8 8

Tab. 4. Schwingungskonstanten der bisher bekannten CaCl-Bandensysteme.

stimmte Werte, so müssen auch die Konstanten des oberen Niveaus in entsprechender Weise korrigiert werden. Das gilt im vorliegenden Falle vor allem für die Terme A und B. In den erwähnten Tabellenwerken von Herzberg und Rosen ist dies dagegen nicht berücksichtigt worden. Dort sind für die Schwingungskonstanten der Terme A und B die in Tab. 4 angegebenen Werte von Parker<sup>6</sup> und Asundi<sup>7</sup> übernommen worden.

Die beiden Bandensysteme A—X und B—X haben nur wenige, aber lange Bandengruppen. Daher sind die Differenzen der Schwingungsquanten zwischen oberem und unterem Niveau recht genau bestimmt. Diese Differenzen, die man den zitierten Arbeiten entnehmen kann (Tab. 4, Sp. 7), ermöglichen in Verbindung mit dem oben angeführten Wert des Grundschwingungsquanten  $\omega_e(X)$  eine bequeme Neuberechnung von  $\omega_e(A)$  und  $\omega_e(B)$ . Man erhält:

$$\omega_e(A) = \omega_e(X) + \Delta\omega_{(A,X)} \\ = 369,8 + 2,8 = 372,6 \text{ cm}^{-1},$$

$$\omega_e(B) = \omega_e(X) + \Delta\omega_{(B,X)} \\ = 369,8 - 3,0 = 366,8 \text{ cm}^{-1}$$

mit  $\Delta\omega_{(A,X)} = \omega_e' - \omega_e''$  aus dem Übergang A—X,  $\Delta\omega_{(B,X)} = \omega_e' - \omega_e''$  aus dem Übergang B—X.

Daß die Relation  $\omega_e(B) < \omega_e(X) < \omega_e(A)$  richtig ist, erkennt man schon daraus, daß die Kanten der Bandengruppen im roten System (A—X) nach größeren Frequenzen, im orangenen System (B—X) — trotz Violett-Abschattierung — nach kleineren Frequenzen laufen. Dieses Verhalten ist mehrfach in der Literatur beschrieben und auch von uns beobachtet worden.

Zustand	$T_e$ (cm <sup>-1</sup> )	$\omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$x_e \omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	$y_e \omega_e$ [cm <sup>-1</sup> ]	Überg.	$\nu_{00}$ [cm <sup>-1</sup> ]	$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4x_e \omega_e}$ [eV]	Bem.
1	2	3	4	5	6	7	8	9
G <sub>2</sub> $^2\Delta_{5/2}$	36 710	434 KQ	1,1	{ — 0,06	G <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	20 643 V	5,28	4 K <sup>1</sup>
G <sub>1</sub> $^2\Delta_{3/2}$	36 705				G <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	20 578 V		
F <sub>2</sub> $^2H_{3/2}$	35 700	432,5	0,8	{ — 0,06	F <sub>1</sub> —A <sub>1</sub>	19 612 V	7,22	1
F <sub>1</sub> $^2H_{1/2}$	35 675				F <sub>2</sub> —A <sub>2</sub>	19 567 V		
					F <sub>2</sub> —B	18 880 V		4 K ? <sup>1</sup>
					F <sub>1</sub> —B	18 858 V		
E $^2\Sigma$	34 266,4	413,3	1,68	{ — 0,05 <sup>1</sup>	E—X	34 288,1 V	3,11	3
D $^2\Sigma$	31 107,8	423,4	1,61		D—X	31 134,5 V	4,67	3
C <sub>2</sub> $^2H_{3/2}$	26 574,7	336,0 KQ	1,4		C <sub>2</sub> —X	26 558,8 R	2,48	4 K <sup>3</sup>
C <sub>1</sub> $^2H_{1/2}$	26 498,9				C <sub>1</sub> —X	26 483,0 R		
B $^2\Sigma$	16 850,6	366,3 <sup>2</sup>	1,2		B—X	16 849,1 V	3,45	3
A <sub>2</sub> $^2H_{3/2}$	16 162,8	372,3 KQ <sup>1</sup>	1,2 <sup>1</sup>		A <sub>2</sub> —X	16 164,3 V	3,87	4 K <sup>3</sup>
A <sub>1</sub> $^2H_{1/2}$	16 093,3	372,6 <sup>2</sup>			A <sub>1</sub> —X	16 094,8 V		
X $^2\Sigma$	0	369,3	1,4				2,99 <sup>4</sup>	3

<sup>1</sup> Eigene Messungen.<sup>2</sup> Unter Zugrundelegung von  $\omega_e(X) = 369,3$  und den aus der Literatur bekannten Differenzen der Schwingungsquanten gemäß Text bestimmte Werte.<sup>3</sup> Angaben nach Herzberg<sup>1</sup>.<sup>4</sup> Hellwege<sup>11</sup> erhält aus Prädiss. im System B—X:  $D_0'' \pm 273$  eV.

Tab. 5. Elektronenenergien und Schwingungskonstanten aller jetzt bekannten CaCl-Terme.

<sup>6</sup> A. E. Parker, Phys. Rev. **47**, 349 [1935].<sup>7</sup> R. K. Asundi, Proc. Ind. Acad. **1**, 830 [1935].<sup>8</sup> R. E. Harrington, Diss. University of California, 1942. Vgl. l. c.<sup>9,10</sup>.<sup>9</sup> G. Herzberg, Spectra of diatomic molecules, 2. ed. New York 1950, S. 514, Fußnote.<sup>10</sup> Tables des constantes et données numeriques. Bd. 4. Constantes sélectionnées; Données spectroscopiques concernant les molécules diatomiques. Rédaction générale: B. Rosen; Paris 1951.<sup>11</sup> K. H. Hellwege, Z. Phys. **100**, 644 [1936].



Der so erhaltene Wert  $\omega_e(A)$  stimmt mit dem gemeinsamen unteren Niveau der oben diskutierten Bandensysteme so gut überein, daß man beide Terme versuchsweise als identisch betrachten darf. Unter dieser Voraussetzung lassen sich die neuen Banden als Übergänge von zwei höheren, bisher unbekannten Niveaus F und G nach diesem Term A deuten. Die Elektronenenergien dieser neuen Terme sind in Tab. 5 angegeben.

Da der Zustand  $B^2\Sigma$  nur wenig höher als der Term  $A^2H$  liegt, müßten dann auch Übergänge zwischen F oder G und B zu beobachten sein. Tatsächlich lassen sich auch einige Kanten des zum Übergang  $F \rightarrow B$  gehörigen Bandensystems nachweisen (Abb. 2, Tab. 1), während der Übergang  $G \rightarrow B$  nicht zu beobachten ist.

Damit kann die Ansicht, daß die neuen Banden den Übergängen  $F \rightarrow A$ ,  $F \rightarrow B$  und  $G \rightarrow A$  zuzuordnen sind, als bewiesen gelten.

Schließlich kann man aus der Feinstruktur der Banden noch auf die Quantenzahl  $A$  schließen, denn intensive Q-Zweige, die eine deutliche P-Q-Aufspaltung zur Folge haben, treten nur dann auf, wenn sich  $A$  um  $\pm 1$  ändert.

Da das Bandensystem  $F-A$  einfache Kanten hat, kommt für F nur ein  $H$ -Term in Frage. G muß ein  $A$ -Term sein, da der Übergang  $G \rightarrow B$  nicht zu beobachten ist und die Kanten des Bandensystems  $G \rightarrow A$  eine deutliche P-Q-Aufspaltung zeigen. Diese Ansicht wird durch Intensitätsbetrachtungen noch gestützt, denn die beobachteten Q-Quanten sind nicht so intensiv, wie es für einen  $\Sigma-H$ -Übergang zu erwarten wäre.  $A-H$ -Übergänge haben etwas schwächere Q-Zweige.

## Absorption

Obleich die Einordnung der neu gefundenen Banden in das Termschema des  $\text{CaCl}$  nach oben Gesagtem als völlig gesichert gelten kann, wurden außerdem Untersuchungen in Absorption, zunächst bei einem Helium-Druck von etwa  $\frac{1}{2}$  Atm. und dann bei Heliumdrucken von einigen mm Hg, wie unten beschrieben, durchgeführt. Als Absorptionsrohr diente stets das Entladungsrohr. Lichtquelle war der positive Krater einer bei 10 A selbstregulierend brennenden Kohlebogenlampe.

Im blaugrünen Spektralgebiet wurde nach keiner der beiden Methoden eine Absorption beobachtet (vgl. auch Walters und Barrat<sup>4</sup>).

Die Untersuchung der Absorption bei Heliumdrucken von einigen Torr hat den Vorteil, daß man die Entladung jederzeit einschalten und dadurch kontrollieren kann, ob die gesuchten Banden in Emission auftreten. Bei solchen Drucken ist es zweckmäßig, zur Verstärkung der Absorption währenddessen eine Entladung brennen zu lassen, weil dabei genügend viele zweiatomige Moleküle durch Dissoziation entstehen. Selbst wenn dem  $\text{CaCl}_2$  kein Ca-Metall beigemischt war, waren die bekannten Banden jetzt stark entwickelt.

Nach einer persönlichen Mitteilung ist dieser Effekt bereits von R. Ritschl 1927 bei Untersuchungen der Kupferchloridbanden beobachtet worden.

Die vorstehende Arbeit entstand im I. Physikalischen Institut der Humboldt-Universität Berlin. Dem Direktor des Institutes, Herrn Prof. Dr. R. Ritschl, möchte ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das Interesse, das er dem Fortgang der Arbeit stets entgegengebracht hat, herzlich danken.