Zeitschrift: Helvetica Physica Acta

Band: 9 (1936)

Heft: VIII

Artikel: Absorptionsspektren und Lebensdauer zweiatomiger Moleküle mit freien Valenzen

Autor: Miescher, E.

DOI: https://doi.org/10.5169/seals-110658

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Mehr erfahren

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. En savoir plus

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. Find out more

Download PDF: 08.08.2025

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, https://www.e-periodica.ch

Absorptionsspektren und Lebensdauer zweiatomarer Moleküle mit freien Valenzen

von **E. Miescher.**

(6. X. 36.)

Inhalt: Mittels eines Schaltmechanismus und damit gekoppelter rotierender Blende werden Absorptionsspektren von Salzdämpfen unmittelbar nach dem Durchgang einer Entladung durch die Absorptionsstrecke aufgenommen. In den Dämpfen von BBr_3, $AlCl_3$, und $AlBr_3$ werden in dieser Weise die aus den Emissionsspektren bekannten, im Ultravioletten gelegenen $^1\Pi - {}^1\Sigma$ Bandensysteme der Radikale BBr, AlCl, AlBr in Absorption beobachtet. Innerhalb einer Zeit der Grössenordnung $^1/_{100}$ sec. nach dem Abschalten der Entladung verschwindet die Absorption allmählich; nach Ablauf dieser „Lebenszeit" sind also die freien Valenzen wieder abgesättigt. Im Dampf von AlJ_3 wird mit gleicher Lebensdauer ein Absorptionssystem von kontinuierlichem Typus des Moleküls AlJ, bestehend aus einer Reihe nach Rot hin konvergierender Maxima gefunden, das den früher im Emissionsspektrum vermissten $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang dieses Moleküls darstellt. Der mit diesem System verbundene Dissoziationsprozess liefert als Dissoziationsenergie von AlJ 2,9 Volt. Das schon früher in Emission im Blauvioletten beobachtete System von AlJ tritt ebenfalls in Absorption auf, jedoch viel schwächer, womit die Deutung dieses Systems als $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang bestätigt wird. Der Prozentsatz der durch die Abschaltmethode erreichten Konzentration der freien Radikale wird zu 1—10% im günstigsten Falle abgeschätzt.

Im $HgCl_2$, $SiCl_4$, CCl_4-Dampf kann nach derselben Methode keine Absorption zweiatomarer Radikale beobachtet werden.

Die Bindungsenergien der Halogenatome in den Halogeniden verschiedener Wertigkeitsstufen der Metalle Bor, Aluminium, Indium werden auf Grund der bisher gemessenen, teils thermochemischen, teils spektroskopischen Daten diskutiert.

Einleitung.

§ 1. Die zweiatomaren Halogenverbindungen der Metalle der Reihe Bor, Aluminium, Gallium, Indium, Thallium sind in den letzten Jahren vielfach Gegenstand spektroskopischer Untersuchung gewesen, so dass über diese Gruppe homologer Moleküle ein reichhaltiges empirisches Material vorliegt. Wie zu erwarten ist, finden sich in den Termschemen dieser Moleküle ausgeprägte gesetzmässige Züge, auf die in früheren Arbeiten hingewiesen ist[1]).

Ga, In und Tl bilden in Dampfform stabile, zweiatomare

[1]) E. Miescher, Helv. Phys. Acta **8**, 279, 1935; dort auch weitere Literatur. Eine vorläufige Mitteilung über einen Teil der Resultate der vorliegenden Arbeit s. Helv. Physica Acta **8**, 486, 1935.

Halogenverbindungen, deren Spektren deshalb vorwiegend aus Absorptionsuntersuchungen bekannt sind. Es ist jedoch bis jetzt nicht möglich gewesen, *Absorptions*spektren der zweiatomaren Halogenverbindungen von Bor und Aluminium zu erhalten, da diese Metalle nur dreiwertige Salze bilden, deren Dämpfe ausschliesslich aus vieratomaren, teilweise sogar polymerisierten Molekülen bestehen. Die bisherigen Kenntnisse beruhen deshalb auf den allein beobachteten Emissionsspektren. Es ist das Ziel der vorliegenden Arbeit nach einer Methode, die im folgenden beschrieben wird, *Absorptions*spektren dieser Moleküle zu gewinnen und damit eine sichere Zuordnung zum Grundzustande und Aussagen über die relative Intensität der verschiedenen Bandensysteme zu ermöglichen.

Methodik.

§ 2. Zu zweiatomaren Molekülen kann Abbau der höheratomaren durch thermische Dissoziation führen. Im vorliegenden Falle der Bor- und Aluminiumsalze wären jedoch hiezu sehr hohe Temperaturen erforderlich, die die Benützung abgeschmolzener Quarzgefässe ausschliessen würden. Wegen der grossen Empfindlichkeit dieser Salze gegen Luft und Spuren von Feuchtigkeit und der enormen Reaktionsfähigkeit der Halogene hätte man mit beträchtlichen experimentellen Schwierigkeiten zu rechnen.

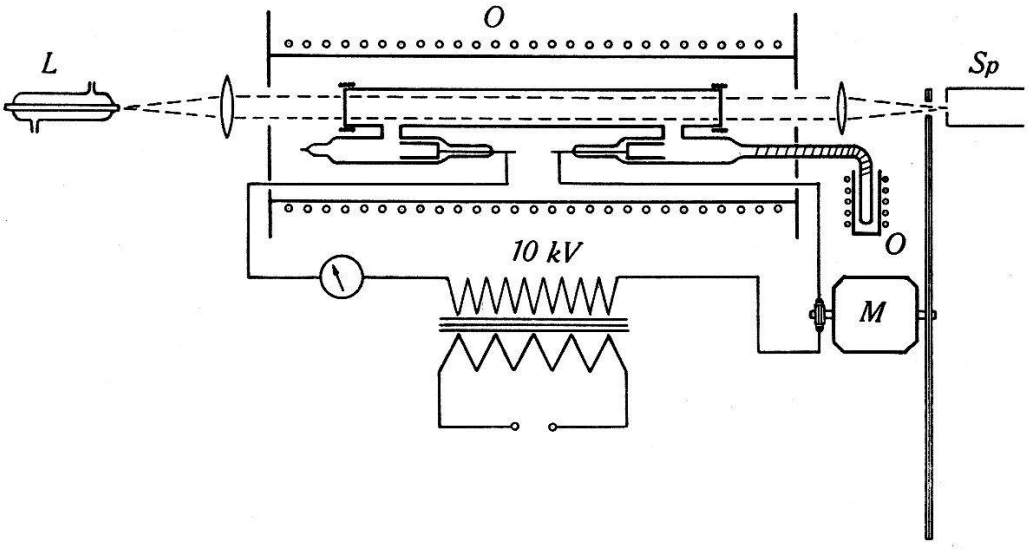
Aus den Emissionsspektren der Geisslerröhren weiss man jedoch, dass in den Entladungen durch die Dämpfe dieser Salze als Folge der hohen Elektronentemperaturen zweiatomare Moleküle existieren. Nach dem Abschalten der Entladung werden diese Moleküle infolge ihrer freien Valenzen je nach dem Grade der Reaktionsfähigkeit mehr oder weniger rasch wieder verschwinden. Die Tatsache, dass im Emissionsspektrum von AlCl von verschiedener Seite[1]) Intensitätsanomalien beobachtet und als Selbstumkehr gedeutet wurden, liess darauf schliessen, dass die Lebenszeit der zweiatomaren Moleküle von solcher Grösse sein kann, dass bei geeigneter Wahl der Bedingungen ihre Konzentration erheblich werden sollte. Die folgende Anordnung, die der von Dorgelo[2]) zum Nachweis metastabiler Atome verwendeten Abschaltmethode nachgebildet ist, führt nun tatsächlich zum gewünschten Erfolg und liefert intensive Absorptionsspektren.

---

[1]) B. N. Bhaduri und A. Fowler, Proc. Roy. Soc. A **145**, 321, 1934. — W. Holst, Zeitschr. f. Phys. **89**, 40, 1934.

[2]) H. B. Dorgelo, Zeitschr. f. Phys. **34**, 766, 1925. Vgl. ferner O. Oldenberg, J. Chem. Phys. **3**, 266, 1935. Diese während der Durchführung unserer Versuche erschienene Arbeit untersucht in ähnlicher Weise die OH-Absorption.

Ein Absorptionsrohr (Fig. 1) aus Quarzglas von 50 cm Länge und 2 cm Durchmesser ist mit zwei seitlichen Ansätzen versehen, die Elektroden aus Reinnickel enthalten. Die Stromzuführung erfolgt über Wolfram-Pyrex-Einschmelzungen mit Übergängen auf Quarz. Das Rohr befindet sich im Innern eines elektrischen Ofens von 12 cm Durchmesser. Ein Ansatz ragt aus dem Ofen heraus und enthält den Substanzvorrat. Durch einen zweiten, kleinen Ofen, oder im Falle der Borsalze durch eine Kältemischung wird der Ansatz auf die dem gewünschten Sättigungsdruck der Substanz entsprechende Temperatur gebracht. Das Verbindungsrohr



L = Wasserstofflampe M = Synchronmotor Sp = Spektrograph O = Ofen

Fig. 1.
Schema der Abschaltmethode.

ist mit einer Heizwicklung versehen, um Kondensation zu vermeiden.

Als Lichtquelle für das kontinuierliche Spektrum dient eine Wasserstofflampe. Durch einen Schaltmechanismus, der mit einer rotierenden Blende verbunden ist, wird gleichzeitig einerseits die Entladung durch den Dampf im Absorptionsrohr und andererseits der Lichtdurchlass derart gesteuert, dass das Licht der Wasserstofflampe periodisch nur während einer sehr kurzen Zeit (1/1000 sec.) zum Spektrographen gelangt. Der Zeitpunkt des Lichtdurchlasses ist dabei — im Betriebe — beliebig einstellbar auf jeden Moment nach dem Abschalten der Entladung. Eine Versuchsreihe mit einer Substanz besteht aus einer Folge von Aufnahmen (vgl. Fig. 2 und 3), wobei jedesmal der Zeitpunkt des Lichtdurchlasses, d. h. die Zeitdifferenz zwischen Abschaltung und Absorptionsaufnahme systematisch verändert wird.

Um Störungen durch Schwingungen im Hochspannungskreis auszuschliessen, erfolgt die Abschaltung auf der Hochspannungsseite des Betriebstransformators und zwar, zwecks Vermeidung von Funkenbildung, durch Antrieb mittels Synchronmotor (1500 Touren pro Minute) in den Nulldurchgängen. Die Einschaltzeit beträgt dabei $\frac{1}{2}$ Periode, die Ausschaltzeit $^3/_2$ Perioden. Die Wasserstofflampe wird an die jeweils geeignete Phase des Drehstromnetzes angeschlossen, so dass die Belichtungsmomente praktisch immer in die Strommaxima fallen.

§ 3. Das Absorptionsrohr wurde an der Hochvakuumpumpe unter Glühen der Elektroden zunächst sorgfältig entgast, darauf das durch mehrmaliges Umdestillieren gereinigte Salz hineinsublimiert und das Rohr von der Pumpe abgeschmolzen. Als Spektrographen dienten Quarzprismenapparate mittlerer Dispersion. Dank der grossen Intensität der benützten Wasserstofflampe, die mit 1 Amp. belastet werden konnte, genügten zu einer Aufnahme etwa 30 bis 45 Sekunden, was einer effektiven Belichtungszeit von ungefähr 1 Sekunde entspricht.

Bei allen Substanzen trat die Absorption der zweiatomaren Moleküle (MX) am intensivsten auf, wenn der Druck des gesättigten Salzes (MX_3) so hoch als möglich gewählt wurde. Aus der Temperatur der festen oder flüssigen Substanz ergab sich unter Benützung der bekannten Dampfdruckkurven ein Maximaldruck der Grössenordnung 10 mm Hg. Bei höheren Drucken setzte die Zündung der Entladung aus. Ein Überschreiten der benützten Zündspannung von 14 kV war infolge Durchschlages nicht möglich. Im Bereich dieser Drucke trat in keinem Fall störende Absorption durch die mehratomaren Moleküle auf. Die Stromstärke im Entladungsrohr wurde in der Regel zu 0,1 bis 0,2 Amp. effektiv gemessen, woraus sich Momentanwerte von maximal etwa 1,5 Amp. berechnen. Eine weitere Erhöhung hatte keine verstärkte Absorption mehr zur Folge.

Die Hauptschwierigkeit während des Betriebes der Entladung bildete die Zersetzung des Salzes und die damit verbundene Abscheidung eines Metallbeschlages auf den Fenstern des Absorptionsrohres. Durch eine um die Rohrenden angebrachte Hilfsheizung konnte das Entstehen des Beschlages auch bei grösster Belastung stark verzögert werden. Ein einmal entstandener Beschlag konnte häufig wieder entfernt werden, indem die Entladung kurze Zeit bei niedrig eingestelltem Dampfdruck betrieben wurde. Es scheint, dass unter diesen Umständen das entstehende Halogen mit dem Metallbeschlag auf dem heissen Fenster reagierte und

ihn wieder in flüchtiges Halogenid verwandelte. Ein erheblicher Halogenüberschuss entstand auch bei grosser Belastung nicht, da das Halogen mit den Nickelelektroden reagieren konnte, jedenfalls war es im Absorptionsspektrum nicht nachzuweisen.

Resultate.

§ 4. *Al-Salze.* Im Falle des $AlCl_3$-Dampfes ergibt die Abschaltmethode in Absorption das Bandensystem des *AlCl*-Moleküls (0,0-Bande 2614 Å.E.), das in Emission schon vielfach untersucht worden ist[1]). Dasselbe gilt für den $AlBr_3$-Dampf; es erscheint

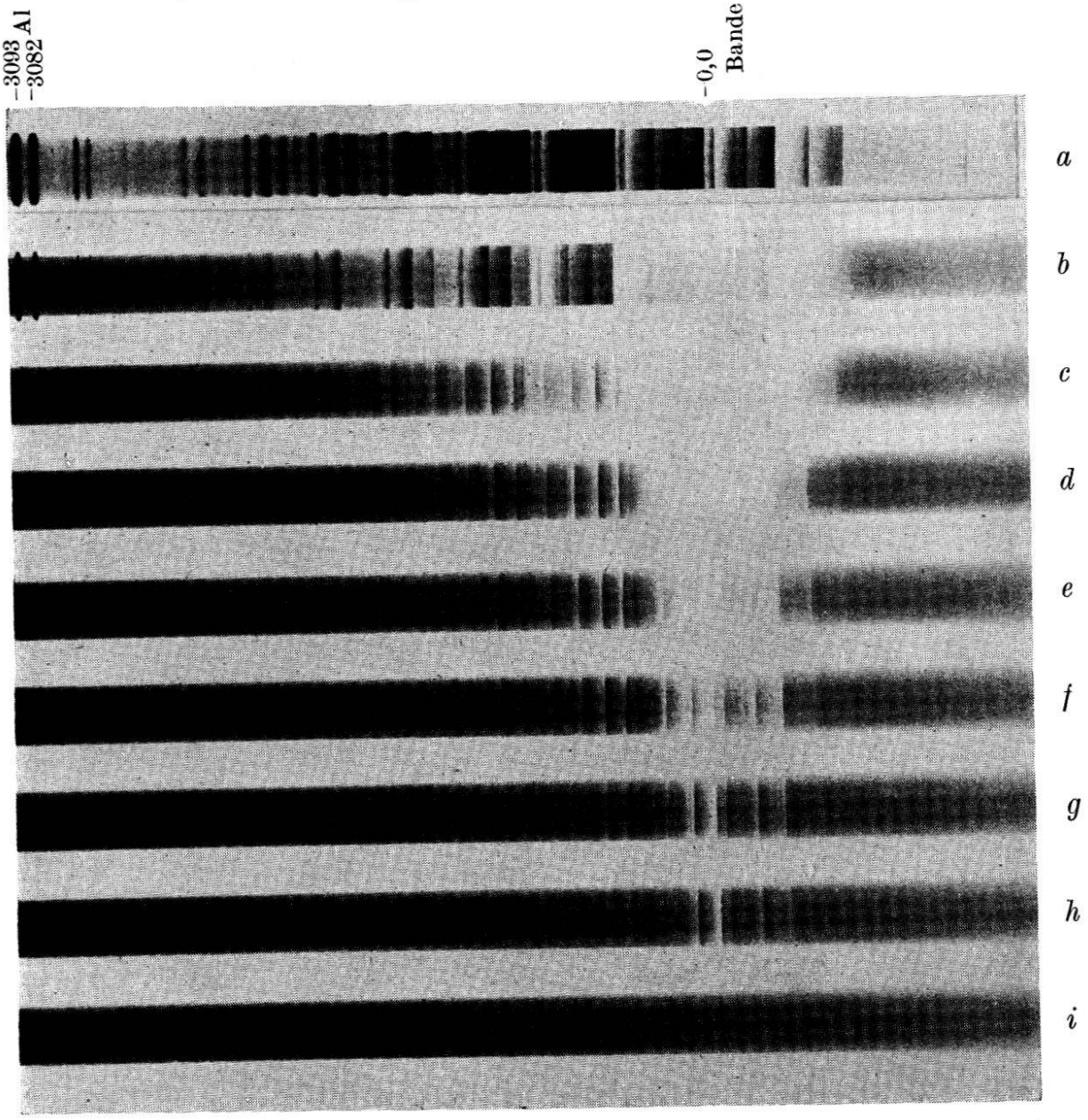


Fig. 2.
a = Emissionsspektrum AlBr. b—i = Absorptionsspektren AlBr.
Die Aufnahmen b—h folgen aufeinander mit Zeitdifferenzen von je $^1/_{1000}$ sec. Auf b noch Emissionsbanden und Al-Linien; starke Selbstumkehr der Banden, die vom Niveau $v'' = 0$ ausgehen.

[1]) Siehe die Tabellen von H. Sponer, Molekülspektren I u. II, 1935 u. 1936.

das ebenfalls aus dem Emissionsspektrum bekannte System von *AlBr* (0,0-Bande 2789 Å.E.)[1]). Hiedurch ist erwiesen, dass der untere Term dieser Systeme in beiden Fällen der Grundzustand der Moleküle ist, wie das schon früher angenommen wurde. Fig. 2 gibt eine Serie von Aufnahmen des AlBr-Absorptionsspektrums wieder, die mit Zeitdifferenzen von 0,001 sec aufeinander folgen, und lässt das allmähliche Abnehmen der Absorption deutlich erkennen. Nach wenigen Hundertsteln Sekunden ist die Absorption völlig verschwunden, es sind somit nach dieser Zeit keine der in der Entladung gebildeten zweiatomaren Moleküle mehr vorhanden.

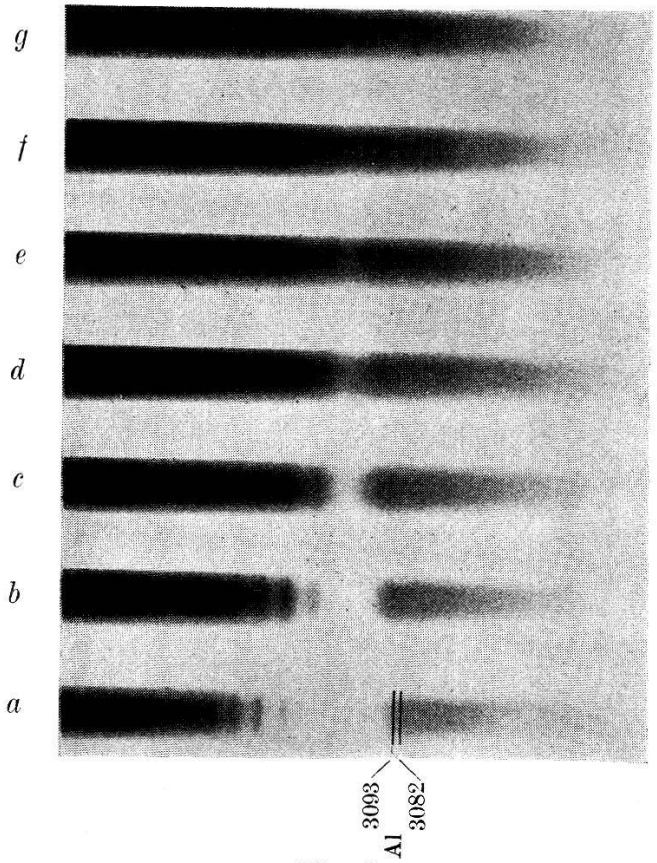


Fig. 3.
Absorptionsspektren AlJ.
Die Aufnahmen *a*—*g* folgen aufeinander mit Zeitdifferenzen von je $^2/_{1000}$ sec.
Auf *a* noch Al-Emissionslinien.

Die beiden Bandensysteme von AlCl und AlBr entsprechen offensichtlich einander, es sind beide schon früher als $^1\Pi - {}^1\Sigma$ Übergänge gedeutet worden. Im Emissionsspektrum des Moleküls *AlJ* konnte dagegen in früheren Untersuchungen[2]) ein analoges System, das bei etwa 3000 Å.E. zu erwarten gewesen wäre, nicht

[1]) Siehe die Tabellen von H. Sponer, Molekülspektren I u. II, 1935 u. 1936.
[2]) E. Miescher, Helv. Phys. Acta **8**, 279, 1935, § 12.

gefunden werden. Es wurde wohl im Blau-Violetten ein Bandensystem von AlJ beobachtet, jedoch von komplizierterer Art, das auf Grund eines Vergleiches mit den Termschemen der zweiatomaren Ga- und In-Halogenide als $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang zu deuten war. Infolge des Ausbleibens des $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Systems wurde vermutet, dass der $^1\Pi$-Term beim AlJ-Molekül nicht mehr stabil sei; es stand dann jedoch zu erwarten, dass im *Absorptions*spektrum an der in Frage kommenden Stelle bei ungefähr 3000 Å.E. ein Kontinuum zu beobachten sein sollte, das den $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang darstellt.

Tatsächlich ergibt nun die Abschaltmethode im AlJ_3-Dampf im Absorptionsspektrum an der erwarteten Stelle ein System von kontinuierlichem Typus. Fig. 3 gibt davon wiederum eine Serie zeitlich im Abstand von 0,002 sec aufeinander folgender Aufnahmen. Das System besteht aus einer Reihe diffuser Absorptionsmaxima, die in Richtung nach längeren Wellen schwächer werden und konvergieren. Die Wellenlängen und Wellenzahlen der Maxima sind in Tabelle 1 enthalten, ausserdem in cm^{-1} die Differenzen

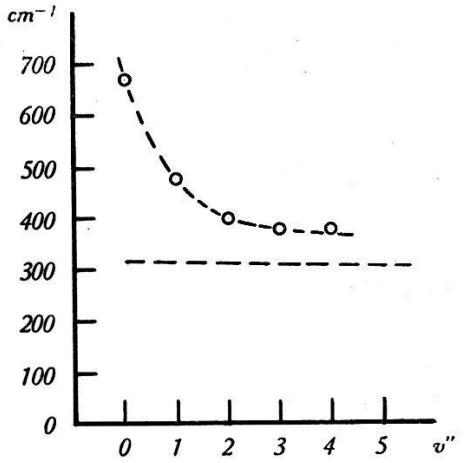


Fig. 4.

Konvergenz der Differenzen der Absorptionsmaxima von AlJ.
Die Gerade gibt die Grösse der Grundschwingungsquanten ω_v'' von AlJ.

aufeinander folgender Maxima. Fig. 4 zeigt in graphischer Darstellung, dass diese Differenzen mit wachsender Laufzahl zu dem aus dem $^3\Pi - {}^1\Sigma$-System bekannten Wert des Grundschwingungsquantes $\omega'' = 316\ cm^{-1}$ des AlJ-Moleküls konvergieren. Das System stellt den Typus III der FINKELNBURG'schen Einteilung[1]) der kontinuierlichen Absorptionsspektren dar und ist als solches völlig analog den $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Systemen von GaBr, InBr und TlJ. Die Potentialkurve des $^1\Pi$-Zustandes verläuft also sehr flach.

[1]) W. FINKELNBURG, Phys. Zeitschr. **34**, 529, 1933.

*

Mithin besteht die Möglichkeit, die Dissoziationsenergie **D**'' des AlJ-Moleküls zu berechnen. Wenn in gleicher Weise, wie dies in den früheren Arbeiten für die ähnlichen MX-Moleküle angenommen wurde, der Grundterm $^1\Sigma$ in unangeregte Atome, der $^1\Pi$-Term in unangeregtes Metall (M) und metastabiles Halogen ($X\ ^2P_{\frac{1}{2}}$) [$E_a = 7600\ \mathrm{cm}^{-1}$] zerfällt, so folgt für

$$\mathbf{D}'' = \nu_\infty - E_a$$
$$30800 - 7600 = 23200\ \mathrm{cm}^{-1}.$$
$$(2{,}9\ \text{Volt})$$

Tabelle 1.

AlJ-Fluktuationen.

v''	$\lambda_{\text{Å.E.}}$	$\nu_{\mathrm{cm}^{-1}}$	$\Delta_{v''}$	$G(v'')$	$\nu + G(v'')$
0	3175	31487		158	31645
			670		
1	3244	30817		472	31289
			477		
2	3295	30340		784	31124
			400		
3	3339	29940		1094	31034
			380		
4	3382	29560		1402	30962
			380		
5	3426	29180		1708	30888

$G(v'')$ = Schwingungsenergie im Zustande v''.
$\nu + G(v'')$ konvergiert gegen ν_∞.

§ 5. Während im Emissionsspektrum dieses $^1\Pi - {}^1\Sigma$-System des AlJ-Moleküls wegen des Zerfalls des Moleküls im angeregten Zustande fehlt, wird dafür, wie schon erwähnt, ein als $^3\Pi - {}^1\Sigma$ gedeutetes System beobachtet. Auch dieses System tritt nach der Abschaltmethode in Absorption auf, jedoch mit sehr viel geringerer Intensität als das vorerwähnte. Auf denjenigen Aufnahmen, die das kontinuierliche System am stärksten zeigen und die bei dem grösstmöglichen Druck des gesättigten Salzes gewonnen sind, können gerade noch schwache Absorptionsbanden bei den Wellenlängen 4565, 4524, 4496, 4428 Å. E. beobachtet werden, die mit den Stellen grösster Intensität des $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Systems im Emissionsspektrum übereinstimmen. Das Verhalten dieses blauvioletten Systems von AlJ gleicht damit im Absorptionsspektrum völlig demjenigen der langwelligeren Systeme der Ga- und In-Halogenide. Als Triplett-Singulett-Übergang besitzt es eine geringere Übergangswahrscheinlichkeit als das kurzwelligere

Singulett-Singulett-System und erscheint deshalb erst bei einer höheren Konzentration der Moleküle.

ROBERT[1]) hat kürzlich durch gleichzeitige Messung von Dampfdruck und Absorption an den Indiummonohalogeniden gezeigt, dass deren Triplett-Singulett-Systeme eine grössenordnungsmässig 10 bis 100-fach kleinere Übergangswahrscheinlichkeit aufweisen als die Singulett-Singulett-Systeme, was auch mit der beobachteten Grösse der Aufspaltung der $^3\Pi$-Terme (~ 700 cm^{-1}) übereinstimmt. Im Falle des AlJ beträgt die Aufspaltung nur 200 cm^{-1}, so dass das Verhältnis der Übergangswahrscheinlichkeiten dem Faktor 100 näher kommen dürfte. Nach ROBERT werden in 5 cm Schichtdicke die $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Systeme bei den In-Salzen in einem Druckbereich von 0,1 bis 0,01 mm erstmals beobachtet. Die Wahrscheinlichkeit des analogen Übergangs im AlJ dürfte von ähnlicher Grösse sein, so dass geschlossen werden darf, dass in 50 cm Schichtdicke dieser Übergang bei Drucken von 0,01 bis 0,001 mm zu beobachten ist. Da die Abschaltmethode noch eben den etwa 100mal schwächeren $^3\Pi - {}^1\Sigma$-Absorptionsprozess nachweisen lässt, so folgt für die Konzentration der zweiatomaren Moleküle im günstigsten Fall ein Partialdruck von 1 bis 0,1 mm. Gemessen am Gesamtdruck der gesättigten Moleküle, der, wie früher erwähnt, im günstigsten Falle ungefähr 10 mm beträgt, ergibt sich somit für den durch die Abschaltmethode erreichten Prozentsatz der zweiatomaren Moleküle 10 bis 1%.

Versuche mittels der Abschaltmethode das entsprechende $^3\Pi - {}^1\Sigma$-System des Moleküls AlBr im $AlBr_3$-Dampf in Absorption zu erhalten, führten nicht zu einem positiven Resultat. Es ist deshalb nicht möglich, die früheren Angaben[2]) über Banden, die als möglicherweise zu diesem System gehörig gedeutet wurden, zu präzisieren. Ebensowenig ergaben die Absorptionsaufnahmen von AlCl Andeutungen von weiteren Banden neben dem bekannten, oben behandelten $^1\Pi - {}^1\Sigma$-System.

§ 6. Die früheren Untersuchungen über die Emissionsspektren von *Bor*halogeniden lieferten sowohl im Falle von BCl wie auch BBr je *ein* als $^1\Pi - {}^1\Sigma$-Übergang zu deutendes System. Die Versuche nach der Abschaltmethode wurden auf den Dampf von BBr_3 beschränkt und ergaben in völliger Analogie zu den Al-Salzen mit grosser Intensität dieses selbe System in Absorption. Damit ist erwiesen, dass auch dieser Übergang vom Grundzustande ausgeht. Es kann kein Zweifel bestehen, dass für das Molekül

[1]) C. ROBERT, Helv. Phys. Acta **9**, 405, 1936.

[2]) E. MIESCHER, loc. cit.

BCl vollkommen gleiche Resultate zu erhalten wären. Von grösserem Interesse hingegen wären Absorptionsversuche am BJ_3-Dampf, leider stand bis jetzt kein wasserfreies Bortrijodid zur Verfügung. Es ist anzunehmen, dass sich in diesem Falle ein kontinuierliches Absorptionssystem von BJ ähnlich demjenigen von AlJ in der Gegend von 3300 Å.E. auffinden lassen müsste. Für die Grösse der Kernfrequenz im Grundzustande wäre etwa 550 cm^{-1} zu erwarten.

Im Gegensatz zu den im Vorhergehenden besprochenen Versuchen an den B- und Al-Halogeniden, die für die zweiatomaren Moleküle dieser Reihen Lebenszeiten von der Grössenordnung 0,01 Sekunden ergaben, verliefen weitere Versuche an anderen leichtflüchtigen Halogeniden mit negativem Ergebnis. Trotz aller Bemühungen und Variieren der Technik gelang es z. B. nicht, im $HgCl_2$-Dampf HgCl-Banden, worüber eingehende Emissions- und Fluoreszenzuntersuchungen vorliegen[1]), in Absorption zu erhalten. Der Misserfolg dürfte durch die Anreicherung von Hg-Dampf in der Entladungsstrecke bedingt sein.

Auch im Dampf von $SiCl_4$ war in der Zeit von 0,001 Sekunden nach dem Abklingen der Emission, d. h. dem Auflösungsvermögen der Apparatur keine Spur von Absorption an den Stellen der intensiven Emissionsbanden von SiCl zu erkennen. Da es unwahrscheinlich ist, dass diese Banden, die neuerdings von Jevons[2]) analysiert worden sind, den Grundzustand nicht einschliessen, ist zu folgern, dass entweder die Absorptionsstärke in diesen Systemen gering ist, oder dass die Lebenszeit des Radikals SiCl unter den gegebenen Bedingungen 0,001 Sekunden nicht überschreitet. Schliesslich sei noch erwähnt, dass auch im CCl_4-Dampf nach der Abschaltmethode keine Bandenabsorption gefunden werden konnte.

Diskussion.

§ 7. Die Ergebnisse und Aussagen, die sich aus den nach der Abschaltmethode gewonnenen Absorptionsspektren hinsichtlich der Terme der zweiatomaren B- und Al-*mono*halogenide ziehen lassen, sind schon in den vorangehenden Abschnitten enthalten.

Obwohl diese Moleküle im spektroskopischen Sinne im Grundzustande eine grosse Stabilität aufweisen (vgl. die Dissoziationsenergien in Tab. 2), so bilden sie doch im Gegensatz zu den ana-

---

[1]) K. Wieland, Zeitschr. f. Phys. **77**, 157, 1932.
[2]) W. Jevons, Proc. Phys. Soc. **48**, 563, 1936.

logen Ga-, In- und Tl-*mono*halogeniden kein stabiles Gas, da sie noch „freie Valenzen" besitzen, die bei Stossprozessen zur Wirkung kommen und schliesslich zur Absättigung führen. Über den Verlauf dieses Absättigungsprozesses können natürlich auf Grund der vorliegenden Versuche keine ins Einzelne gehenden Angaben gemacht werden. Die Verhältnisse im Entladungs- und Absorptionsrohr sind ja schon, was die Zahl der mitbeteiligten Partikel (Al- und Cl-Atome; AlCl, $AlCl_2$, $AlCl_3$, Al_2Cl_6 usw.) betrifft, ganz unübersichtlich. Als experimentelles Ergebnis steht einzig fest, dass die Absättigung in einer Zeit der Grössenordnung $^1/_{100}$ sec. vor sich geht, woraus folgt, dass die freien Radikale viele Stösse ($\sim 10^8$) überdauern. Da innerhalb dieser Zeit bei 10 mm Druck sowohl die Wahrscheinlichkeit eines Wandstosses (Diffusionskoeffizient 10—100 cm^2/sec) als auch eines Dreierstosses besteht[1]), ist es möglich, dass nur solche Stösse das ungesättigte Molekül verschwinden lassen; jedoch bestehen, wie man weiss, auch für den Zweierstoss zwischen mehratomaren Molekülen grosse Reaktionswahrscheinlichkeiten.

Es ist schon mehrfach versucht worden, die Regeln der Valenzbetätigung der Erdmetalle B, Al (3-wertig); Ga, In (1-, 2- und 3-wertig); Tl (1- und 3-wertig) theoretisch zu begründen[2]), wobei jedoch die auf dem Born-Haber'schen Kreisprozess basierenden Berechnungen sich auf den festen Zustand beziehen. Die Übertragung auf den Gaszustand ist nicht möglich, da Anhaltspunkte über die Verdampfungswärmen der hypothetischen Verbindungen wie z. B. AlCl, $AlCl_2$ usw. fehlen.

In Tabelle 2 sind einige energetische Daten zusammengestellt, die sich auf thermochemische oder spektroskopische Messungen stützen; so die bei der Bildung des gasförmigen, gesättigten Salzes (MX_3) aus den Atomen freiwerdende Energie Q und die Dissoziationsenergie D der zweiatomaren Moleküle (MX). Berechnungsart und Zuverlässigkeit dieser Zahlen sind aus den Anmerkungen zur Tabelle zu ersehen.

Es ergibt sich D durchwegs grösser als $Q/3$, d. h. das erste X-Atom ist stärker an das Metallatom gebunden als das zweite und dritte im Mittel. Im Sinne der Spinvalenztheorie wird das verständlich infolge der im Zustande der erhöhten Valenz benötigten Anregung des Metallatoms, die die Bindungsenergie des

---

[1]) K. F. Bonhoeffer und P. Harteck, Grundlagen der Photochemie 1933.

[2]) H. G. Grimm und K. F. Herzfeld, Zeitschr. f. Phys. **19**, 141, 1923; E. Rabinowitsch und E. Thilo, Zeitschr. f. Phys. Chem. B **6**, 284, 1929.

zweiten und dritten X-Atoms verkleinert erscheinen lässt[1]). Ein Prozess nach der Gleichung

$$3\ (MX) \longrightarrow (MX_3) + 2\ (M)$$

ist energetisch nicht möglich, dies spricht zugunsten einer erheblichen Stabilität des MX-Gases.

Tabelle 2.

Bildungs- und Dissoziationsenergien in Volt.

1	2	3	4	5	6	7
MX_n	Q[2])	$Q/3$	D[3])	R_3	$R_2 = Q - D - R_3$	$R_3 - R_2$
BCl_n	10,8	3,6	5,1	5,3	0,4	4,9
BBr_n	8,5	2,8	4,4	4,5	− 0,4	4,9
$AlCl_n$	12,6	4,2	5,3	4,6	2,7	1,9
$AlBr_n$	10,6	3,5	4,3	4,0	2,3	1,7
AlJ_n	8,3	2,8	2,9	3,6	1,8	1,8
$InCl_n$	9,5	3,2	4,5	3,0	2,0	1,0

[2]) Q ist berechnet nach der Gleichung

$$Q = Q_{[MX_3]} + L_M + {}^3/_2\, L_{X_2} + {}^3/_2\, D_{X_2} - L_{MX_3}$$

worin:

$Q_{[MX_3]}$ = Bildungswärme des festen oder flüssigen MX_3 aus den Elementen nach Landolt-Börnstein (L.-B.).

L_M = Sublimationswärme des Metalls ($L_{Al} = 2{,}9$ nach L.-B.; $L_B = 3{,}5$, $L_{In} = 1{,}9$ Schätzung (!) s. Rabinowitsch und Thilo, loc. cit.)

L_{X_2} = Verdampfungs- bzw. Sublimationswärme von X_2 nach L.-B.

L_{MX_3} = „ „ „ „ MX_3 „ „

D_{X_2} = Dissoziationsenergie von X_2.

Reduktion von Q auf 0^0 K ergäbe Korrektionen, die klein sind neben möglichen Fehlern.

[3]) D spektroskopisch nach vorliegender (AlJ) und vorangegangenen Arbeiten. Diese Zahlen stehen und fallen mit der Richtigkeit der vorgenommenen Termzuordnungen. Für die ähnlichen Moleküle TlX (Terenin, Zeitschr. f. Phys. **44**, 713, 1927), InJ und InBr (Wehrli und Miescher, Helv. Phys. Acta **7**, 327, 1934; Fillipov und Sedov, C. R. Acad. U.R.S.S. **4**, 376, 1934) und GaJ (Petrowa, Acta Physicochimica U.R.S.S. **4**, 559, 1936) ist diese Zuordnung durch Photodissoziation bestätigt. Die von Asundi und Samuel, Proc. Ind. Acad. A **3**, 466, 1936 neuerdings angenommenen Werte beruhen dagegen auf einer gewagten Extrapolation.

---

[1]) Vgl. die Abschätzung bei G. Rumer und J. Syrkin, Acta Physicochimica U.R.S.S. **1**, 53, 1934.

Kolonne 5 der Tabelle 2 enthält nach DEB[1]) und SHARMA[2]) die aus der langwelligen Grenze der Absorption der gesättigten Dämpfe berechneten Energien R_3 der Abtrennung des dritten X-Atoms ($MX_3 + R = MX_2 + X$), die als obere Grenzen zu gelten haben. In Kolonne 6 ist alsdann die für das zweite X-Atom verbleibende Bindungsenergie berechnet; sie ergibt sich durchwegs als die kleinste von den dreien. In Kolonne 7 ist schliesslich noch die Differenz zwischen den Abtrennungsenergien des letzten und vorletzten X-Atoms gebildet. Diese Zahlen schliessen zwar entsprechend ihrer Berechnungsart eine sehr erhebliche Unsicherheit ein, vielleicht ist es aber doch kein Zufall, dass sie für die Salze ein und desselben Metalls merklich übereinstimmen und möglicherweise die beim ersten Valenzwechsel erfolgte Anregung des Metallatoms widerspiegeln.

Die Tabelle 2 enthält ferner noch Angaben über die Indiumchloride. KLEMM und BRÄUTIGAM[3]) geben auf Grund thermochemischer Bestimmungen die Gleichung

$$2\,[InCl_2] = [InCl_3] + [InCl] - 0{,}03\ \text{eV}.$$

Mit Hilfe der von ROBERT[4]) gegebenen Verdampfungswärmen dieser Salze ist es möglich, die Gleichung auf den Gaszustand umzurechnen, wobei folgt (ohne Reduzierung auf den absoluten Nullpunkt)

$$2\ InCl_2 = InCl_3 + InCl + 1\ \text{eV}.$$

Es ergibt sich also auch in diesem Falle auf Grund rein thermischer Messungen und ohne Bezugnahme auf eine hypothetische Sublimationswärme von Indium ein Überschuss der Bindungsenergie des dritten Cl-Atoms über die des zweiten. Sein Betrag von etwa 1 ist in Kolonne 7 (Tab. 2) eingetragen. Mit den Werten von Q und D aus Kolonne 2 und 4 können nun auch die in den Kolonnen R_2 und R_3 eingesetzten Bindungsenergien des zweiten und dritten Cl-Atoms einzeln berechnet werden. Aus der langwelligen Grenze der kontinuierlichen Absorption von $InCl_3$ (ROBERT, loc. cit.) ergibt sich als obere Grenze für R_3 4 Volt, somit kein Widerspruch. Im Dampf von $InCl_2$ findet ROBERT diese Grenze nur geringfügig zu kleineren Werten verschoben. Auch dies steht mit den in Tab. 2 gegebenen Zahlen nicht in Wider-

[1]) S. C. DEB, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad **1**, 92, 1931/32.
[2]) R. S. SHARMA, Bull. Acad. Agra and Oudh Allahabad **3**, 87, 1933.
[3]) W. KLEMM u. M. BRÄUTIGAM, Zeitschr. f. anorg. Chem. **163**, 225, 1927.
[4]) C. ROBERT, loc. cit.

spruch, da bei der Photodissoziation von $InCl_2$ ein angeregtes InCl-Molekül zu erwarten ist.

Die Übersicht in Tab. 2 weist auf eine in der Richtung von den Bor- zu den Indiumsalzen zunehmende Stabilisierung der zweiwertigen Stufe, wie es der chemischen Erfahrung entspricht. Die der Berechnung der Zahlen zugrunde liegenden Daten erfordern jedoch, wie noch besonders betont sei, in mancher Hinsicht eine Bestätigung.

Herrn Prof. A. Hagenbach danke ich für sein freundliches Interesse und die Bereitstellung der Institutsmittel, den Herren Prof. M. Wehrli und Dr. K. Wieland für mancherlei freundschaftliche Hilfe.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.