

Die Bindungsenergie im Molekül HgJCl

Autor(en): **Wieland, K.**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **14 (1941)**

Heft VII

PDF erstellt am: **25.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111195>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Die Bindungsenergie im Molekül HgJCl

von K. Wieland (Zürich).

(11. X. 1941.)

Die Bindungsenergiewerte der dampfförmigen Quecksilberhalogenide kennt man aus thermochemischen und spektroskopischen Messungen. Die folgende Zusammenstellung enthält die Energiewerte E für das Chlorid und das Jodid, ausgedrückt in kcal/Mol und bezogen auf Gasphase und 0° K:

		$X = Cl$	$X = J$
I.	Hg + X ₂ = HgX ₂	$E = 47,6 \text{ kcal}^1)$	$= 33,5 \text{ kcal}^1)$
II.	X + X = X ₂	$E = 56,9 \text{ ,, }^2)$	$= 35,4 \text{ ,, }^2)$
III.	Hg + X = HgX	$E = 24 \text{ ,, }^3)$	$= 12 \text{ ,, }^4)$
IV.	HgX + X = HgX ₂	$E = 80,5 \text{ ,,}$	$= 57 \text{ ,,}$

$$(IV = I + II - III)$$

Bei den gemischten Halogenverbindungen des Quecksilbers (HgBrCl, HgJBr und HgJCl) werden thermochemische Methoden (zur Ermittlung der Bildungswärmen) kaum zum Ziele führen, wegen des unvermeidlichen gleichzeitigen Entstehens der reinen Komponenten (HgX₂). Die vorliegende Untersuchung, angeregt durch eine Arbeit von WEHRLI und MÜLLER⁵⁾ über die Absorptions- und Fluoreszenzspektren dieser gemischten Moleküle, soll nun zeigen, wie sich die Bindungsenergie eines solchen Moleküls (HgJCl) auf rein spektroskopischem Wege aus dem Zerfallsleuchten ermitteln lässt.

Wird dampfförmiges Quecksilberhalogenid (HgX₂) mit Licht von hinreichend grosser Frequenz (ν_{abs}) bestrahlt, so zerfällt es unter Emission eines für das Radikal HgX charakteristischen Fluoreszenzlichtes (ν_{fl}) gemäss folgender Reaktionsgleichung:



Unter geeigneten Bedingungen, die kürzlich ausführlich diskutiert worden sind⁶⁾, entspricht dann die Energiedifferenz $h(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}})$ gerade der Energie der Bindung X — HgX.

Experimentelles. Da die hier interessierenden Fluoreszenzspektren des HgCl- und des HgJ-Radikals im sichtbaren Spektral-

gebiet (im Grün bzw. im Blau) liegen, so lassen sich die Wellenlängen der fluoreszenzerregenden Strahlung auf sehr einfache Weise okular ermitteln. Hierzu wird das Licht einer kräftigen Funkenentladung mittels eines einfachen Quarzmonochromators in seine Spektrallinien zerlegt und dann direkt im Innern eines als Fluoreszenzgefäß dienenden Quarzkolbens fokussiert. So lässt sich leicht feststellen, welche Linien fluoreszenzerregend wirken. Bei gleichzeitiger Erregung beider Fluoreszenzspektren können diese durch Vorhalten eines geeigneten Grün- bzw. Blaufilters vors Auge auseinandergehalten werden.

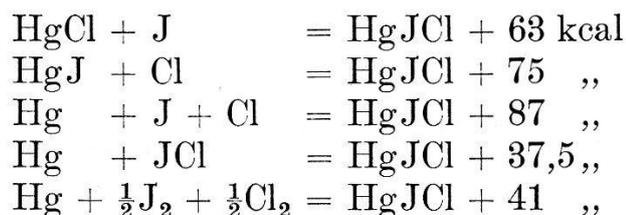
Die fluoreszenzerregende Strahlung liegt für HgCl_2 bei $\lambda \approx 1950 \text{ \AA E.}$ (146,5 kcal), für HgJ_2 bei $\lambda \approx 2300 \text{ \AA E.}$ (124 kcal), die entsprechenden Fluoreszenzspektren (Bandenspektren) von HgCl bzw. HgJ befinden sich im Grün ($\lambda \approx 5600 \text{ \AA E.}$) bzw. Blau ($\lambda \approx 4450 \text{ \AA E.}$). Bei Bestrahlung des Moleküls HgJCl , dem als Verunreinigungen immer auch die reinen Komponenten HgCl_2 und HgJ_2 beigemischt sind, wird die grüne Fluoreszenz des HgCl -Radikals bereits durch $\lambda \approx 2200 \text{ \AA E.}$ (130 kcal) erregt (gleichzeitig mit der blauen Fluoreszenz, die aber nicht von HgJCl , sondern von HgJ_2 herrührt). Die Energie der Bindung J—HgCl ist also um $146,5 - 130 \text{ kcal}$ kleiner als diejenige der Bindung Cl—HgCl und berechnet sich somit zu $80,5 - 16,5 = 64 \text{ kcal}$.

Der Wert dieser Bindungsenergie lässt sich aber auch direkt aus der Energiedifferenz $h(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}})$ bestimmen. Als fluoreszenzerregende Linie (ν_{abs}) wird man zweckmässigerweise eine gut definierte, etwas kurzwelliger als $\lambda = 2200 \text{ \AA E.}$ liegende Linie wählen, so dass das Fluoreszenzspektrum hinreichend kräftig erscheint und mit einem Glasspektrographen mittlerer Dispersion photographiert werden kann. Hierfür hat sich die Cadmium-Linie bei 2144 \AA E. (133,0 kcal) gut bewährt, die als kurzwelligste intensive Linie des Cd-Funkenspektrums von einem 3 mm dicken Kalkspatfenster noch durchgelassen wird. Bei dieser Art der Erregung können im Fluoreszenzspektrum von HgCl , dessen Schwingungsanalyse bekannt ist³⁾, noch Banden festgestellt werden, die vom 13. Schwingungszustand des oberen Elektronentermes ausgehen. Mit $\nu_{\text{fl}} = \nu (v', v'' = 13,0) = 25776 \text{ cm}^{-1}$ (73,5 kcal) wird dann $h(\nu_{\text{abs}} - \nu_{\text{fl}}) = 59,5 \text{ kcal}$. Aus einem früheren, unter analogen Versuchsbedingungen (gleiche Temperatur- und Druckverhältnisse) ausgeführten Fluoreszenzversuch an HgCl_2 ⁶⁾ mit der Aluminiumlinie 1855 \AA E wurde die Energie der Bindung Cl—HgCl im Mittel zu $77,3 \text{ kcal}$ bestimmt. Dieser Wert ist um rund 3 kcal kleiner als der richtige, aus Gleichung IV berechnete Wert, was auf zusätzliche thermische Energie zurückgeführt werden muss. Wenn man daher auch im Falle von

HgJCl noch 3 kcal zu dem optisch gefundenen Wert hinzufügt, so erhält man für die Bindung J—HgCl einen Wert von 62,5 kcal, in befriedigender Übereinstimmung mit dem obigen Wert.

In analoger Weise müsste sich aus dem Auftreten der blauen Fluoreszenz des HgJ-Radikals der Wert für die Bindung Cl—HgJ ermitteln lassen. Während die grüne Fluoreszenz bei HgJCl durch merklich langwelligeres Licht als bei HgCl₂ erregt wird, muss umgekehrt die blaue Fluoreszenz bei HgJCl durch kurzwelligeres Licht als bei HgJ₂ erregt werden. Bei der blauen Fluoreszenz lässt sich dies aber experimentell nicht prüfen, da diese Fluoreszenz bei Erregung mit $\lambda \gtrsim 2300 \text{ \AA}$ immer schon vorhanden ist, infolge der zusätzlichen Anwesenheit von HgJ₂-Molekülen.

Bei Kenntnis der Bindungsenergie von J—HgCl und unter Benützung der bekannten Dissoziationswerte von HgCl, HgJ, Cl₂, J₂ (siehe oben) sowie von JCl (49,5 kcal²) berechnen sich nun die folgenden Bindungsenergiewerte bzw. Wärmetönungen (bezogen auf Gasphase und 0° K):



Der Energiewert der Hg-Cl Bindung ist also beim Molekül HgJCl 5,5 kcal kleiner als bei der reinen Komponente HgCl₂ und umgekehrt beträgt der Wert der Hg-J Bindung bei HgJCl 6 kcal mehr als bei HgJ₂.

Bibliographie.

- 1) H. BRAUNE und S. KNOKE, Z. physik. Chem. (A.) **152** (1931), 409.
- 2) H. SPONER, Molekülspektren I (Springer, Berlin, 1935), p. 18 und 19.
- 3) K. WIELAND, Helv. Phys. Acta **14** (1941), 420.
- 4) K. WIELAND, Z. Phys. **76** (1932), 809 und 810. Verschiedene Gründe sprechen dafür, den Dissoziationswert (Q_2) von HgJ von 0,6 auf 0,5 eVolt zu erniedrigen.
- 5) M. WEHRLI und P. MÜLLER, Helv. Phys. Acta **14** (1941), 134. Herrn Prof. Wehrli bin ich für die freundliche Überlassung einer Probe von Jodquecksilberchlorid zu grossem Dank verpflichtet.
- 6) K. WIELAND, Helv. Chim. Acta **24** (1941), 1285.

Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut der
Universität. Oktober 1941.