

# Zeitschrift für Physik

Herausgegeben von der  
**Deutschen Physikalischen Gesellschaft**  
als Ergänzung zu ihren „Verhandlungen“

3. Band, 5. Heft

1920

## Die ultraroten Rotationsspektren der Halogenwasserstoffe.

Von A. Kratzer.

Mit zwei Abbildungen. (Eingegangen am 14. Oktober 1920.)

Nach dem Vorgange von Bjerrum<sup>1)</sup> werden die ultraroten Bandenspektren als eine Überlagerung der Molekülrotation auf die Frequenz der gegeneinander schwingenden Kerne gedeutet. Herr Heurlinger<sup>2)</sup> hat unter der Annahme, daß die Kernschwingung der Molekel als eine harmonische behandelt werden darf, die nach der Bohrschen Theorie zu erwartenden Frequenzen abgeleitet. Dabei findet er als Hauptresultat die Folge äquidistanter (oder annähernd äquidistanter) Linien, die Bjerrum auf ganz anderem Wege gefunden hatte, wieder. Des Genaueren findet Heurlinger, daß die Kernschwingungsfrequenz, der sich die Rotationsfrequenzen überlagern, nicht konstant ist, sondern sich mit dem Quadrat der Rotationsquantenzahl  $m$  zu größeren Werten der Frequenz verschiebt. Zu den gleichen Ergebnissen kam der Verfasser in seiner Münchener Dissertation, wo er die Theorie an den Messungen von Frh. v. Bahr bei HCl prüfte. Dabei zeigte sich die überraschende Tatsache, daß diese Kernschwingungsfrequenz entgegen der theoretischen Forderung sich mit  $m$  nach kleineren Frequenzen verschiebt, wobei die Abnahme wieder mit  $m^2$  proportional war. Dieses Resultat wurde inzwischen durch neue, wesentlich genauere Messungen von E. S. Imes<sup>3)</sup> bestätigt. Der Zweck der vorliegenden Arbeit ist, diese Erscheinung theoretisch aus der Tatsache, daß das Molekül bei den in Betracht kommenden Amplituden nicht mehr als harmonischer, sondern als anharmonischer Oszillator zu betrachten ist, zu verstehen<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Nernst-Festschrift, Halle 1912, S. 90.

<sup>2)</sup> ZS. f. Phys. 1, 82, 1920.

<sup>3)</sup> Astrophys. Journ. 50, 251, 1919.

<sup>4)</sup> Eine Arbeit von Kemble (Phys. Rev. 15, 95, 1920), die dem Verfasser erst nach Fertigstellung dieser Arbeit bekannt wurde, benutzt den gleichen Gedanken, macht aber von der Bohrschen Theorie nur teilweise Gebrauch.

Ferner hatten die Messungen von Imes das Ergebnis, daß bei allen von ihm beobachteten Banden (vgl. Fig. 2) die der Kernschwingung entsprechende mittlere Linie fehlt. Dieser Umstand scheint uns zu interessanten Schlußfolgerungen hinsichtlich des Rotationszustandes der Moleküle zu führen und soll daher gleichzeitig mit einer damit in unmittelbarem Zusammenhang stehenden Frage zunächst erörtert werden.

§ 1. Die von einem rotierenden Oszillator ausgestrahlten Frequenzen nach dem Bohrschen Analogieprinzip. Bei allen zweiatomigen Gasen, die ultrarote Spektren haben, handelt es sich um polare Verbindungen. Bei der Annahme klassischer Ausstrahlung gewinnen wir das emittierte Spektrum, indem wir die zeitliche Änderung des Dipolmomentes betrachten. Da die Ladungen unverändert bleiben, genügt es, hierbei die Koordinaten einer der beiden Kernladungen zu kennen. Hierfür findet man, falls die mechanische Bewegung in einer anharmonischen Kernschwingung mit der Grundfrequenz  $\nu_0$  und in einer Rotation um die  $z$ -Achse mit der Winkelgeschwindigkeit  $\omega$  besteht:

$$\left. \begin{aligned} x + iy &= \frac{1}{2} \sum_{n=0}^{\infty} C_n (e^{i(n \cdot 2\pi\nu_0 + \omega)t} + e^{-i(n \cdot 2\pi\nu_0 - \omega)t}) \\ z &= 0. \end{aligned} \right\} \quad (1)$$

Bei einer rein harmonischen Schwingung würde die Summe nur aus den ersten beiden Gliedern ( $n = 0, 1$ ) bestehen. Nach dem Analogieprinzip<sup>1)</sup> lesen wir hieraus ab: Die Rotationsquantenzahl  $m$  ändert sich nur um den Betrag  $\pm 1$ , die Oszillationsquantenzahl kann sich um beliebige Werte 0, 1, 2, 3, ... ändern. Bemerkenswert ist, daß eine Änderung der Oszillationsquantenzahl ohne gleichzeitige Änderung der Rotationsquantenzahl nicht zu erwarten ist, sobald überhaupt Rotation vorliegt, während umgekehrt eine alleinige Änderung der Rotationsquantenzahl möglich ist. Dieser letztere Sonderfall führt auf die langwelligen Rotationsbanden, auf die wir wegen des Fehlens genauer Messungen nicht eingehen wollen<sup>2)</sup>. Der allgemeine Fall, wo beide Quantenzahlen sich ändern, und die daraus sich ergebenden Serien sollen im folgenden näher untersucht werden. Wegen der Mitwirkung der Kernschwingung nennen wir diese Serien Rotations-schwingungsbanden.

<sup>1)</sup> Vgl. etwa: Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien. 2. Aufl., Zusatz 16. Braunschweig 1921.

<sup>2)</sup> Vgl. auch Heurlinger, l. c.

Quantentheoretisch stellen sich nun in einfachster Annäherung die Verhältnisse folgendermaßen dar: Die gequantelte Rotationsenergie eines Moleküls vom Trägheitsmoment  $J$  ist bekanntlich:

$$W = \frac{h^2}{8\pi^2 J} m^2,$$

die Oszillationstheorie  $n h \nu_0$ . Bei den Quantenübergängen  $n = n'$  in  $n = n''$  und  $m \gtrsim m - 1$  folgt daraus die Serie äquidistanter Linien:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{m, m-1}^{n', n''} &= \nu_0 (n' - n'') + \frac{h}{8\pi^2 J} (m^2 - [m - 1]^2) \\ &= (n' - n'') \nu_0 + \frac{2m - 1}{2} \cdot \frac{h}{4\pi^2 J} \end{aligned} \right\} \quad (2a)$$

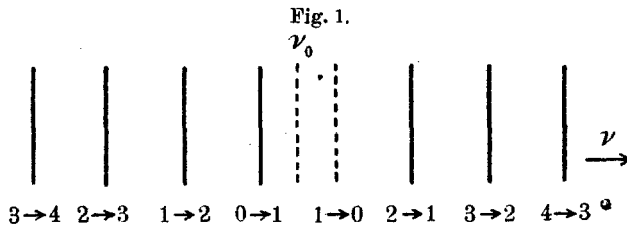
bzw.:

$$\nu_{m-1, m}^{n', n''} = (n' - n'') \nu_0 - \frac{2m - 1}{2} \frac{h}{4\pi^2 J} \quad (2b)$$

mit dem Linienabstand

$$\Delta \nu = \frac{h}{4\pi^2 J}. \quad (3)$$

In unserer Schreibweise bringen wir durch die oberen Indices die Oszillationsquantenzahlen vom Anfangs- und Endzustand, durch



die unteren Indices die Rotationsquantenzahlen zum Ausdruck. Im Falle fehlender Rotation ergäbe sich außer der angeschriebenen Serie die Linie

$$\nu_{0,0}^{n', n''} = (n' - n'') \nu_0,$$

um die sich die Linien unserer Serie symmetrisch in den Abständen

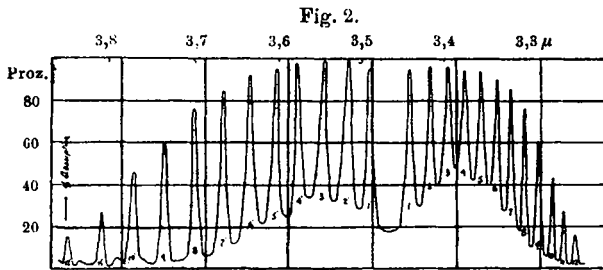
$$\pm \frac{\Delta \nu}{2}, \quad + \frac{3\Delta \nu}{2}, \quad + \frac{5\Delta \nu}{2}, \dots$$

anordnen.

Wir erwarten also das in der Fig. 1 aufgezeichnete Bild. (Dem Umstand, daß dort zwei Linien gestrichelt sind, wolle man vorläufig keine Bedeutung beilegen.) Vergleichen wir hiermit die Fig. 2, die die Beobachtungen von E. S. Imes darstellt, so fällt zunächst ins Auge, daß der  $\nu_0$ -Linie nach dem experimentellen Befunde jedenfalls keine meßbare Intensität zukommt. Aus dieser Tatsache müssen wir

schließen, daß ein rotationsloser Zustand in der Molekel nicht mit merklicher Häufigkeit vorkommt. Dieses Ergebnis wird dadurch bestätigt, daß Herr F. Reiche von der Theorie der spezifischen Wärmen aus ebenfalls den rotationslosen Zustand ausschließen zu müssen glaubt<sup>1)</sup>.

Wenn wir aber den rotationslosen Zustand ( $m = 0$ ) ausschließen, so müßten wir scheinbar auch die Übergänge  $0 \rightarrow 1$  der Rotations-



quantenzahl verbieten. Dies würde verlangen, daß in der Fig. 1 auch die zwei mit  $0 \rightarrow 1$  und  $1 \rightarrow 0$  bezeichneten Linien ausfallen. Demgegenüber zeigt Fig. 2 ganz zweifelsfrei, daß nur eine der beiden Linien verschwindet. Um zu einem Verständnis dieser Tatsache zu gelangen, möchten wir annehmen, daß der rotationslose Zustand keineswegs ein unmöglicher Zustand ist. Die Theorie der spezifischen Wärmen und das Ausfallen der Nulllinie sagen lediglich aus, daß die Wahrscheinlichkeit für das Vorhandensein des rotationslosen Nullzustandes verschwindend klein ist. Über die Möglichkeit des Eintretens des Nullzustandes wird hierdurch nichts behauptet. Dieser unwahrscheinliche Zustand kann vielmehr durch äußere Einflüsse hergestellt werden, besteht aber dann nur sehr kurze Zeit (kleine Verweilzeit) und geht bei jeder Störung in einen wahrscheinlicheren Zustand über. Unter dem Einfluß eines Strahlungsfeldes ist es also sehr wohl möglich, daß das Molekül unter Absorption in den Nullzustand übergeht. Dabei nehmen wir an, daß die Dauer des Endzustandes für das Zustandekommen der Absorptionslinien keine Bedeutung hat. Dagegen möchten wir, ohne bestimmte Annahmen über den Absorptionsvorgang zu machen, vermuten, daß auf das im Anfangszustand befindliche System die Strahlung eine endliche Zeit einwirken muß, wir verlangen also für die Anfangsbahn einer Absorptions-

<sup>1)</sup> Herr N. Bohr kommt aus statistischen Gesichtspunkten zum gleichen Ergebnis in einer nicht veröffentlichten Arbeit aus dem Jahre 1916, in die er dem Verfasser freundlichst Einsichtnahme gestattete.

linie eine endliche statistische Wahrscheinlichkeit. Da diese Voraussetzung für den Nullzustand nicht erfüllt ist, schließen wir, daß der Quantensprung  $0 \rightarrow 1$  nicht mit merklicher Häufigkeit vorkommt, während wir  $1 \rightarrow 0$  nach dem oben Gesagten zulassen.

Dem Einwande, daß durch Zulassung des Sprunges  $1 \rightarrow 0$  und Ausschluß von  $0 \rightarrow 1$  bei der Linienabsorption eine Anreicherung des rotationslosen Zustandes hervorgerufen werde, entgeht man durch die schon oben notwendig gewordene Annahme, daß nach verschwindend kleiner Verweilzeit der Nullzustand bei jeder Störung in einen anderen Zustand übergeht. Dies kann geschehen durch Wärmestöße oder durch einen Emissionsakt  $0 \rightarrow 1$ , für dessen Ausschluß kein Grund ersichtlich ist. Dagegen verbieten wir bei der Emission den Sprung  $1 \rightarrow 0$ , indem wir vermuten, daß das Molekül ohne Einfluß eines äußeren Zwanges, wie er bei der Absorption vorliegt, nicht mit merklicher Häufigkeit den instabilen Nullzustand erreichen wird, daß es vielmehr schon vor Erreichen des rotationslosen Zustandes gestört wird. Wir können kurz sagen, daß das Molekül nicht von selbst einem unwahrscheinlichen Endzustand zustrebt. Wir kommen also zu dem Schlusse, daß bei Absorption der Sprung  $0 \rightarrow 1$ , bei Emission der Sprung  $1 \rightarrow 0$  ausfällt. Wegen der Verschiedenheit des Vorzeichens bei der Bildung der Energiedifferenz nach der Bohrschen Frequenzbedingung und der Richtungsumkehr des Energieflusses bei Emission und Absorption gehören zu den beiden ausgeschlossenen Quantensprüngen die gleichen Frequenzen. Es fällt also im Emissions- und Absorptionspektrum die gleiche Linie aus. Wir bezeichnen im folgenden, auch wo es sich um Absorptionsbeobachtungen handelt, alle Frequenzen so, wie sie sich aus den Quantensprüngen bei Emission ergeben, und nehmen demnach auf Grund der vorausgegangenen Überlegungen an, daß in den Messungen von Ives (Fig. 2) die fehlende Linie mit  $\nu_{1,0}^{n',n''}$  zu bezeichnen ist. In der Fig. 1 ist den beiden gestrichelten Linien verschwindende Intensität zuzuteilen.

Wir sahen bis jetzt, daß die Oszillationsfrequenz der Kerne in den Banden selbst nicht auftritt, daß sie aber als Bandenmitte wesentlich ist. Von besonderem Interesse ist hierbei, daß, wie wir sahen (den Fall harmonischer Schwingungen natürlich ausgeschlossen), auch Quantensprünge um 2, 3 und mehr Einheiten zulässig sind. Herr G. Hettner<sup>1)</sup> hat vor kurzem eine Zusammenstellung solcher Oberschwingungen gegeben. Wir möchten hier noch eine dort nicht er-

<sup>1)</sup> ZS. f. Phys. 1, 345, 1920.

wähnte Gruppe beifügen, weil es sich hierbei anscheinend um den sonst nicht beobachteten Quantensprung von vier Einheiten handelt. Herr W. Burmeister<sup>1)</sup> mißt bei HCN folgende Doppelbanden (un aufgelöste Rotationsschwingungsbanden, hier durch die Wellenlängen ihrer Intensitätsmaxima bezeichnet, oder, falls auch diese nicht mehr getrennt sind, durch die Wellenlänge des zusammengeschmolzenen Intensitätsmaximums):  $\lambda_1 = [13,60; 14,33]$ ,  $\lambda_2 = [6,95; 7,22]$ ,  $\lambda_3 = 4,77$ ,  $\lambda_4 = 3,57 \mu$ . Nimmt man bei den ersten beiden als Schwingungsfrequenz die Mitte zwischen den beiden Maxima, also  $\lambda_1 = 13,97$ ,  $\lambda_2 = 7,08$ , so ergibt sich unter Hinzunahme der beiden letzten als Verhältnis der Frequenzen

$$1 : 1,97 : 2,93 : 3,91.$$

Im Sinne unserer quantentheoretischen Auffassung haben wir diese Frequenzen so zu deuten, daß sie den Oszillationsquantenübergängen  $1 \rightarrow 0$ ,  $2 \rightarrow 0$ ,  $3 \rightarrow 0$ ,  $4 \rightarrow 0$  entsprechen. Offenbar würde im rein harmonischen Falle [Gl. (2a), (2b)], wo jedoch die Oberschwingungen nach dem Bohrschen Korrespondenzprinzip nicht auftreten, das Verhältnis  $1:2:3:4$  zu erwarten sein. Wir werden im nächsten Paragraphen sehen, daß im anharmonischen Falle für dieses Verhältnis kommt [vgl. (13a)]:

$$(1-x):2(1-2x):3(1-3x):4(1-4x).$$

Wählt man für  $x = 7,4 \cdot 10^{-3}$ , so ergibt sich:

$$0,993 : 1,960 : 2,938 : 3,881 = 1 : 1,975 : 2,95 : 3,91,$$

also eine hinreichende Übereinstimmung mit den Beobachtungsdaten. Herr Burmeister glaubt, die zu  $\lambda_3$  und  $\lambda_4$  gehörenden Banden nicht dem Cyanwasserstoff zuschreiben zu sollen, weil sie zwar in möglichst reinem Cyanwasserstoff auftraten, in einem Gemisch von  $(CN)_2$ ,  $CO_2$  und HCN dagegen nicht auffindbar waren. Die gute zahlenmäßige Zuordnung als Oberschwingung scheint aber doch darauf schließen zu lassen, daß die vier Banden vom gleichen System ausgesandt werden. Daß in der Mischung die hochquantigen Linien, die eine sehr große Schwingungsamplitude voraussetzen, nicht vorkommen, würde dann darauf zurückzuführen sein, daß die Verunreinigung eine Störung der Schwingungen zur Folge hat, so daß große Amplituden sich nicht ausbilden können.

§ 2. Der anharmonische rotierende Oszillator. Um die strenge Theorie des anharmonischen Oszillators zu entwickeln, läge es nahe, in der Entwicklung der potentiellen Energie der Schwingung

<sup>1)</sup> W. Burmeister, Diss. Berlin 1913, S. 20.

aüßer dem in der Amplitude quadratischen Gliede sukzessive weitere Glieder zu berücksichtigen. Indes werden wir hier einen für die Rechnung bequemen und sachgemäüßeren Weg gehen. Die Schwingung der Kerne ist wesentlich bedingt durch die Kraft, mit der diese aufeinander wirken. Da wir nur Verschiebungen der Kerne längs ihrer Verbindungslinie betrachten, können wir diese Kraft als eine Funktion des Kernabstandes  $r$  auffassen und nach negativen Potenzen von  $r$  entwickelt denken. Die Gleichgewichtslage sei  $r = r_0$ . Für sehr große Werte von  $r$  muß das Kraftgesetz asymptotisch in das Coulombsche übergehen, die Ladungen des Dipols müssen sich dann nach dem Gesetz  $\mathfrak{K} = -\frac{e^2}{r^2}$  anziehen. Führen wir, um dimensions-

lose Größen zu bekommen, für  $\frac{r}{r_0}$  die Bezeichnung  $\varrho$  ein, so lautet das allgemeinste Kraftgesetz für ein Dipolmolekül:

$$\mathfrak{K} = -\frac{e^2}{r_0^2} \left( \frac{1}{\varrho^2} + \frac{\beta}{\varrho^3} + \frac{\gamma}{\varrho^4} + \dots \right) \quad (4)$$

und der Ausdruck für das Potential wird:

$$\Phi = -\frac{e^2}{r_0} \left( \frac{1}{\varrho} + \frac{\beta}{2\varrho^2} + \frac{\gamma}{3\varrho^3} + \dots \right). \quad (5)$$

Diesen Ausdruck können wir in der Umgebung von  $\varrho = 1$  ( $r = r_0$ ) umformen in:

$$\Phi = -\frac{e^2}{r_0} \cdot \kappa \left( \alpha + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + c_3 \xi^3 + c_4 \xi^4 + \dots \right), \quad (6)$$

wo wir

$$\varrho - 1 = \xi$$

gesetzt haben. Der Zweck dieser Umformung ist, in der Nähe von  $\varrho = 1$  einen möglichst großen Anteil des Betrages von  $\Phi$  in die Glieder bis zu  $1/\varrho^2$  hereinzunehmen, da wir diese im folgenden exakt behandeln können.

Die Bedeutung unserer Entwicklungskoeffizienten ergibt sich aus der Betrachtung des Wertes von  $\Phi$  und seiner Ableitungen an der Stelle  $\varrho = 1$ . Es ist:

$$\Phi_0 = \Phi_{\varrho=1} = -\frac{e^2}{r_0} \cdot \kappa \left( \alpha + \frac{1}{2} \right). \quad (7)$$

$\Phi_0$  ist die von Born, Fajans, Haber bestimmte Ionisierungsarbeit. Da wir im folgenden  $r_0$  aus den Spektren bestimmen werden, ist  $\kappa \left( \alpha + \frac{1}{2} \right)$  bestimmbar. Die Forderung, daß  $\varrho = 1$  eine Gleichgewichtslage sein soll, hat zur Folge, daß

$$\left( \frac{d\Phi}{d\varrho} \right)_{\varrho=1} = 0 \quad (8)$$

sein muß. Diese Bedingung ist durch unseren Ansatz erfüllt. Weiter kommt:

$$\left(\frac{d^2\Phi}{d\varrho^2}\right)_{\varrho=1} = \frac{e^2}{r_0} \kappa. \quad (9)$$

Nun wissen wir, daß im Falle unendlich kleiner Kernschwingungen für die Kernschwingungsfrequenz  $\nu_0$  gilt:

$$(2\pi\nu_0)^2 = \frac{1}{\mu} \left(\frac{d^2\Phi}{dr^2}\right)_{r=r_0} = \frac{1}{\mu r_0^2} \left(\frac{d^2\Phi}{d\varrho^2}\right)_{\varrho=1} = \frac{1}{\mu r_0^2} \cdot \frac{e^2}{r_0} \kappa, \quad (10)$$

wenn wir unter  $\mu$  die reduzierte Masse  $\left(\frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}\right)$  verstehen.  $\kappa$  steht also in unmittelbarer Beziehung zu dem Grenzwert der mechanischen Schwingungsfrequenz bei unendlich kleiner Amplitude. Die Werte von  $c_3, c_4 \dots$  sind für das in jedem besonderen Falle geltende Kraftgesetz maßgebend; wie man leicht sieht, ist bei harmonischer Bindung  $c_3 = -1$ .

Da  $-\frac{e^2}{r_0}$  die potentielle Energie bei Coulombscher Anziehung wäre, wollen wir für diese Größe die Abkürzung  $U_0$  in (6) einführen; es kommt dann hierfür:

$$\Phi = U_0 \cdot \kappa \left( \alpha + \frac{1}{\varrho} - \frac{1}{2\varrho^2} + c_3 \xi^3 + c_4 \xi^4 + \dots \right). \quad (11)$$

Mit diesem Ausdruck der potentiellen Energie wollen wir die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung des rotierenden Oszillators aufstellen. Bezeichnet man mit  $\varphi$  das Azimut der Rotation, so ist die kinetische Energie

$$T = \frac{\mu}{2} \dot{r}^2 + \frac{\mu}{2} r^2 \dot{\varphi}^2 = \frac{J_0}{2} (\dot{\varrho}^2 + \varrho^2 \dot{\varphi}^2)$$

$$J_0 = \mu r_0^2.$$

Die zu den Lagenkoordinaten  $\varrho$  und  $\varphi$  konjugierten Impulse werden:

$$p_\varrho = J_0 \dot{\varrho}, \quad p_\varphi = J_0 \varrho^2 \dot{\varphi}.$$

Mit diesen Werten in dem Ausdruck der kinetischen Energie wird die Hamilton-Jacobische Differentialgleichung:

$$\frac{1}{2J_0} p_\varrho^2 + \frac{p_\varphi^2}{\varrho^2 \cdot 2J_0} + \Phi = W.$$

Nun verlangen die Quantenbedingungen:

$$p_\varphi = \frac{mh}{2\pi} = p$$

$$nh = \oint p_\varrho d\varrho = \oint \sqrt{2J_0 W - 2J_0 \Phi - \frac{p^2}{\varrho^2}} d\varrho.$$



Mit dem Wert (11) für  $\Phi$  erhalten wir:

$$nh = \oint \sqrt{2J_0 W + J_0 U_0 x \left( 2\alpha + \frac{2}{\varrho} - \frac{1}{\varrho^2} \left[ 1 + \frac{m^2 h^2}{4\pi^2 J_0 U_0 K} \right] + 2c_3 \xi^3 + \dots \right)} d\varrho.$$

Führen wir zur Abkürzung:

$$\frac{h}{2\pi \sqrt{J_0 U_0 x}} = u \quad (12a)$$

ein und beachten, daß  $u$  eine kleine Größe ist, so erhalten wir durch näherungsweise Integration unter Vernachlässigung von Gliedern höherer Ordnung als  $u^4$  und schrittweise Annäherung (das Verfahren ist analog zu dem bei Sommerfeld, Atombau und Spektrallinien, Braunschweig 1919, Zusatz 10, durchgeführten) für die Energie  $W$ :

$$W_m^n = W_0^n - m^2 a_n h + \frac{h^2}{8\pi^2 J_0} (m^2 - m^4 u^2) + \dots \quad (12)$$

Dabei ist

$$\left. \begin{aligned} W_0^n &= nh\nu_0 \left[ 1 - \left( \frac{3}{2} + K \right) nu + Ln^2 u^2 \right] \\ a_n &= \frac{3}{2} nu \cdot \frac{h}{4\pi^2 J_0} (1 + 2c_3 + Mnu) \\ 2\pi\nu_0 &= \sqrt{\frac{U_0 x}{J_0}} \text{ in Übereinstimmung mit (10)} \end{aligned} \right\} \quad (13)$$

Zur Abkürzung ist

$$K = \frac{15}{2} c_3 + \frac{3}{2} c_4 + \frac{15}{4} c_5^2$$

gesetzt;  $L$  und  $M$  sind ebenfalls aus  $c_3, c_4, c_5$  gebildete Ausdrücke. Mit Vernachlässigung der höheren Glieder kommt aus (13) in erster Näherung

$$\frac{W_0^n}{h} = n\nu_0(1 - nx), \quad (13a)$$

wovon wir im Vorausgehenden bei der Deutung der Absorptionsbanden von HCN schon Gebrauch machten. Die Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung auf den Term (12) mit Berücksichtigung des im ersten Paragraphen Gesagten liefert die ultraroten Rotationsschwingungsbanden.

§ 3. Prüfung der Bandenformel an den Beobachtungen über die Halogenwasserstoffe. Genaue Messungen über Rotationsschwingungsbanden liegen außer bei Wasser nur bei den Halogenwasserstoffen HF, HCl, HBr vor. Die von E. S. Imes<sup>1)</sup> herrührenden Absorptionsbeobachtungen ermöglichen uns unsere Theorie weitgehend zu prüfen. Als Quantensprünge der Kernschwingung kommen für

<sup>1)</sup> Astrophys. Journ. 50, 251, 1919.

die Absorption nur in Frage die Übergänge von 0 nach  $n$ ; denn wegen des großen Wertes von  $\nu_0$  ist nach der Planck-Einsteinschen Formel für die Energie eines Oszillators bei gewöhnlicher Temperatur fast ausschließlich die Quantenzahl 0 vertreten. Wir wollen daher als mögliche Quantensprünge zunächst betrachten (für Emission geschrieben):

$$\begin{aligned} n = 1 &\rightarrow 0 & m &\rightleftharpoons m - 1 \\ n = 2 &\rightarrow 0 & m &\rightleftharpoons m - 1. \end{aligned}$$

Die Serie  $n = 2 \rightarrow 1$ ,  $m \rightleftharpoons m - 1$  muß in Emission ebenfalls vorhanden sein; ob sie gegebenenfalls in Absorption auftritt, soll am Schluß dieses Paragraphen erörtert werden.

Die Anwendung der Bohrschen Frequenzbedingung auf (12) liefert:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{m, m-1}^{n, 0} &= \frac{W_m^n}{h} - \frac{W_{m-1}^0}{h} \\ &= \frac{W_0^n}{h} - m^2 a_n + \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{h}{4\pi^2 J_0} - \frac{m^4 - (m-1)^4}{h} \frac{h}{4\pi^2 J_0} u^2 \end{aligned} \right\} (14a)$$

Der inverse Übergang der Rotationsquantenzahl gibt:

$$\left. \begin{aligned} \nu_{m-1, m}^{n, 0} &= \frac{W_0^n}{h} - (m-1)^2 a_n - \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{h}{4\pi^2 J_0} \\ &\quad + \frac{m^4 - (m-1)^4}{2} \frac{h}{4\pi^2 J_0} u^2 \end{aligned} \right\} (14b)$$

Der symmetrische Bau dieser Formeln ermöglicht uns, den Oszillations- und Rotationsanteil durch Summen- bzw. Differenzbildung getrennt zu bekommen.

a) Die Bandenmitte (Oszillationsfrequenz). Durch Addition der Gl. (14a) und (14b) kommt:

$$S_m = \nu_{m, m-1}^{n, 0} + \nu_{m-1, m}^{n, 0} = \frac{2 W_0^n}{h} - [m^2 + (m-1)^2] a_n. \quad (15)$$

Hiermit sind wir zu einer an der Erfahrung prüfbar Formel gelangt, da  $W_0^n$  und  $a_n$  numerisch noch zu bestimmende Konstante darstellen,  $m$  alle ganzzahligen Werte durchläuft und die  $S_m$  aus den Beobachtungen von Imes entnommen werden können. Wie in den Tabellen 1, 2, 3, 4 gezeigt wird, trifft die verlangte Abhängigkeit von  $m$  gut zu und es lassen sich also die Konstanten  $a_n$  und  $W_0^n$  nach der Methode der kleinsten Quadrate berechnen. Für die Zuordnung der Linien zu den einzelnen Quantenzahlen war die Überlegung des § 1 maßgebend, daß die Linie  $\nu_{1,0}^{n, n'}$  ausfällt. Mit den aus der Ausgleichsrechnung gefundenen Zahlen ist nach (15) die sechste Spalte berechnet. Die letzte Spalte gibt den Unterschied zwischen Rechnung und Beobachtung. Man sieht, daß dieser überall sehr klein ist, nur Tabelle 2 zeigt größere Abweichungen. Da auch in der Darstellung von Imes ein

Tabelle 1. HCl:  $\lambda = 3,46 \mu$ .

$m$	$\nu_{m, m-1}^{1,0}$	$\nu_{m-1, m}^{1,0}$	$S_{\text{beob.}}$	$W_0^1/h - m^2 a_1$	$S_{\text{ger.}}$	$\Delta S$
1	—	2866,17	—	2876,46	5753,22	—
2	2907,77	2844,42	5752,19	2875,57	5752,03	- 0,16
3	2928,01	2821,94	5749,95	2874,08	5749,65	- 0,30
4	2946,36	2799,45	5745,81	2872,00	5746,08	+ 0,27
5	2964,98	2776,41	5741,39	2869,32	5741,32	- 0,07
6	2982,36	2752,56	5734,92	2866,05	5735,37	+ 0,45
7	2999,98	2728,89	5728,87	2862,18	5728,23	- 0,65
8	3016,28	2703,59	5719,87	2857,72	5719,90	+ 0,03
9	3031,20	2678,56	5709,76	2852,66	5710,36	+ 0,62
10	3047,09	2652,65	5699,74	2847,01	5699,67	- 0,07
11	3061,56	2626,50	5688,06	2840,76	5687,77	- 0,29
12	3074,83	2599,88	5674,71	2833,92	5674,68	- 0,03
13	3087,68	—	—	2826,48	5660,40	—

$$W_0^1/h = 2876,76 \pm 0,09,$$

$$a_1 = 0,2975 \pm 0,0014.$$

Mittlerer Fehler der Beobachtungen:  $\pm 0,27$ .

Tabelle 2. HCl:  $\lambda = 1,76 \mu$ .

$m$	$\nu_{m, m-1}^{2,0}$	$\nu_{m-1, m}^{2,0}$	$S_{\text{beob.}}$	$W_0^2/h - m^2 a_2$	$S_{\text{ger.}}$	$\Delta S$
1	—	5646,37	—	5656,22	11 313,02	—
2	5688,40	5623,20	11 311,60	5654,47	11 310,69	- 0,91
3	5705,98	5600,04	11 306,02	5651,55	11 306,02	$\pm 0,00$
4	5722,56	5576,34	11 298,90	5647,46	11 299,01	+ 0,11
5	5738,11	5550,54	11 288,65	5642,21	11 289,67	+ 1,02
6	5752,29	5524,96	11 277,25	5635,79	11 278,00	+ 0,75
7	5766,57	5498,32	11 264,89	5628,20	11 263,99	- 0,90
8	5779,15	5468,61	11 247,76	5619,45	11 247,65	- 0,11
9	5790,00	—	—	5609,53	11 228,98	—

$$W_0^2/h = 5656,80 \pm 0,26.$$

$$a_2 = 0,5836 \pm 0,0084.$$

Mittlerer Fehler der Beobachtungen:  $\pm 0,57$ .

Punkt vollständig aus der Kurve herausfällt und der Absorptionsverlauf Störungen zeigt, dürfen wir das weniger befriedigende Ergebnis einem Beobachtungsfehler zuschreiben.

Es ist wichtig, hier eine Bemerkung über das Verhältnis unserer Annahme anharmonischer Bindung zur harmonischen zu machen. Im letzteren Falle ergibt sich wegen  $c_3 = -1$  nach (13)

$$a_n = -\frac{3}{2} n u \frac{h}{4\pi^2 J_0}.$$

Tabelle 3. HBr:  $\lambda = 3,9 \mu$ .

$m$	$\nu_{m, m-1}^{1,0}$	$\nu_{m-1, m}^{1,0}$	$S_{\text{beob.}}$	$W_0^1/h - m^2 a_1$	$S_{\text{ger.}}$	$\Delta S$
1	—	2542,10	—	2550,71	5101,65	—
2	2575,69	2525,45	5101,14	2550,03	5100,74	- 0,40
3	2591,33	2507,40	5098,73	2548,90	5098,93	+ 0,20
4	2606,70	2489,40	5096,10	2547,31	5096,21	+ 0,11
5	2621,87	2470,91	5092,78	2545,27	5092,58	- 0,20
6	2635,33	2452,22	5087,55	2542,78	5088,05	+ 0,50
7	2649,29	2432,89	5082,18	2539,83	5082,61	+ 0,48
8	2662,75	2413,49	5076,24	2536,42	5076,25	+ 0,01
9	2675,71	2393,80	5069,01	2532,57	5068,99	- 0,02
10	2687,53	—	—	2528,26	5060,83	—

$$W_0^1/h = 2550,94 \pm 0,10.$$

$$a_1 = 0,2268 \pm 0,0026.$$

Mittlerer Fehler der Beobachtungen:  $\pm 0,24$ .

Tabelle 4. HF:  $\lambda = 2,5 \mu$ .

$m$	$\nu_{m, m-1}^{1,0}$	$\nu_{m-1, m}^{1,0}$	$S_{\text{beob.}}$	$W_0^1/h - m^2 a_1$	$S_{\text{ger.}}$	$\Delta S$
1	—	3921,85	—	3941,71	7884,17	—
2	4002,02	3879,10	7881,12	3939,47	7881,18	+ 0,06
3	4039,90	3834,69	7874,59	3935,74	7874,01	- 0,38
4	4076,14	3790,06	7866,20	3930,51	7866,05	+ 0,05
5	4110,50	3744,00	7854,50	3923,79	7854,10	- 0,20
6	4142,85	3696,07	7838,92	3915,57	7839,15	+ 0,44
7	4174,69	—	—	3905,86	7821,23	—

$$W_0^1/h = 3942,46 \pm 0,14.$$

$$a_1 = 0,7469 \pm 0,0080.$$

Mittlerer Fehler der Beobachtungen:  $\pm 0,25$ .

Ersichtlich ist wegen des hier auftretenden negativen Vorzeichens diese Formel zur Darstellung der Beobachtungen gänzlich ungeeignet, während der anharmonische Fall wegen der hierfür charakteristischen freien Wählbarkeit von  $c_3$  diese Schwierigkeit beseitigt. Weiter verdient die Tatsache Beachtung, daß bei HCl

$$a_1 = 0,2975, \quad a_2 = 0,584$$

wird. Nach (13) müssen wir fordern:

$$a_1 = a - \alpha, \quad a_2 = 2(a - 2\alpha),$$

wenn wir das Korrekturglied mit  $Mu$  mit  $\alpha$  bezeichnen. Bis auf diese Korrektur von der Größenordnung  $u$  (ungefähr 1 Proz.) haben

wir also zu verlangen, daß  $a_2 = 2a_1$  ist. Durch die empirischen Daten wird diese Beziehung erfüllt und es rechnet sich:

$$\alpha = 0,0055, \quad a = 0,303. \quad (16)$$

Wegen des größeren mittleren Fehlers bei  $a_2$  kommt dem Werte von  $\alpha$  zwar keine große Genauigkeit zu; dadurch wird aber unser Ergebnis, das nur eine Aussage über die Größenanordnung von  $\alpha$  verlangt, nicht beeinflußt.

b) Linienabstände (Rotationsfrequenz). Zur weiteren Prüfung unserer Formel ordnen wir (14a) und (14b) folgendermaßen um:

$$\left. \begin{aligned} \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{h}{4\pi^2 J_0} &= \nu_{m, m-1}^{n, 0} - \left(\frac{W_0^n}{h} - m^2 a_n\right) \\ &+ \frac{m^4 - (m-1)^4}{2} \frac{h}{4\pi^2 J_0} u^2 \\ \left(m - \frac{1}{2}\right) \frac{h}{4\pi^2 J_0} &= -\nu_{m-1, m}^{n, 0} + \left(\frac{W_0^n}{h} - [m-1]^2 a_n\right) \\ &+ \frac{m^4 - (m-1)^4}{2} \frac{h}{4\pi^2 J_0} u^2 \end{aligned} \right\} \quad (17)$$

In diesen Formeln ist auf der rechten Seite der erste Term durch die Wellenlängenmessungen von Imes unmittelbar bekannt, der zweite ist aus den Tabellen 1 bis 4 zu entnehmen. Unter Vernachlässigung des Korrekturgliedes mit  $u^2$  kann hieraus eine erste Näherung für

$$\frac{h}{4\pi^2 J_0} = \Delta\nu \quad (13b)$$

gewonnen werden. Für die zweite Näherung kann ersichtlich dieser Wert in das Korrekturglied eingeführt werden. Aus den Definitionsgleichungen (13), (13b), (12a) für  $\nu_0$ ,  $\Delta\nu$ ,  $u$  folgt, daß

$$u = \frac{\Delta\nu}{\nu_0}$$

ist. Wir benötigen also noch den Wert von  $\nu_0$ , der jedoch nur bei HCl genau bestimmt werden kann, weil nur hier die Oberschwingung gemessen ist, die mit der Grundschwingung zusammen nach (13a) eine Bestimmung von  $\nu_0$  ermöglicht. In unserem Korrektionsglied ist es jedoch ausreichend, den roheren Wert der Bandenmitte an Stelle von  $\nu_0$  zu nehmen. Dementsprechend setzen wir bei

$$\text{HCl: } u = 0,728 \cdot 10^{-2},$$

$$\text{HBr: } u = 0,654 \cdot 10^{-2},$$

$$\text{HF: } u = 1,034 \cdot 10^{-2}.$$

Tabelle 5. HCl; 3,46  $\mu$ .

$m$	$D'_m$	$\delta_m$	$(2m-1) \frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$	$D''_m$	$(2m-1) \frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$
1	—	0,00	—	—	10,59	10,59	(10,59)
2	32,20	0,01	32,21	10,74	32,04	32,05	10,68
3	53,93	0,04	53,97	10,79	53,63	53,67	10,73
4	74,36	0,10	74,46	10,64	74,63	74,73	10,68
5	95,66	0,21	95,87	10,65	95,59	95,80	10,64
6	116,31	0,38	116,69	10,61	116,76	117,14	10,65
7	137,80	0,63	138,43	10,65	137,16	137,79	10,60
8	158,56	0,97	159,53	10,64	158,59	159,56	10,64
9	178,54	1,42	179,96	10,59	179,16	180,58	10,62
10	200,08	1,96	202,04	10,63	200,01	201,97	10,63
11	220,80	2,64	223,44	10,64	220,51	223,15	10,63
12	240,91	3,47	244,38	10,63	240,88	244,35	10,63
13	261,20	4,46	265,66	10,63			

$$\Delta\nu = 21,30.$$

Tabelle 6. HCl; 1,76  $\mu$ .

$m$	$D'_m$	$\delta_m$	$(2m-1) \frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$	$D''_m$	$(2m-1) \frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$
1	—	0,00	—	—	10,43	10,43	(10,43)
2	33,93	0,01	33,94	11,31	33,02	33,03	11,01
3	54,43	0,04	54,47	10,89	54,43	54,47	10,89
4	75,10	0,10	75,20	10,74	75,21	75,31	10,76
5	95,90	0,21	96,11	10,68	96,42	97,13	10,79
6	116,50	0,38	116,88	10,63	117,25	117,63	10,69
7	138,37	0,63	139,00	10,69	137,47	138,10	10,62
8	159,70	0,97	160,67	10,71	159,59	160,56	10,70
9	180,47	1,42	181,89	10,70			

In den Tabellen 5, 6, 7, 8 ist abkürzungsweise gesetzt:

$$D'_m = \nu_{m, m-1}^{n, 0} - \left( \frac{W_0^n}{h} - m^2 a_n \right),$$

$$D''_m = -\nu_{m-1, m}^{n, 0} + \left( \frac{W_0^n}{h} - (m-1)^2 a_n \right)$$

und

$$\delta_m = u^2 \frac{\Delta\nu}{2} [m_1 - (m-1)^4],$$

so daß nach (17) zusammenfassend kommt:

$$(2m-1) \frac{\Delta\nu}{2} = D_m + \delta_m. \quad (17a)$$

Tabelle 7. HBr; 3,9  $\mu$ .

$m$	$D'_m$	$\delta_m$	$(2m-1)\frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$	$D''_m$	$(2m-1)\frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$
1	—	0,00	—	—	8,84	8,84	(8,84)
2	25,66	0,01	25,67	8,56	25,26	25,27	8,42
3	42,43	0,02	42,45	8,49	42,63	42,65	8,53
4	59,39	0,06	59,45	8,49	59,50	59,56	8,51
5	76,60	0,13	76,73	8,53	76,40	76,53	8,50
6	92,55	0,24	92,79	8,44	93,05	93,29	8,48
7	109,46	0,40	109,86	8,45	109,89	110,29	8,48
8	126,33	0,62	126,95	8,46	126,34	126,96	8,46
9	143,14	0,90	144,04	8,47	143,12	144,02	8,47
10	159,27	1,25	160,52	8,45			

$$\Delta\nu = 16,96.$$

Tabelle 8. HF; 2,5  $\mu$ .

$m$	$D'_m$	$\delta_m$	$(2m-1)\frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$	$D''_m$	$(2m-1)\frac{\Delta\nu}{2}$	$\frac{\Delta\nu}{2}$
1	—	0,00	—	—	20,61	20,61	(20,61)
2	62,55	0,03	62,58	20,86	62,61	62,64	20,88
3	104,16	0,14	104,30	20,86	104,78	104,92	20,98
4	145,63	0,39	146,02	20,86	145,68	146,07	20,87
5	186,71	0,82	187,53	20,84	186,51	187,33	20,82
6	227,28	1,48	228,76	20,80	227,72	229,20	20,84
7	268,83	2,46	271,29	20,87			

$$\Delta\nu = 41,72.$$

Die Zahlenwerte von  $D'_m$  sind aus der zweiten und fünften Spalte, die von  $D''_m$  aus der dritten und fünften Spalte der Tabellen 1 bis 4 gewonnen. Die vierte bzw. siebente Spalte gibt die nach (17a) für  $(2m-1)\frac{\Delta\nu}{2}$  gerechneten Daten, aus denen dann die Werte für  $\Delta\nu$  der fünften bzw. achten Spalte durch Division mit  $(2m-1)$  gefunden sind. Nach der Definition (13b) ist  $\Delta\nu$  eine reine Konstante und die Tabellen zeigen, daß diese Forderung der Theorie hinreichend erfüllt ist, indem die  $\Delta\nu$  darin keinen erkennbaren Gang mehr aufweisen. Zur näheren Beurteilung der  $\Delta\nu$ -Werte bemerken wir, daß jeweils die ersten Werte der Reihe am ungenaueren sind, weil hier die Beobachtungsfehler mit ihrem vollen Betrage eingehen. Bei der Mittelbildung für die  $\Delta\nu$  schließen wir daher jeweils den ersten Wert aus.

Weniger befriedigend ist die Tabelle 6. Hier schwanken die  $\Delta v$  um größere Differenzen. Außerdem erhalten wir einen größeren Mittelwert für  $\Delta v$  als aus der Tabelle 5, wofür unsere Theorie keinen Anhaltspunkt gibt. Wahrscheinlich ist dies darauf zurückzuführen, daß wir wegen der größeren Beobachtungsfehler mit falschen Werten von  $W_0^2$  und  $a_2$  in die Tabelle eingehen. Wir können dies vermeiden, wenn wir von der Beziehung Gebrauch machen

$$\nu_{m, m-1}^{2,0} - \nu_{m, m+1}^{2,0} + \delta_m + \delta_{m+1} = 2m \Delta v.$$

Das Ergebnis dieser Rechnung zeigt die letzte Spalte der Tabelle 9.

Tabelle 9.

$m$	$\nu_{m, m-1}^{2,0}$	$\nu_{m, m+1}^{2,0}$	$\delta_m + \delta_{m+1}$	$2m \Delta v$	$\frac{\Delta v}{2}$
2	5688,40	5600,04	0,05	88,41	11,05
3	5705,98	5576,34	0,14	129,78	10,82
4	5722,56	5550,54	0,31	172,33	10,77
5	5738,11	5524,96	0,59	213,74	10,69
6	5752,29	5498,32	1,01	254,98	10,64
7	5766,57	5468,61	1,60	299,56	10,69

Auch jetzt fallen die ersten Werte aus der Reihe heraus, während die letzten mit dem Wert von  $\Delta v$  aus Tabelle 5 gut verträglich sind. Daß der scheinbare Gang nicht von einer Vernachlässigung eines Gliedes herrühren kann, das nach einer Potenz von  $m$  fortschreitet, ergibt sich auch daraus, daß er für große Werte von  $m$ , wo er sich stärker geltend machen müßte, verschwindet.

Entsprechend einer Bemerkung am Eingang dieses Paragraphen wollen wir jetzt noch den Übergang  $2 \rightarrow 1$  der Oszillationsquantenzahl betrachten. Die dabei emittierten Frequenzen rechnen sich nach der Formel:

$$\begin{aligned} \nu_{m, m-1}^{2,1} &= \left( \frac{W_0^2}{h} - m^2 a_2 \right) - \left( \frac{W_0^1}{h} - [m-1]^2 a_1 \right) \\ &\quad + \frac{2m-1}{2} \Delta v - \frac{m^4 - (m-1)^4}{2} u^2 \Delta v, \\ \nu_{m-1, m}^{2,1} &= \left( \frac{W_0^2}{h} - [m-1]^2 a_2 \right) - \left( \frac{W_0^1}{h} - m^2 a_1 \right) \\ &\quad - \frac{2m-1}{2} \Delta v + \frac{m^4 - (m-1)^4}{2} u^2 \Delta v. \end{aligned}$$

Wenn wir für  $W_0^1$ ,  $a_1$ ,  $W_0^2$ ,  $a_2$  die Werte der Tabellen 1 und 2 und für  $\Delta v = 21,30$  nehmen, so berechnen sich hieraus Wellenlängen



die in dem Gebiete von  $3,40$  bis  $3,87 \mu$  liegen. Nun muß aber wegen der oben angeführten wärme kinetischen Gründe bei gewöhnlicher Temperatur die Oszillationsquantenzahl 1, die wir bei der Absorption als Anfangszustand benötigen, äußerst selten sein. Infolgedessen muß unsere Serie eine bedeutend geringere Intensität besitzen als die früheren Serien. Da sie außerdem nach den angegebenen Wellenlängen fast vollständig in das gleiche Gebiet fällt, in dem Imes seine Hauptserie feststellte ( $3,24 \mu$  bis  $3,85 \mu$ ), so ist auf eine Feststellbarkeit der neuen Serie nur an dem intensitätsschwachen Rande der Hauptserie zu rechnen. Hier zeigen sich in unserer, der Darstellung von Imes entnommenen Fig. 2 bei den Wellenlängen  $3,7580$ ,  $3,7910$ ,  $3,8346 \mu$  deutlich erkennbare Maxima. Die Rechnung verlangt solche bei  $3,7603$ ,  $3,7939$ ,  $3,8289 \mu$ . Es erscheint demnach wahrscheinlich, daß auch das Auftreten des Quantensprunges  $1 \rightarrow 2$  aus den Imesschen Beobachtungen herausgelesen werden darf.

§ 4. Folgerungen über die Moleküle der Halogenwasserstoffe. Die Kenntnis von  $\Delta\nu$  setzt uns nach (13b) in den Stand, das Trägheitsmoment zu berechnen. Dabei ziehen wir wegen der offensichtlich größeren Genauigkeit der Messungen der Bande  $3,46 \mu$  bei HCl nur den aus der Tabelle 5 folgenden Wert von  $\Delta\nu$  heran. Es war:

$$\Delta\nu = \frac{h}{4\pi^2 J_0}, \quad J_0 = \mu r_0^2, \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}.$$

Mit  $h = 6,545 \cdot 10^{-27}$  berechnet sich für das Trägheitsmoment und den Kernabstand die Tabelle 10.

Tabelle 10.

	$\Delta\nu$	$J_0 \cdot 10^{40}$	$\mu \cdot 10^{24}$	$r_0 \cdot 10^8$
HF . . . . .	41,72	1,325	1,57	0,92
HCl . . . . .	21,30	2,594	1,620	1,265
HBr . . . . .	19,96	3,258	1,646	1,407

Die Werte von  $r_0$  sind von der richtigen Größenordnung und zeigen den aus dem periodischen System zu erwartenden Gang.

Die gefundenen Werte für  $W_0^1$ ,  $W_0^2$ ,  $\Delta\nu$ ,  $a$  bieten uns bei HCl die Möglichkeit, die Kernschwingungsfrequenz  $\nu_0$  sowie die eingeführten Konstanten  $x$ ,  $c_3$  usw. zu berechnen. Zunächst folgt aus (13a):

$$\frac{W_0^1}{h} = \nu_0 (1 - x),$$

$$\frac{W_0^2}{h} = 2\nu_0 (1 - 2x).$$

Daraus kommt für  $\nu_0$ :

$$2\nu_0 = \frac{1}{h} (4W_0^1 - W_0^2).$$

Mit den aus den Tabellen 1 und 2 entnommenen Werten von  $W_0^1 = 2876,76 h$ ,  $W_0^2 = 5656,80 h$  ergibt sich als erste Näherung:

$$\nu_0 = 2925,1.$$

Weiter folgt aus (13) zusammen mit (16)

$$a = \frac{3}{2} u \Delta \nu (1 + 2c_3) = 0,303,$$

woraus sich

$$c_3 = 0,152$$

ergibt. Unter Rücksichtnahme auf die Bedeutung von  $K, L, M$  in (13) lassen sich auch die Werte von  $c_4$  und  $c_5$  bestimmen und für  $\nu_0$  eine weitergehende Näherung angeben. Da aber diese Größen erst dann Bedeutung gewinnen, wenn es möglich sein wird, sie aus dem Molekülmodell zu bestätigen, wollen wir hier auf die genaue Rechnung verzichten. Aus (13a) und der Bedeutung von  $K$  kommt für  $c_4 = -0,19$ .

Mehr Interesse bietet die Berechnung von  $\kappa$ . Nach Gl. (10)

$$(2\pi\nu_0)^2 = \frac{1}{J_0} \cdot \frac{e^2}{r_0} \kappa$$

läßt sich  $\kappa$  aus  $\nu_0$  berechnen. Wir erhalten mit  $e/c = 1,591 \cdot 10^{-20}$  bei HCl den Wert

$$\kappa = 4,38.$$

Bei HBr und HF können wir einen ungefähren Wert von  $\nu_0$  finden, wenn wir aus  $a_1$  den Koeffizienten  $c_3$  berechnen und aus der Rechnung für HCl das Ergebnis mitbenutzen, daß  $c_4$  ungefähr gleich dem negativen Wert von  $c_3$  ist. Da die Korrektur, die  $\nu_0$  aus  $W_0^1/h$  liefert, nur ungefähr 2 Proz. beträgt, so kommt auf diese Weise mit einer Unsicherheit von höchstens 1 Proz. für

$$\text{HBr: } \nu_0 = 2595, \quad \kappa = 4,81,$$

$$\text{HF: } \nu_0 = 4027, \quad \kappa = 3,1.$$

Die Werte von  $\kappa$  für die drei untersuchten Halogenwasserstoffe stehen in dem Verhältnis:

$$\begin{aligned} \kappa_{\text{F}} : \kappa_{\text{Cl}} : \kappa_{\text{Br}} &= 3,1 : 4,38 : 4,81, \\ &= 0,71 : 1 : 1,10. \end{aligned}$$

Aus der Tabelle 10 ergibt sich für die Kernabstände:

$$\begin{aligned} r_{\text{HF}}^0 : r_{\text{HCl}}^0 : r_{\text{HBr}}^0 &= 0,92 : 1,265 : 1,407, \\ &= 0,73 : 1 : 1,11. \end{aligned}$$

Wir finden also das merkwürdige Ergebnis, daß innerhalb der zulässigen Fehler die  $\kappa$ -Werte sich wie die Kernabstände verhalten, die

Größe  $\alpha/r_0$  hat für alle Halogenwasserstoffe den gleichen Wert. Andererseits ist aus den Überlegungen von Born, Fajans und Haber bekannt, daß auch die Ionisierungsarbeit bei diesen Substanzen nahezu den gleichen Wert hat. Aus Gl. (7) folgt dann aber, daß die Größe  $(\alpha + \frac{1}{2})$  bei allen Halogenwasserstoffen denselben Wert haben muß. Als Zahlenwert ergibt sich, wenn man für  $\Phi_0 = 310 \text{ cal}^1$ ) nimmt,

$$\alpha + \frac{1}{2} = 0,27.$$

$\alpha$  muß demnach bei allen Halogenwasserstoffen den ungefähren Wert  $-0,23$  haben.

#### Zusammenfassung.

1. Es wird wahrscheinlich gemacht, daß die bei den Rotationsschwingungsbanden ausfallende Linie in der Bandenmitte dem Rotationsquantensprung  $1 \rightarrow 0$  bei Emission,  $0 \rightarrow 1$  bei Absorption zuzuordnen ist.

2. Es wird die Energie einer rotierenden und zugleich schwingenden Molekel bei einem allgemeinen Kraftgesetze zwischen den Kernen (anharmonischer Oszillator) durch die Quantenzahlen der Rotation und Schwingung ausgedrückt.

3. Der so gewonnene Ausdruck für die Energie wird nach der Bohrschen Frequenzbedingung zur Aufstellung einer Serienformel für die ultraroten Rotationsschwingungsbanden benutzt. Diese wird an den Messungen von Imes an HF, HCl und HBr geprüft. Es ergibt sich Übereinstimmung zwischen Theorie und Beobachtung.

4. Es wird die Vermutung ausgesprochen, daß auch ein Quantensprung  $1 \rightarrow 2$  der Oszillation von Imes beobachtet ist.

5. Es werden die Trägheitsmomente und Kernabstände der Halogenwasserstoffe berechnet.

Den Herren Sommerfeld und Lenz in München bin ich für ihre Anteilnahme an dem Fortgange dieser Arbeit zu Dank verpflichtet.

Göttingen, Oktober 1920.

---

<sup>1)</sup> M. Born, Verh. d. D. Phys. Ges. **27**, 679, 1919.