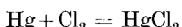


## 144. Die auf photochemischem Wege ermittelte Bindungsenergie von dampfförmigem Quecksilber(II)-chlorid ( $HgCl_2$ )<sup>1)</sup>

von K. Wieland.

(2. X. 41.)

**Einleitung.** Das Ziel der vorliegenden Untersuchung besteht in der Ermittlung der atomaren Bindungsenergie einer mehratomigen Molekel. Zur Lösung dieser Aufgabe kann man entweder thermochemische Methoden (thermische Dissoziation, Reaktions- und Verbrennungswärmen) oder, wie in der vorliegenden Untersuchung, spektroskopische Methoden heranziehen. Die thermochemischen Methoden geben im allgemeinen keinen Einblick in die einzelnen atomaren Prozesse, sie liefern lediglich die Energiebilanz zwischen Anfangs- und Endzustand einer chemischen Reaktion. So erfährt man z. B. bei der thermischen Zersetzung von Ammoniak nichts über den Energiewert der N-H-Bindung, obwohl zweifellos intermediär NH- und  $NH_2$ -Radikale entstehen. Ebensowenig gibt die Bildungswärme, die bei der Vereinigung von Quecksilberdampf mit Chlor nach der Gleichung



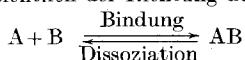
frei wird, Auskunft über das  $HgCl$ -Radikal, obwohl sich dessen intermediäre Existenz durch Chemilumineszenz direkt zu erkennen gibt. Es ist daher sehr aufschlussreich, spektroskopische oder photochemische Methoden heranzuziehen, da diese in erster Linie gerade die primär entstehenden kurzlebigen Reaktionsprodukte erfassen können. Die verschiedenen spektroskopischen Methoden<sup>2)</sup> sollen kurz charakterisiert werden:

Bei zweiatomigen Molekülen lässt sich in sehr vielen Fällen die Bindungs- oder Dissoziationsenergie<sup>3)</sup> aus Bandenspektren ermitteln, und zwar nach zwei verschiedenen Methoden. Die bekanntere, von *Franck* begründete Methode beruht auf der Konvergenz der Schwingungsquanten eines Bandenspektrums<sup>4)</sup>. Die zweite, weniger zuverlässige Methode basiert auf der von *Henri* entdeckten Er-

<sup>1)</sup> Die ersten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit sind in sehr gedrängter Form bereits früher in Z. physikal. Ch. [B] **42**, 397 (1939) veröffentlicht worden.

<sup>2)</sup> Eine zusammenfassende sehr vollständige Darstellung über die spektroskopischen Methoden findet man z. B. in der Monographie von *H. Sponer*, Molekülspektren II (Springer, Berlin, 1936), S. 243ff.

<sup>3)</sup> Diese beiden Ausdrücke bedeuten hinsichtlich des absoluten Betrages dasselbe und unterscheiden sich lediglich hinsichtlich der Richtung des Prozesses:



<sup>4)</sup> *J. Franck*, Faraday **21**, 21 (1925).

scheinung der Prädissoziation<sup>1)</sup>). Hier kann manchmal, unter Beobachtung der nötigen Vorsicht, aus dem mehr- oder weniger plötzlichen Unscharfwerden eines Bandenspektrums auf die Dissoziationsenergie geschlossen werden. Grundsätzlich sind beide Methoden, namentlich die zweite, auch auf mehratomige Moleküle anwendbar. In Wirklichkeit aber hat hier die erste Methode in keinem Falle (vielleicht mit Ausnahme von Chlordioxyd<sup>2)</sup>), die zweite Methode nur in einem Falle ( $\text{NO}_2$ )<sup>3)</sup> sicher, in einigen anderen Fällen (Aldehyde und Ketone<sup>4)</sup>) weniger eindeutig zum Ziele geführt. Das hat seinen Grund darin, dass gut ausgebildete Elektronen-Bandenspektren bei mehratomigen Molekülen an sich verhältnismässig selten und außerdem, infolge des Vorhandenseins mehrerer Grundfrequenzen, der Analyse nur schwer zugänglich sind. Prädissoziation wird zwar bei mehratomigen Spektren häufiger als bei zweiatomigen beobachtet. Ihr Einsetzen erfolgt aber meistens nur allmählich, weshalb die Ermittlung zuverlässiger Dissoziationswerte hinfällig wird. Mit Bezug auf mehratomige Moleküle wird man deshalb von diesen beiden Methoden keine grosse Ausbeute erwarten dürfen.

Es ist daher verständlich, dass man sich nach anderen spektroskopischen Methoden umgesehen hat. Häufig ist versucht worden, aus dem langwelligen Ende eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums einen ungefähren Dissoziationswert abzuschätzen. Diese Methode ist aber, wie wir noch zeigen werden, derart unsicher, dass sie mehr Schaden als Nutzen angerichtet hat. Mit der vorliegenden Untersuchung soll nun, am Beispiel der Quecksilber(II)-chlorid-Molekel, gezeigt werden, dass sich das bei zahlreichen photochemischen Zerfallsprozessen auftretende Fluoreszenzlicht (Zerfallsleuchten) gerade bei mehratomigen Molekülen zur Ermittlung von Bindungsenergien eignen kann.

#### Allgemeines über photochemische Dissoziation.

Grundvoraussetzung jedes photochemischen Prozesses bildet das Gesetz von *Grotthus* und *Draper*, wonach nur dasjenige Licht, das absorbiert wird, photochemisch wirksam sein kann. Dies ist eine notwendige, aber, wie wir heute wissen, keine hinreichende Bedingung. Auf Grund zahlreicher spektroskopischer Untersuchungen, namentlich von *Franck* und Mitarbeitern, müssen wir die folgenden zwei Fälle unterscheiden:

1. Wird Licht von einer Molekel in einzelnen scharfen Banden oder Bandenlinien absorbiert, so erfolgt lediglich eine Elektronenanregung (elektronische oder photochemische Aktivierung), aber nor-

<sup>1)</sup> *V. Henri*, Structure des Molécules (Paris 1925).

<sup>2)</sup> *C. E. Goodeve* und *C. P. Stein*, Faraday **25**, 738 (1929).

<sup>3)</sup> *V. Henri*, Faraday **25**, 765 (1929).

<sup>4)</sup> *M. Burton* und *G. K. Rollefson*, J. Chem. Phys. **6**, 416 und 818 (1938).

malerweise keine Dissoziation der Molekel. In diesem Falle wird häufig das Auftreten eines Fluoreszenzlichtes beobachtet, indem das von der Molekel absorbierte Licht ( $\nu_{\text{abs}}$ ) als Resonanzstrahlung ( $\nu_{\text{fl}}$ ) wieder ausgestrahlt wird. Die Frequenz  $\nu_{\text{fl}}$  dieser Resonanzfluoreszenz ist nach dem *Stokes'*schen Gesetz gleich oder etwas kleiner als diejenige  $\nu_{\text{abs}}$  des primär absorbierten Lichtes, es gilt also  $\nu_{\text{abs}} \geq \nu_{\text{fl}}$ .

Dieser Fall ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.

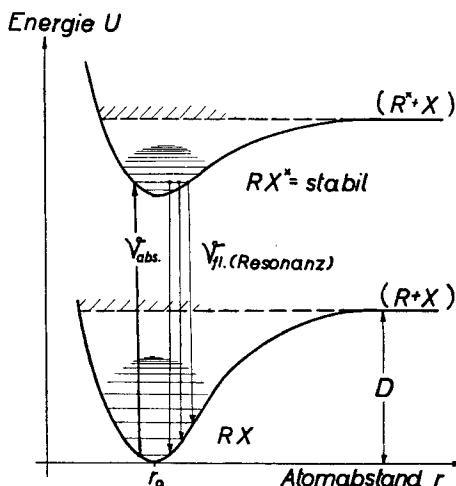


Fig. 1.

Potentialkurvenschema für ein diskontinuierliches Spektrum  
(keine Dissoziation).

2. Wird Licht von einer Molekel in einem kontinuierlich verlaufenden Spektralgebiet (ohne Bandenstruktur) absorbiert, so tritt immer photochemische Dissoziation ein. Die bestrahlte Molekel dissoziert in irgendwelche stabile oder instabile, normale oder elektronisch angeregte Zerfallsprodukte. (Eine Zwischenstellung nimmt der von *Henri* entdeckte Fall der Prädissoziation ein. Hier besteht das Spektrum der absorbierenden Molekel aus unscharfen Banden, eine Bestrahlung mit Licht entsprechender Wellenlänge führt im allgemeinen ebenfalls zu einer Dissoziation der Molekel.)

In Fig. 1 und 2 sowie in den folgenden Figuren 3 und 5 sind statt der einfachen Termschemata, die nur die Energiewerte berücksichtigen, die aufschlussreicheren Energie- oder Potentialkurven verwendet worden<sup>1)</sup>. Die Bedeutung dieser in der chemischen Literatur selten benützten Kurven soll kurz erläutert werden. Die Potentialkurve einer zweiatomigen oder einer aus zwei Atomgruppen bestehenden Molekel RX erhält man folgendermassen. Ausgehend von der Gleichgewichtslage  $r_0$ , dem Atomkernabstand der schwingungsfesten Molekel, dem die potentielle Energie  $U = 0$  entspricht, trägt man die

<sup>1)</sup> In diesen Figuren sind die Quantenübergänge in der üblichen Weise als Frequenzwerte  $\nu$  (in  $\text{cm}^{-1}$ ) eingezzeichnet, während im Text der Ausdruck  $\hbar\nu$  ( $\hbar = \text{Planck'sche Konstante}$ )  $\nu$  verwendet wird, wenn von Strahlungsenergie die Rede ist.

gequantelten Energienstufen der einzelnen Schwingungszustände der Moleköl, die Schwingungssterme  $G(v)$ , in Abhängigkeit vom Atomkernabstand  $r$  auf. Dadurch erhält man eine muldenförmige Potentialkurve. Jedem Elektronenzustand der Moleköl entspricht eine bestimmte Potentialkurve. Die Schnittpunkte eines Schwingungstermes mit der Kurve entsprechen dem minimalen ( $r_{\min} < r_0$ ) bzw. dem maximalen ( $r_{\max} > r_0$ ) Kernabstand der um die Gleichgewichtslage  $r_0$  schwingenden Moleköl. In diesen extremen Lagen, den Umkehrstellen der Schwingung, verweilt die Moleköl am längsten. Quantenübergänge finden daher am häufigsten gerade von den Schnittpunkten einer Kurve nach den senkrecht darunter oder darüber liegenden Schnittpunkten einer andern Kurve statt (Prinzip von Franck und Condon). Bei Kenntnis der Potentialkurven und ihrer gegenseitigen Lage kann man daher auf Grund des Franck-Condon'schen Prinzips die mit grösster Wahrscheinlichkeit erfolgenden Quantenübergänge, die den einzelnen Banden eines Bandenspektrums entsprechen, konstruieren. Jede Moleköl kann, je nach ihrer Bindungsfestigkeit, bis zu einer maximalen Schwingung angeregt werden, um darüber in Atome zu dissoziieren. Dieser maximale Schwingungsterm entspricht der Dissoziationsenergie  $D$ . Oberhalb der Dissoziationsgrenze einer Potentialkurve existieren keine gequantelten Schwingungssterme mehr, die Moleköl zerfällt in Atome. Allgemein entspricht eine von der Dissoziationsgrenze aus nach unten gehende, muldenförmige Potentialkurve einer stabilen Moleköl, eine nach oben steigende Potentialkurve (Abstossungskurve) einer instabilen Moleköl. Quantensprünge können immer nur von stabilen Potentialkurven (mit gequantelten Energietermen) ausgehen. Enden sie ebenfalls auf einer stabilen Kurve, so entsteht ein diskontinuierliches Bandenspektrum (Fig. 1), enden sie jedoch auf einer Abstossungskurve, so entsteht ein kontinuierliches Spektrum (Fig. 2). Der zweite, hier interessierende Fall führt immer zu einer photochemischen Dissoziation. Ist die zerfallende Moleköl elektronisch angeregt ( $RX^*$ ), was meistens der Fall ist, so muss auch eines der Zerfallsprodukte  $R$  oder  $X$  elektronisch angeregt sein.

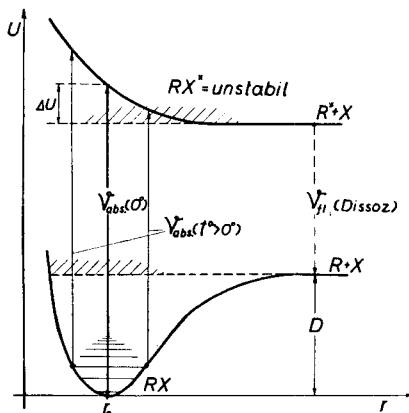


Fig. 2.

Potentialkurvenschema für ein kontinuierliches Absorptionsspektrum (Dissoziation).

### 1. Absorptionsmethode.

Um durch Bestrahlung einer Moleköl eine chemische Bindung im Molekölverband zu sprengen, benötigt man offenbar Lichtquanten, deren Energie  $h\nu$  mindestens gleich der betreffenden Bindungsenergie sein muss. Man sollte meinen, dass sich diese Mindestenergie in einfacher Weise ermitteln lassen müsste, nämlich dadurch, dass man die

betreffende Molekeln nacheinander mit immer kurzwelligerem Licht bestrahlt, bis gerade photochemische Dissoziation eintritt. Das langwelligste, photochemisch gerade noch wirksame Licht, also die der kürzesten Frequenz entsprechende Energie  $h\nu_{\min}$ , würde dann der in Frage kommenden Bindungsenergie entsprechen. Dieses Verfahren deckt sich im Grunde mit der eingangs erwähnten Absorptionsmethode, bei der aus dem langwälligen Ende eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums ein bestimmter Dissoziationswert abgeleitet werden soll. Denn das Wellenlängengebiet eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums ist ja identisch mit dem photochemisch wirksamen Spektralgebiet. Nun lehrt die Erfahrung, dass das langwellige Ende eines solchen Spektrums oder, was dasselbe bedeutet, das langwelligste photochemisch noch wirksame Licht einer Energie  $h\nu$  entspricht, die in den meisten Fällen merklich grösser ist als die zur Dissoziation nötige Mindestenergie. Es verbleibt also ein Energieüberschuss  $\Delta U$ , dessen Grösse unbekannt ist. In Fig. 2, wo ein Zerfall in ein angeregtes Teilchen  $R^*$  und ein unangeregtes  $X$  angenommen worden ist, beträgt die Mindestenergie  $D + h\nu_{fl}$ , wenn  $D$  die Dissoziationsenergie in unangeregte Teilchen und  $h\nu_{fl}$  die Anregungsenergie des Teilchens  $R^*$  bedeuten. Die photochemisch wirksame Strahlung  $h\nu_{abs}$  ist also um  $\Delta U$  grösser als die Mindestenergie.

Umgekehrt kann aus der langwälligen Grenze aber auch ein zu kleiner Energiewert gefolgert werden, wenn nämlich das Absorptionspektrum bei hohen Temperaturen beobachtet wird. Dann werden sich, nach Massgabe des *Boltzmann'schen Energieverteilungsgesetzes*, zahlreiche Moleküle in stark angeregten Schwingungszuständen befinden, von denen aus ebenfalls Quantenübergänge stattfinden ( $\nu_{abs} (t > 0)$  in Fig. 2). Die langwellige Grenze des Absorptionsspektrums (rechter Übergang  $\nu_{abs}$ ) kann dann einem Energiewert entsprechen, der merklich kleiner ist als die Mindestenergie  $D + h\nu_{fl}$ . Auf Grund dieser Sachlage erklärt sich die grosse Unsicherheit, mit der alle aus einer langwälligen Absorptionsgrenze abgeleiteten Dissoziationswerte behaftet sind.

## 2. Fluoreszenzmethode.

Günstiger liegen die Verhältnisse dann, wenn die Anregungsenergie  $h\nu_{fl}$  des Zerfallsproduktes  $R^*$  als Fluoreszenzstrahlung ( $\nu_{fl}$ ) direkt beobachtet werden kann. Eine solche Dissoziationsfluoreszenz (auch Zerfallsleuchten genannt), bei der immer  $\nu_{abs} \gg \nu_{fl}$  ist, unterscheidet sich grundsätzlich von einer Resonanzfluoreszenz (mit  $\nu_{abs} \cong \nu_{fl}$ ). Jetzt besteht die Möglichkeit, die Grösse des Energieüberschusses  $\Delta U = h\nu_{abs} - (D + h\nu_{fl})$  abzuschätzen.

a) Atomfluoreszenz. Ist das angeregte Zerfallsprodukt  $R^*$  ein Atom, so wird es entsprechend der Grösse des Energieüberschusses erhöhte kinetische Energie besitzen. Infolge des *Doppler-Effektes* muss

sich diese bei der vom Atom ausgestrahlten Fluoreszenzlinie  $\nu_{fl}$  in einer Linienvbreiterung bemerkbar machen. Qualitativ ist eine solche Linienvbreiterung auch tatschlich von *Hogness* und *Franck*<sup>1)</sup> und neuerdings auch von *Terrien*<sup>2)</sup> nachgewiesen worden. Aber fr eine quantitative Bestimmung von  $\Delta U$  eignet sich ein so kleiner Effekt nicht.

b) Molekelfluoreszenz. Viel interessanter gestaltet sich die Sachlage dann, wenn das angeregte Zerfallsprodukt R\* eine Molekel und das Fluoreszenzspektrum dementsprechend ein Bandenspektrum ist. In diesem Falle wird sich der Energieberschuss  $\Delta U$  nicht nur als kinetische, sondern auch als innere Energie (Rotations- und Schwingungsenergie) des molekularen Zerfallproduktes bemerkbar machen, was sich in der Bandenstruktur des Fluoreszenzspektrums wiederspiegeln muss. Dies ist der hier interessierende Fall.

Voraussetzung fr diesen Fall ist also, dass die primre Molekel mindestens dreiatomig und das Zerfallsprodukt, welches das Fluoreszenzlicht emittiert, mindestens zweiatomig ist. Zahlreiche derartige Dissoziationsprozesse sind bereits bekannt, die wichtigsten sind im Folgenden zusammengestellt, wobei das das Fluoreszenzlicht emittierende Zerfallsprodukt mit \* gekennzeichnet ist:

$\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{OH}^* + \text{H}$ ,  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_2^* + \text{H}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN} \rightarrow \text{CN}^* + \text{CH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} \rightarrow \text{OH}^* + \text{CH}_3$ ,  $\text{HCOOH} \rightarrow \text{OH}^* + \text{HCO}^3)$ ,  $\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}^* + \text{N}^4)$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{OH}^* + \text{OH}^5)$ ,  $\text{JCN} \rightarrow \text{CN}^* + \text{J}^6)$ , ferner folgende Metallhalogenverbindungen ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$ ):

$\text{PbX}_2 \rightarrow \text{PbX}^* + \text{X}^7)$ ,  $\text{HgX}_2 \rightarrow \text{HgX}^* + \text{X}^8)$ ,  $\text{CdX}_2 \rightarrow \text{CdX}^* + \text{X}^9)$ ,  $\text{BiX}_3 \rightarrow \text{BiX}^* + 2 \text{X}^{10})$ ,  $\text{SnX}_4 \rightarrow \text{X}_2^* + \text{SnX}_2^{11})$ ,  $\text{Cu}_2\text{X}_2 \rightarrow \text{CuX}^* + \text{CuX}^{12})$ ,  $\text{InX}_2 \rightarrow \text{InX}^* + \text{X}^{13})$ .

Es ist von vornherein verstdlich, dass derartige photochemische Fluoreszenzprozesse nur durch sehr kurzwelliges Licht erregt werden knnen, da ja die Energie der eingestrahlten Lichtquanten auer zur Aufspaltung einer Bindung auch noch zur Anregung eines Fluoreszenzspektrums ausreichen muss. Bei den zuerst genannten Verbindungen, mit Ausnahme von Wasserstoffperoxyd und Jodeyan, liegt die fluoreszenzerregende Strahlung ( $\nu_{abs}$ ) im *Schumann*-Gebiet

<sup>1)</sup> *T. R. Hogness und J. Franck*, Z. Physik **44**, 26 (1927).

<sup>2)</sup> *J. Terrien*, Ann. physique **9**, 477 (1938).

<sup>3)</sup> *A. Terenin und H. Neujmin*, Acta physicochim. URSS. **5**, 465 (1936).

<sup>4)</sup> *Sen Gupta*, Proc. Roy. Soc. London [A] **146**, 824 (1934).

<sup>5)</sup> *H. C. Urey, L. H. Dawsey und F. O. Rice*, Am. Soc. **51**, 1371 (1929).

<sup>6)</sup> *A. Jakovleva*, Acta physicochim. URSS. **9**, 665 (1938).

<sup>7)</sup> *B. Popov und H. Neujmin*, Phys. Z. Sow. **2**, 394 (1932).

<sup>8)</sup> *A. Terenin*, Z. Physik **44**, 713 (1927); *K. Wieland*, ebenda **76**, 801 (1932) und **77**, 157 (1932).

<sup>9)</sup> *E. Oeser*, Z. Physik **95**, 699 (1935).

<sup>10)</sup> *H. Neujmin*, Phys. Z. Sow. **2**, 422 (1932).

<sup>11)</sup> *A. Terenin und Tschubarov*, Acta physicochim. URSS. **7**, 1 (1937).

<sup>12)</sup> *J. Terrien*, Ann. physique **9**, 477 (1938).

<sup>13)</sup> *W. Wenk*, Helv. phys. Acta **13**, 345 (1940).

( $\lambda < 1850 \text{ \AA}$ ), was in experimenteller Hinsicht (Vakuumapparatur!) eine grosse Erschwerung bedeutet. Bei den an zweiter Stelle genannten Metallhalogenverbindungen liegt die fluoreszenzerregende Strahlung dagegen fast durchwegs noch im kurzweligen Ultraviolett (2500 bis 1850 Å), weshalb das photochemische Zerfallsleuchten an diesen Verbindungen besonders häufig untersucht worden ist.

Unter diesen zeichnen sich die Quecksilberhalogenide dadurch aus, dass sie bei verhältnismässig niedrigen Temperaturen ( $\sim 100^\circ \text{ C}$ ) schon merklich verdampfen, dass sie sehr lichtstarke, im sichtbaren Spektralgebiet liegende Fluoreszenzspektren emittieren, und schliesslich dass ihre Bildungswärmen aus thermochemischen Messungen genau bekannt sind. Letzteres ist für eine Überprüfung der spektroskopisch ermittelten Energiewerte sehr erwünscht. Nachdem nun kürzlich die Schwingungsanalyse des Fluoreszenzspektrums (B) von  $\text{HgCl}$  geglückt ist<sup>1)</sup>, so sind alle Vorbedingungen für eine nähere Untersuchung des photochemischen Zerfalls von Quecksilber-(II)-chlorid erfüllt.

#### Photochemische Dissoziation von Quecksilber(II)-chlorid.

Bei einem Druck von etwa 1 mm Hg hat Sublimatdampf im kurzweligen Ultraviolett, unterhalb 1950 Å, ein kontinuierliches Absorptionsspektrum. Bestrahlung mit Licht von einer in diesem Spektralgebiet liegenden Frequenz  $\nu_{\text{abs}}$  erregt ein grünes Fluoreszenzlicht, dessen Spektrum ( $\nu_{\text{fl}}$ ) das oben erwähnte Bandenspektrum B des zweiatomigen  $\text{HgCl}$ -Radikals ist. Es findet also ein photochemischer Zerfall der dreiatomigen Molekel statt, der in unmittelbar aufeinanderfolgenden Stufen folgendermassen verläuft (vgl. hiezu Fig. 3).

Die Energiedifferenz  $h(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}})$  zwischen ein- und ausgestrahlter Lichtquantenenergie ist mindestens gleich, im allgemeinen aber um  $\Delta U$  grösser als die Energie  $D_1$ , die der Zerfall von  $\text{HgCl}_2$  in  $\text{HgCl} + \text{Cl}$  benötigt, es gilt also:

$$D_1 = h(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}) - \Delta U.$$

Die Genauigkeit, mit der sich  $D_1$  auf optischem Wege bestimmen lässt, hängt von der Genauigkeit des Wertes von  $\Delta U$  ab. Der Energieüberschuss  $\Delta U$  wird teils in kinetische Energie der Zerfallsprodukte  $\text{HgCl}^*$  und  $\text{Cl}$ , teils in Schwingungs- und Rotationsenergie der angeregten  $\text{HgCl}^*$ -Radikale umgesetzt. Das Energieverteilungsgesetz ist nicht ohne weiteres zu übersehen. Es darf aber jedenfalls angenommen werden, dass eine kontinuierliche Energieverteilung stattfindet, welche durch die beiden selten eintretenden Extremfälle, bei denen der gesamte Energieüberschuss völlig in kinetische bzw. völlig in innere Energie umgesetzt wird, begrenzt ist.

<sup>1)</sup> K. Wieland, Helv. phys. acta **14**, 420 (1941), im Folgenden kurz als I zitiert.

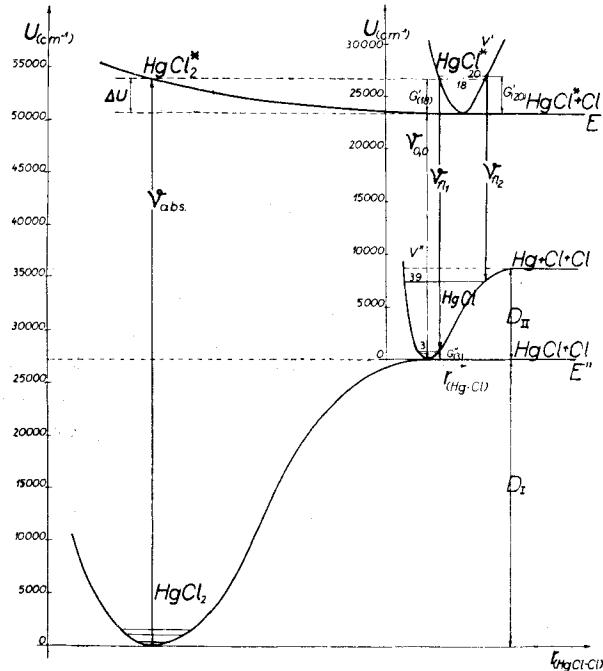
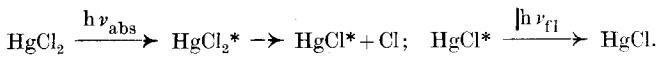


Fig. 3.  
Potentialkurven von  $\text{HgCl}_2$  und  $\text{HgCl}$ .

Wir gehen dementsprechend von der Voraussetzung aus, dass der höchste, gerade noch schwach angeregte Schwingungsterm  $G'(v = \max)$  von  $HgCl^*$  (oberer Elektronenzustand  $E'$ ) diesem einen Extremfall entspricht, dass also

$$\Delta U = G'_{\max}$$

sein soll. Zufolge dieser Energiebilanz kann ein maximaler Frequenzwert  $\nu_{\text{fl}} = \nu_{\text{max}}$  des Fluoreszenzspektrums nicht überschritten werden. Nun darf man aber im allgemeinen nicht einfach

$$D_I = h(\nu_{abs} - \nu_{max})$$

setzen, wie dies üblicherweise getan wird. Dies ist nur dann berechtigt, wenn der Quantensprung  $v_{\max}$  von  $G'_{\max}$  nach dem tiefsten Schwingungsterm  $G''(O)$  des unteren Elektronentermes ( $E''$ ) stattfindet. Eine genaue Berechnung der Grösse  $D_I$  erfordert also die Kenntnis der Quantenzahlen  $v'$ ,  $v''$  bzw. der entsprechenden Schwingungsterme  $G'(v)$ ,  $G''(v)$  in den beiden Elektronenzuständen  $E'$  und  $E''$ . Diese Grössen erhält man aus der Kantenformel von Spektrum B (siehe I, § 9). Vorausgeschickt sei, dass im Folgenden die Frequenzwerte in Wellenzahlen ( $\text{cm}^{-1}$ ) und die Energiewerte in Kilokalorien pro g Mol

(kcal/Mol) angegeben werden. Die Umrechnung von  $\text{cm}^{-1}$  auf kcal/Mol erfolgt durch Multiplikation mit dem Zahlenfaktor  $2,858 \times 10^{-3}$ <sup>1)</sup>.

An Hand der Potentialkurven von Fig. 3, in der die aus der Kan tenformel bekannten Energiewerte in  $\text{cm}^{-1}$  masstäblich eingezeichnet sind, soll nun die Berechnung des Energiewertes  $D_I$  auf Grund von drei verschiedenen experimentellen Messungen durchgeführt werden.

### Berechnung des Energiewertes $D_I$ .

1. Aus den rotabschattierten Banden bei Erregung mit  $\lambda 1855 \text{ \AA}$ . Bei Bestrahlung von  $\text{HgCl}_2$ -Dampf mit dem ungefilterten Licht des Aluminiumfunkens liegt die kurzwelligste, fluoreszenz erregende Wellenlänge bei  $1855 \text{ \AA}$  ( $\nu_{\text{abs}} = 53892 \text{ cm}^{-1}$ ). Das Fluoreszenzspektrum von  $\text{HgCl}$  reicht dann auf stark exponierten Aufnahmen von 5650 bis etwa  $3880 \text{ \AA}$  (während dasselbe Spektrum bei Erregung in einer elektrischen Entladung bis gegen  $3100 \text{ \AA}$  reicht). Der blaue und ultraviolette Teil des Spektrums besteht aus rotabschattierten Banden, deren kurzwelligste den Frequenzwert  $\nu_{\text{max}} = \nu_{\text{fl}_1} = 25797 \text{ cm}^{-1}$  mit den Quantenzahlen  $v'$ ,  $v'' = 18,3$  hat. Aus Fig. 3 liest man unmittelbar ab:

$$D_I = \nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}_1} - G''(3) = 53892 - 25797 - 858 = 27237 \text{ cm}^{-1}$$

oder, anders berechnet:

$$D_I = \nu_{\text{abs}} - G'(18) - \nu_{0,0} = 53892 - 3285 - 23371 = 27236 \text{ cm}^{-1}$$

woraus:

$$\mathbf{D_I = 77,8 \text{ kcal/Mol}}$$

2. Aus den violett abschattierten Banden bei Erregung mit  $\lambda 1855 \text{ \AA}$ . Die oben betrachteten rotabschattierten Fluoreszenzbanden ( $\nu_{\text{fl}_1}$ , in Fig. 3) entsprechen Übergängen, die vom linken Kurvenast der oberen Potentialkurve (mit  $G'_{\text{max}} = G'(18)$ ) ausgehen. Die entsprechenden Übergänge des rechten Kurvenastes ( $\nu_{\text{fl}_2}$ ) liegen im langwelligen Teil des Fluoreszenzspektrums ( $\nu_{\text{fl}_2} < \nu_{\text{fl}_1}$ ) und sind nach Violett abschattiert. Bei derselben Fluoreszenzerregung mit  $\lambda 1855 \text{ \AA}$  kann als kurzwelligste dieser violettabsschattierten Banden noch  $\nu_{\text{max}} = \nu_{\text{fl}_2} = 19625 \text{ cm}^{-1}$  mit den Quantenzahlen  $v'$ ,  $v'' = 20, 39$  beobachtet werden. Die Quantennumerierung ist allerdings nicht ganz sicher, sie dürfte aber in bezug auf  $v'$  auf  $\pm 1$  richtig sein. Auf Grund dieser Zuordnung gelangt man also auf unabhängigem Wege zu dem gegen vorhin nur wenig höheren Term  $G'_{\text{max}} = G'(20) = 3630 \text{ cm}^{-1}$ . Damit ergibt sich:

$$D_I = \nu_{\text{abs}} - G'(20) - \nu_{0,0} = 26891 \text{ cm}^{-1} \text{ oder:}$$

$$\mathbf{D_I = 76,8 \text{ kcal/Mol}}$$

<sup>1)</sup> Die diesem Zahlenfaktor zu Grunde liegenden Konstanten finden sich z. B. in der Monographie von G. Herzberg „Molekülspektren und Molekülstruktur“ (1939), S. 2 und 3, zusammengestellt.

3. Bei Erregung mit  $\lambda 1935 \text{ \AA}$  ( $v_{\text{abs}} = 51663 \text{ cm}^{-1}$ ). Werden die unterhalb  $\lambda 1935 \text{ \AA}$  liegenden Linien des Aluminiumfunkens durch ein geeignetes Filter wegabsorbiert (siehe I, § 3), so erhält man bei der Bestrahlung von  $\text{HgCl}_2$ -Dampf nur noch ein sehr schwaches Fluoreszenzspektrum B, das von 5600 bis nur 5140  $\text{\AA}$  reicht.

Fig. 4a zeigt eine Reproduktion dieses Fluoreszenzspektrums, dessen Photographierung trotz Verwendung eines lichtstarken Glasspektrographen und eines 0,1 mm breiten Spektrographenspaltes eine Expositionszeit von 4 Stunden benötigt hat. Die mit einem Punkt markierten Linien sind Streulinien des Aluminiumfunkenspektrums, die sich bei sehr langer Belichtungsduer schwerlich vermeiden lassen. Die Aufnahme ist mit künstlich angereichertem schwerem Quecksilber(II)-chlorid, das ich der Freundlichkeit von Professor Clusius verdanke, ausgeführt und zeigt nur das Spektrum der schweren Komponente  $\text{HgCl}^{37}$ . Im Spektrum von natürlichem  $\text{HgCl}$  würde die Anwesenheit beider Isotopenkomponenten  $\text{HgCl}^{35}$  und  $\text{HgCl}^{37}$  zu gegenseitigen unerwünschten Überlagerungen führen. Vergleichshalber wird in Fig. 4 b dasselbe Spektrum bei Erregung mit  $\lambda 1855 \text{ \AA}$  wiedergegeben, das bei einer Belichtungszeit von nur 5 Minuten, sonst aber unter genau denselben Bedingungen photographiert worden ist<sup>1)</sup>. Die Belichtungszeit wurde so gewählt, dass die Intensität der stärksten Banden ( $v' = 2,25$  und  $v'' = 0,22$ ) der beiden Spektren möglichst gleich hell erscheinen.

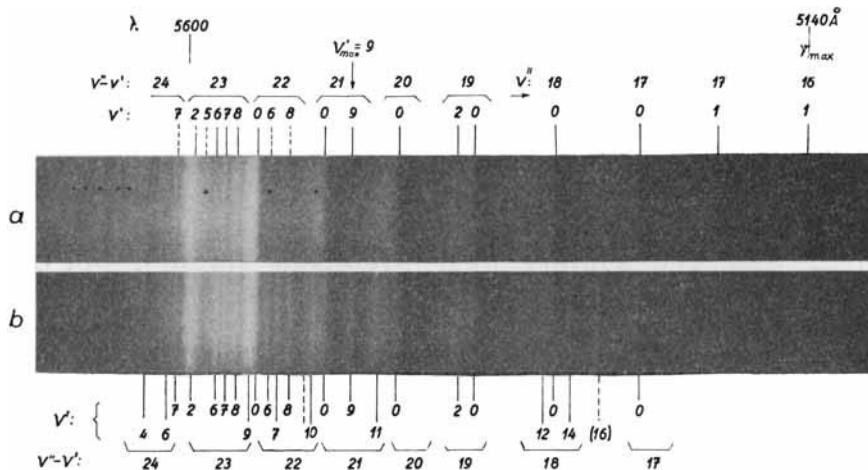


Fig. 4.

Fluoreszenzspektrum von  $\text{HgCl}^{37}$  (Negativkopie).

- a) mit  $\lambda 1935 \text{ \AA}$  erregt (4<sup>h</sup>) {  $v', v''$  = Schwingungsquantenzahlen im oberen bzw.
- b) mit  $\lambda 1855 \text{ \AA}$  erregt (5') } unteren Elektronenzustand.

Würde man in Unkenntnis der Quantennumerierung der einzelnen Banden nach der üblichen Weise

$$D_I = h(v_{\text{abs}} - v_{\text{max}})$$

setzen, so käme man in unserem Falle (Fig. 4 a) mit  $v_{\text{max}} = 19467 \text{ cm}^{-1}$  (5140  $\text{\AA}$ ) auf den völlig falschen Wert

$$D_I = 51663 - 19467 = 32196 \text{ cm}^{-1} \text{ oder } 92 \text{ kcal/Mol.}$$

<sup>1)</sup> Dasselbe Spektrum mit engem Spalt photographiert siehe in I, Fig. 2c.

Auf Grund der Quantennumerierung  $v_{\max} = v_{(1,16)}$  muss vielmehr der Wert  $v_{(1,16)} + G''(16)$  oder (was auf dasselbe herauskommt)  $v_{0,0} + G'(1)$  benutzt werden. Damit wird

$$D_I = v_{\text{abs}} - G'(1) - v_{0,0} = 51663 - 187 - 23372 = 28104 \text{ cm}^{-1}$$

oder 80,3 kcal/Mol.

Aber auch dieser Wert, obwohl er mit dem tatsächlichen Wert (siehe später) ausgezeichnet übereinstimmt, beruht auf einer unkorrekten Voraussetzung und muss deshalb als Zufallstreffer angesehen werden. Es müsste ja  $G'(1)$  der höchste, noch angeregte Schwingungsterm des Fluoreszenzspektrums sein. Nun treten aber im Spektrum der Fig. 4a zahlreiche Banden mit Quantenzahlen  $v' > 1$ , im Maximum mit  $v' = 9$  auf, obwohl sie langwelliger als die Bande  $v_{(1,16)}$  liegen.

Diese Tatsache ist allerdings ungewöhnlich, da sonst fast immer die den grössten Frequenzwerten  $v_{\max}$  entsprechenden Quantenübergänge auch von den höchsten  $G'(v)$ -Terminen ausgehen. Die Abweichung von dieser Regel in unserem Falle erklärt sich leicht an Hand von Fig. 5. Die im Fluoreszenzspektrum bei Erregung mit 1935 Å auftretenden Banden entsprechen Quantenübergängen, die vom rechten Kurvenast der oberen Potentialkurve ausgehen (vollschräffiertes Gebiet in Fig. 5), während die von denselben Schwingungstermen des linken Kurvenastes ausgehenden Übergänge (gebrochen schraffierte Gebiete), die weniger intensiv sind, in dem lichtschwachen Fluoreszenzspektrum nicht mehr beobachtet werden können. Das durch den Übergang  $v_{(1)}$  begrenzte kurzwellige Ende des Fluoreszenzspektrums (1,16 in Fig. 4a) steht also in keinem direkten Zusammenhang mit der erregenden Wellenlänge, was durch Vergleich mit dem intensitätsgleichen Spektrum der Fig. 4b hervorgeht. Wenn nämlich Fluoreszenz- und Vergleichsspektrum am kurzwelligen Ende gleicherweise abklingen, wie dies in Fig. 4a und Fig. 4b der Fall ist, so kann das kurzwellige Ende offenbar in keinem Zusammenhang stehen mit der eingeschossenen Frequenz  $v_{\text{abs}}$ , da diese ja in den beiden Spektren verschieden ist. Umgekehrt erkennt man im langwirksamen Teil dieses Spektrums, dass die Intensität der Fluoreszenzbanden mit hohen Quantenzahlen  $v'$  in Fig. 4a ziemlich plötzlich stark hinter derjenigen derselben Banden im Vergleichsspektrum 4b zurückbleibt. Hier liegt also ein augenfälliger Unterschied in den beiden Spektren vor, der nur durch die Verschiedenheit der eingeschossenen Lichtfrequenzen  $v_{\text{abs}}$  bedingt sein kann.

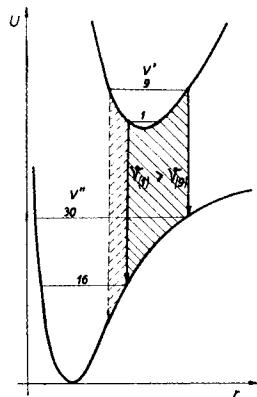


Fig. 5.

Termschema des Fluoreszenzspektrums von  $\text{HgCl}^{37}$  bei Anregung mit  $\lambda$  1935 Å.

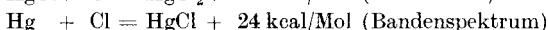
Die Berechnung von  $D_I$  muss also statt mit  $G'(1) = 187 \text{ cm}^{-1}$  richtiger mit  $G'(9) = 1645 \text{ cm}^{-1}$  erfolgen und ergibt dann einen entsprechend kleineren Wert für  $D_I$ , nämlich  $26646 \text{ cm}^{-1}$  oder:

$$D_I = 76,1 \text{ kcal/Mol}$$

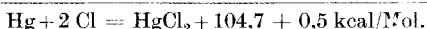
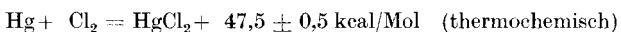
Wir erhalten somit aus demselben Fluoreszenzspektrum, aber aus drei hinsichtlich Spektralgebiet und Intensität verschiedenen Teilen desselben, drei Werte für  $D_I$ . Die verhältnismässig gute Übereinstimmung derselben untereinander zeigt, dass Unterschiede in der Intensität des Fluoreszenzspektrums keine grossen Abweichungen in den Resultaten verursachen, vorausgesetzt allerdings, dass in der hier angegebenen Weise Vergleichsspektren mit herangezogen werden.

### Berechnung der Bildungswärme von Quecksilber(II)-chlorid.

Als Mittel aus den 3 Werten erhält man  $D_I = 77 \pm 1 \text{ kcal/Mol}$ . Andererseits berechnet sich aus der Kantenformel des Bandenspektrums B ein ziemlich genauer, jedoch als oberer Grenzwert anzusehender Betrag für die Dissoziationsenergie  $D_{II}$  des zweiatomigen HgCl-Radikals (I, § 14). Durch Addition dieser beiden Werte bekommt man die Bildungswärme der gasförmigen  $\text{HgCl}_2$ -Molekel aus den gasförmigen Atomen Hg und Cl (bezogen auf  $0^\circ \text{K}$ ):



Diesen aus spektroskopischen Messungen gewonnenen Wert vergleichen wir nun mit dem bekannten Wert, der aus thermochemischen Messungen von *Braune* und *Knoke*<sup>1)</sup> sowie aus der bandspektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergie von Chlor<sup>2)</sup> folgt (alles bezogen auf Gasphase und  $0^\circ \text{K}$ ):



Der Fehlbetrag von 3 bis 4 kcal, um den unser spektroskopisch bestimmter Wert zu klein ist, muss im Wert von  $D_I$  stecken, da der Wert von  $D_{II}$  als oberer Grenzwert nur zu gross sein könnte.

### Abschätzung der thermischen Energie.

Alle Fluoreszenzversuche sind bei derselben Temperatur von  $130^\circ \text{C}$  und dem zugehörigen Sättigungsdruck des  $\text{HgCl}_2$ -Dampfes von rund 1 mm Hg ausgeführt worden. Bisher haben wir stillschweigend angenommen, dass die eingestrahlte Frequenz  $v_{abs}$  nur von schwingungsfreien  $\text{HgCl}_2$ -Molekülen absorbiert wird. Berücksichtigt man aber

<sup>1)</sup> *H. Braune* und *S. Knoke*, Z. physikal. Ch. [A] **152**, 409 (1931).

<sup>2)</sup> *A. Elliott*, Proc. Roy. Soc. London [A] **127**, 638 (1930).

die zusätzliche, thermisch bedingte Schwingungsenergie  $E_v$ , so erhält man als primär zur Verfügung stehende Anregungsenergie  $\hbar\nu_{abs} + E_v$ . Um den Betrag  $E_v$  muss sich also auch der Wert von  $D_I$  erhöhen. Die thermische Energie  $E_v$  lässt sich abschätzen, wenn man die aus der Erfahrung geschöpfte Annahme macht, dass für die Lichteinstrahlung bei einem Dampfdruck von 1 mm Hg die thermisch angeregten Schwingungsterme  $G''(v)$  der  $HgCl_2$ -Molekel so weit berücksichtigt werden müssen, als ihre Besetzungszahl  $N_v$  noch etwa  $\frac{1}{50}$  von derjenigen  $N_0$  des tiefsten Schwingungstermes  $G''(O)$  beträgt. Dann gilt nach Boltzmann:

$$\frac{N_0}{N_v} = e^{\frac{E_v}{kT}}$$

wo  $k$  die Boltzmann'sche Konstante und  $T$  die absolute Temperatur bedeuten. Mit  $N_0/N_v = 50$  und  $T = 400^\circ K$  berechnet sich:

$$E_v = 3,1 \text{ kcal/Mol}$$

Auf Grund dieser Abschätzung dürfte also tatsächlich die Vernachlässigung der thermischen Energie  $E_v$  das Energiedefizit von 3—4 kcal erklären.

Mit Berücksichtigung dieser Korrektur wird:

$$D_I = 77 + E_v = 80 \text{ kcal/Mol}$$

während aus dem thermochemischen Wert folgt:

$$D_I = 104,7 - D_{II} = 80,7 \text{ kcal/Mol.}$$

Als wahrscheinlichster Wert für die Bindungsenergie  $Cl-HgCl$  darf

$$D_I = 80,5 \pm 1,5 \text{ kcal/Mol}$$

angesehen werden.

Es zeigt sich somit, dass die hier zum erstenmal näher untersuchte Fluoreszenzmethode — im Gegensatz zur Absorptionsmethode — durchaus geeignet ist, brauchbare Energiewerte zu liefern, die auf wenige kcal genau sind.

### Zusammenfassung.

Das Ziel der vorliegenden Arbeit besteht in der Ermittlung der Bindungsenergie der dreiatomigen Quecksilber(II)-chlorid-Molekel auf optischem Wege. Die üblichen spektroskopischen Methoden (Bandenkonvergenz, Prädissoziation), die sich bei zweiatomigen Molekülen ausserordentlich erfolgreich erwiesen haben, versagen bei mehratomigen Molekülen fast ausnahmslos. Da ferner die bei mehratomigen Molekülen häufig angewendete Absorptionsmethode, bei der eine bestimmte Bindungsenergie aus dem langwelligen Ende eines kontinuierlichen Absorptionsspektrums abgeleitet wird, als sehr unzuverlässig angesehen werden muss, wird hier eine Fluoreszenzmethode benutzt. Diese Methode findet überall da Anwendung, wo

eine bestrahlte mehratomige Molekel unter Ausstrahlung eines Fluoreszenzlichtes (Zerfallsleuchten) zerfällt, dessen Spektrum ein Bandenspektrum ist.

Bei Bestrahlung von  $\text{HgCl}_2$ -Dampf mit sehr kurzwelligem Licht tritt ein Zerfall in  $\text{HgCl} + \text{Cl}$  ein unter gleichzeitiger Ausstrahlung eines langwelligeren (grünen) Fluoreszenzspektrums des  $\text{HgCl}$ -Radikals. Die Energiedifferenz zwischen den eingestrahlten (kurzwelligen) und den als Fluoreszenzlicht ausgestrahlten (langwelligeren) Lichtquanten gibt ein ungefähres Mass für die Grösse der  $\text{Cl}-\text{HgCl}$ -Bindung. Einen genaueren Wert dieser Grösse erhält man bei Berücksichtigung der Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums, die mit der eingestrahlten Lichtfrequenz variiert. Aus drei unabhängigen Versuchen ergibt sich so ein Wert von 77 kcal/Mol für die  $\text{Cl}-\text{HgCl}$ -Bindung, während der richtige (aus thermochemischen und bandspektroskopischen Daten errechnete) Wert 80,5 kcal/Mol beträgt. Es wird gezeigt, dass die Abweichung von diesem Wert auf zusätzliche thermische Energie, die sich abschätzen lässt, zurückgeführt werden muss.

Zürich, Physikalisch-chemisches Institut der Universität.  
Anfang Oktober 1941.

---

**145. Über die Beziehungen des Schilddrüsenhormons  
zum Kaliumstoffwechsel**

von I. Abelin.

(8. X. 41.)

Eine Reihe biochemisch wichtiger Substanzen ist nach dem Typus „Substrat—Säure—Base“ gebaut. Unter den Begriff „Substrat“ fallen sowohl Vertreter der Eiweiss-Fett-Kohlehydratgruppe als auch verschiedene andere N-haltige und N-freie Produkte. Die Säurekomponente ist in vielen Fällen die Ortho- oder Pyrophosphorsäure und als Base treten in diesem Komplex entweder organische stickstoffhaltige Verbindungen (Purine, Pyrimidine, Cholin, Colamin usw. usw.) oder anorganische Kationen auf. Zur Kategorie der so konstituierten Stoffe gehören Vitamine, Fermente, die Nucleinsäuren, viele Kohlehydrate und ihre Abbauprodukte. Die Rolle der anorganischen Komponente in diesen biologisch scheinbar bevorzugten Strukturen wird oft vom Kaliumion übernommen. Gemeinsam mit der Phosphorsäure beteiligt sich das Kaliumion an vielen lebenswichtigen Umsetzungen. Da die einzelnen Stoffwechselvorgänge hormonal gesteuert werden, so ergeben sich ferner auf