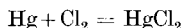


144. Die auf photochemischem Wege ermittelte Bindungsenergie von dampfförmigem Quecksilber(II)-chlorid (HgCl_2)¹⁾

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



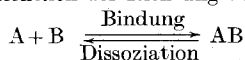
frei wird, Auskunft über das HgCl -Radikal, obwohl sich dessen intermediäre Existenz durch Chemilumineszenz direkt zu erkennen gibt. Es ist daher sehr aufschlussreich, spektroskopische oder photochemische Methoden heranzuziehen, da diese in erster Linie gerade die primär entstehenden kurzlebigen Reaktionsprodukte erfassen können. Die verschiedenen spektroskopischen Methoden²⁾ sollen kurz charakterisiert werden:

Bei zweiatomigen Molekeln lässt sich in sehr vielen Fällen die Bindungs- oder Dissoziationsenergie³⁾ aus Bandenspektren ermitteln, und zwar nach zwei verschiedenen Methoden. Die bekanntere, von *Franck* begründete Methode beruht auf der Konvergenz der Schwingungsquanten eines Bandenspektrums⁴⁾. Die zweite, weniger zuverlässige Methode basiert auf der von *Henri* entdeckten Er-

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

²⁾ 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.

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



⁴⁾ *J. Franck*, *Faraday* **21**, 21 (1925).

scheinung der Prädissoziation¹⁾. 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 Molekeln anwendbar. In Wirklichkeit aber hat hier die erste Methode in keinem Falle (vielleicht mit Ausnahme von Chlordioxyd²⁾), die zweite Methode nur in einem Falle (NO₂)³⁾ sicher, in einigen anderen Fällen (Aldehyde und Ketone⁴⁾) weniger eindeutig zum Ziele geführt. Das hat seinen Grund darin, dass gut ausgebildete Elektronen-Bandenspektren bei mehratomigen Molekeln 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 Molekeln 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 Molekeln 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-

¹⁾ V. *Henri*, Structure des Molécules (Paris 1925).

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

³⁾ V. *Henri*, Faraday **25**, 765 (1929).

⁴⁾ 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 (ν_{abs}) als Resonanzstrahlung (ν_{fl}) wieder ausgestrahlt wird. Die Frequenz ν_{fl} dieser Resonanzfluoreszenz ist nach dem *Stokes'schen* Gesetz gleich oder etwas kleiner als diejenige ν_{abs} des primär absorbierten Lichtes, es gilt also $\nu_{\text{abs}} \geq \nu_{\text{fl}}$.

Dieser Fall ist schematisch in Fig. 1 dargestellt.

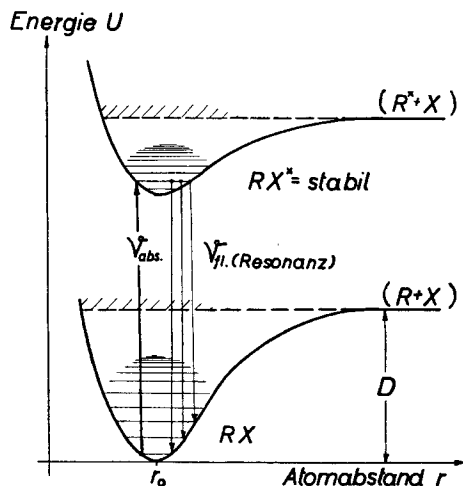


Fig. 1.

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 dissoziiert in irgendwelche stabile oder unstabile, 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 worden¹⁾. 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 schwingungslosen Molekel, dem die potentielle Energie $U = 0$ entspricht, trägt man die

¹⁾ In diesen Figuren sind die Quantenübergänge in der üblichen Weise als Frequenzwerte ν (in cm^{-1}) eingezeichnet, während im Text der Ausdruck $h\nu$ (h = *Planck'sche* Konstante) verwendet wird, wenn von Strahlungsenergie die Rede ist.

gequantelten Energiestufen der einzelnen Schwingungszustände der Molekel, die Schwingungsterme $G(v)$, in Abhängigkeit vom Atomkernabstand r auf. Dadurch erhält man eine muldenförmige Potentialkurve. Jedem Elektronenzustand der Molekel 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 Molekel. In diesen extremen Lagen, den Umkehrstellen der Schwingung, verweilt die Molekel 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 Molekel 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 Schwingungsterme mehr, die Molekel zerfällt in Atome. Allgemein entspricht eine von der Dissoziationsgrenze aus nach unten gehende, muldenförmige Potentialkurve einer stabilen Molekel, eine nach oben steigende Potentialkurve (Abstossungskurve) einer instabilen Molekel. 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 Molekel elektronisch angeregt (RX^*), was meistens der Fall ist, so muss auch eines der Zerfallsprodukte R oder X elektronisch angeregt sein.

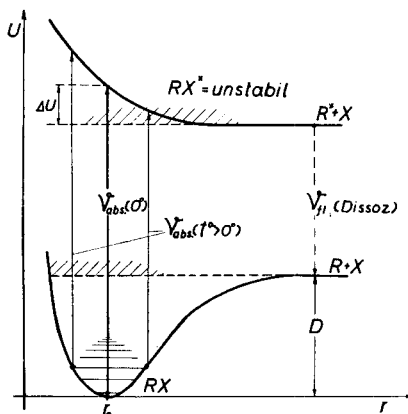


Fig. 2.

Potentialkurvenschema für ein kontinuierliches Absorptionsspektrum (Dissoziation).

1. Absorptionsmethode.

Um durch Bestrahlung einer Molekel eine chemische Bindung im Molekelverband 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 Molekel 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 Absorptionsspektromethode, bei der aus dem langwelligen 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 ΔU , 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 ΔU grösser als die Mindestenergie.

Umgekehrt kann aus der langwelligen Grenze aber auch ein zu kleiner Energiewert gefolgert werden, wenn nämlich das Absorptionsspektrum bei hohen Temperaturen beobachtet wird. Dann werden sich, nach Massgabe des *Boltzmann'schen* Energieverteilungsgesetzes, zahlreiche Molekeln in stark angeregten Schwingungszuständen befinden, von denen aus ebenfalls Quantenübergänge stattfinden ($\nu_{abs}(t > 0^\circ)$ in Fig. 2). Die langwellige Grenze des Absorptionsspektrums (rechter Übergang ν_{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 langwelligen Absorptionsgrenze abgeleiteten Dissoziationswerte behaftet sind.

2. Fluoreszenzmethode.

Günstiger liegen die Verhältnisse dann, wenn die Anregungsenergie $h\nu_{fl}$ des Zerfallsproduktes R^* als Fluoreszenzstrahlung (ν_{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 $\nu_{abs} \subseteq \nu_{fl}$). 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 ν_d in einer Linienverbreiterung bemerkbar machen. Qualitativ ist eine solche Linienverbreiterung auch tatsächlich von *Hogness* und *Franck*¹⁾ und neuerdings auch von *Terrien*²⁾ nachgewiesen worden. Aber für eine quantitative Bestimmung von ΔU 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 Energieüberschuss ΔU nicht nur als kinetische, sondern auch als innere Energie (Rotations- und Schwingungsenergie) des molekularen Zerfallsproduktes bemerkbar machen, was sich in der Bandenstruktur des Fluoreszenzspektrums widerspiegeln muss. Dies ist der hier interessierende Fall.

Voraussetzung für diesen Fall ist also, dass die primäre 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:

$H_2O \rightarrow OH^* + H$, $NH_3 \rightarrow NH_2^* + H$, $CH_3CN \rightarrow CN^* + CH_3$, $CH_3OH \rightarrow OH^* + CH_3$, $HCOOH \rightarrow OH^* + HCO^3)$, $N_2O \rightarrow NO^* + N^4)$, $H_2O_2 \rightarrow OH^* + OH^5)$, $JCN \rightarrow CN^* + J^6)$, ferner folgende Metallhalogenverbindungen ($X = Cl, Br, J$):
 $PbX_2 \rightarrow PbX^* + X^7)$, $HgX_2 \rightarrow HgX^* + X^8)$, $CdX_2 \rightarrow CdX^* + X^9)$, $BiX_3 \rightarrow BiX^* + 2 X^{10)}$,
 $SnX_4 \rightarrow X_2^* + SnX_2^{11)}$, $Cu_2X_2 \rightarrow CuX^* + CuX^{12)}$, $InX_2 \rightarrow InX^* + X^{13)}$.

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

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

²⁾ J. Terrien, Ann. physique **9**, 477 (1938).

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

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

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

⁶⁾ A. Jakovleva, Acta physicochim. URSS. **9**, 665 (1938).

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

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

⁹⁾ E. Oeser, Z. Physik **95**, 699 (1935).

¹⁰⁾ H. Neujmin, Phys. Z. Sow. **2**, 422 (1932).

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

¹²⁾ J. Terrien, Ann. physique **9**, 477 (1938).

¹³⁾ 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 kurzwelligen Ultraviolett (2500 bis 1850 \AA), 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 HgCl geglückt ist¹⁾, 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 kurzwelligen Ultraviolett, unterhalb 1950 \AA , ein kontinuierliches Absorptionsspektrum. Bestrahlung mit Licht von einer in diesem Spektralgebiet liegenden Frequenz ν_{abs} erregt ein grünes Fluoreszenzlicht, dessen Spektrum (ν_{fl}) das oben erwähnte Bandenspektrum B des zweiatomigen HgCl -Radikals ist. Es findet also ein photochemischer Zerfall der dreiatomigen Molekel statt, der in unmittelbar aufeinanderfolgenden Stufen folgendermassen verläuft (vgl. hierzu Fig. 3).

Die Energiedifferenz $h(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}})$ zwischen ein- und ausgestrahlter Lichtquantenenergie ist mindestens gleich, im allgemeinen aber um ΔU grösser als die Energie D_1 , die der Zerfall von 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 ΔU ab. Der Energieüberschuss ΔU wird teils in kinetische Energie der Zerfallsprodukte HgCl^* und Cl , teils in Schwingungs- und Rotationsenergie der angeregten 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.

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

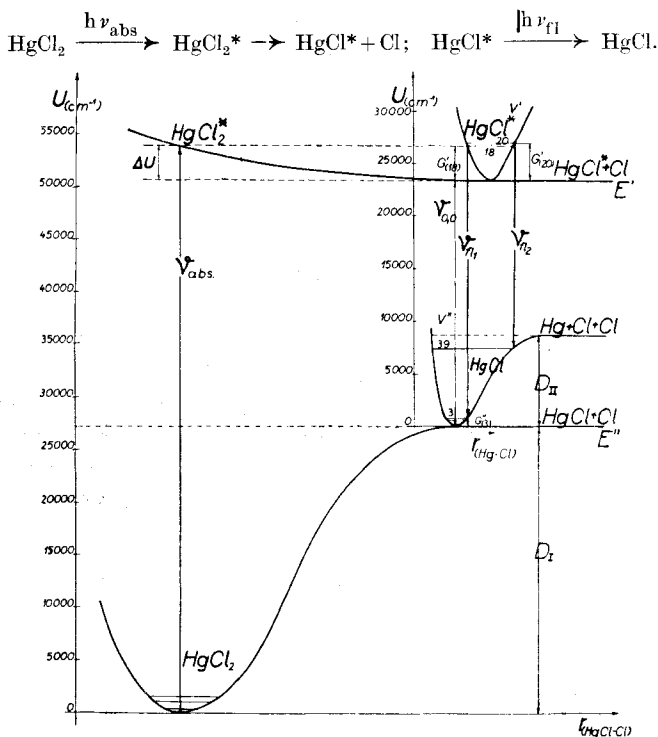


Fig. 3.
Potentialkurven von HgCl_2 und HgCl .

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 $\nu_{\text{fl}} = \nu_{\max}$ des Fluoreszenzspektrums nicht überschritten werden. Nun darf man aber im allgemeinen nicht einfach

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

setzen, wie dies üblicherweise getan wird. Dies ist nur dann berechtigt, wenn der Quantensprung ν_{\max} von G'_{\max} nach dem tiefsten Schwingungsterm $G''(0)$ des unteren Elektronenterms (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 (cm^{-1}) und die Energiewerte in Kilokalorien pro g Mol

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

An Hand der Potentialkurven von Fig. 3, in der die aus der Kantenformel bekannten Energiewerte in cm^{-1} maßstäblich 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 λ 1855 Å. Bei Bestrahlung von HgCl_2 -Dampf mit dem ungefilterten Licht des Aluminiumfunken liegt die kurzwelligste, fluoreszenz-erregende Wellenlänge bei 1855 Å ($\nu_{\text{abs}} = 53892 \text{ cm}^{-1}$). Das Fluoreszenzspektrum von HgCl reicht dann auf stark exponierten Aufnahmen von 5650 bis etwa 3880 Å (während dasselbe Spektrum bei Erregung in einer elektrischen Entladung bis gegen 3100 Å 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 $\nu', \nu'' = 18,3$ 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:

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

2. Aus den violett abschattierten Banden bei Erregung mit λ 1855 Å. Die oben betrachteten rotabschattierten Fluoreszenzbanden (ν_{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 (ν_{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 λ 1855 Å kann als kurzwelligste dieser violettabschattierten Banden noch $\nu_{\text{max}} = \nu_{\text{fl}_2} = 19625 \text{ cm}^{-1}$ mit den Quantenzahlen $\nu', \nu'' = 20, 39$ beobachtet werden. Die Quantennummerierung ist allerdings nicht ganz sicher, sie dürfte aber in bezug auf ν' auf ± 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:

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

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

¹⁾ 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.

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

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

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 $\nu' > 1$, im Maximum mit $\nu' = 9$ auf, obwohl sie langwelliger als die Bande $\nu_{(1,16)}$ liegen.

Diese Tatsache ist allerdings ungewöhnlich, da sonst fast immer die den grössten Frequenzwerten ν_{\max} entsprechenden Quantenübergänge auch von den höchsten $G'(\nu)$ -Termen 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 (vollschraffiertes Gebiet in Fig. 5), während die von denselben Schwingungstermen des linken Kurvenastes ausgehenden Übergänge (gebrochen schraffiertes Gebiet), die weniger intensiv sind, in dem lichtschwachen Fluoreszenzspektrum nicht mehr beobachtet werden können. Das durch den Übergang $\nu_{(1)}$ 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 eingestrahnten Frequenz ν_{abs} , da diese ja in den beiden Spektren verschieden ist. Umgekehrt erkennt man im langwelligen Teil dieses Spektrums, dass die Intensität der Fluoreszenzbanden mit hohen Quantenzahlen ν' 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 eingestrahnten Lichtfrequenzen ν_{abs} bedingt sein kann.

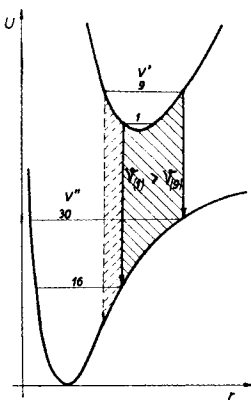


Fig. 5.

Termeschema des Fluoreszenzspektrums von $\text{HgCl}^{37}_{\text{L}}$ bei Anregung mit λ 1935 Å.

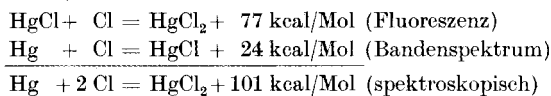
Die Berechnung von D_I muss also statt mit $G'(1) = 187 \text{ cm}^{-1}$ richtiger mit $G'(9) = 1645 \text{ cm}^{-1}$ erfolgen und ergibt dann einen entsprechend kleineren Wert für D_I , nämlich 26646 cm^{-1} oder:

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

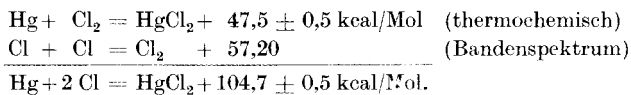
Wir erhalten somit aus demselben Fluoreszenzspektrum, aber aus drei hinsichtlich Spektralgebiet und Intensität verschiedenen Teilen desselben, drei Werte für D_I . Die verhältnismässig gute Übereinstimmung derselben untereinander zeigt, dass Unterschiede in der Intensität des Fluoreszenzspektrums keine 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 HgCl_2 -Molekel aus den gasförmigen Atomen Hg und Cl (bezogen auf 0° K):



Diesen aus spektroskopischen Messungen gewonnenen Wert vergleichen wir nun mit dem bekannten Wert, der aus thermochemischen Messungen von *Braune* und *Knoke*¹⁾ sowie aus der bandenspektroskopisch bestimmten Dissoziationsenergie von Chlor²⁾ folgt (alles bezogen auf Gasphase und 0° 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° C und dem zugehörigen Sättigungsdruck des HgCl_2 -Dampfes von rund 1 mm Hg ausgeführt worden. Bisher haben wir stillschweigend angenommen, dass die eingestrahlte Frequenz ν_{abs} nur von schwingungslosen HgCl_2 -Molekeln absorbiert wird. Berücksichtigt man aber

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

²⁾ 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 $h\nu_{\text{abs}} + E_v$. 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 $1/50$ von derjenigen N_0 des tiefsten Schwingungstermes $G''(0)$ 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 $T = 400^\circ \text{ K}$ 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 Molekeln ausserordentlich erfolgreich erwiesen haben, versagen bei mehratomigen Molekeln fast ausnahmslos. Da ferner die bei mehratomigen Molekeln 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 HgCl_2 -Dampf mit sehr kurzwelligem Licht tritt ein Zerfall in $\text{HgCl} + \text{Cl}$ ein unter gleichzeitiger Ausstrahlung eines langwelligen (grünen) Fluoreszenzspektrums des HgCl -Radikals. Die Energiedifferenz zwischen den eingestrahnten (kurzwelligen) und den als Fluoreszenzlicht ausgestrahlten (langwelligen) Lichtquanten gibt ein ungefähres Mass für die Grösse der Cl-HgCl -Bindung. Einen genaueren Wert dieser Grösse erhält man bei Berücksichtigung der Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums, die mit der eingestrahnten Lichtfrequenz variiert. Aus drei unabhängigen Versuchen ergibt sich so ein Wert von 77 kcal/Mol für die Cl-HgCl -Bindung, während der richtige (aus thermochemischen und bandenspektroskopischen 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