

## 102. Valenzkraftmodell und Dissoziation mehratomiger Molekeln

von M. Wehrli und G. Milazzo.

(9. IV. 43.)

Ausgehend vom Valenzkraftmodell wird der Unterschied zwischen den Bindungsenergien  $\delta$  der einzelnen Bindungen und den beobachteten Dissoziationsenergien  $D$  besonders bei dreiatomigen Molekeln näher untersucht. Die beträchtlichen Differenzen werden durch Elektronenumlagerungen während oder nach der Dissoziation erklärt. Dabei wandern die Elektronen aus den getrennten Bindungen in die verbleibenden benachbarten Bindungen hinein, die dadurch gelockert oder verfestigt werden. Umgekehrte Wanderungen, die meistens von Energieverschiebungen begleitet sind, finden bei der Entstehung von Bindungen statt. Bei der Bildung der Wasserstoffbrücke wandert ein Elektron ganz oder teilweise in die entstehende H $\cdots$ O-Brücke hinein. Der spektroskopische Befund beweist, dass dieses Elektron aus der Bindung der benachbarten OH-Gruppe stammt.

Es werden die Bedingungen, bei denen die elastischen Konstanten und die dazugehörige Bindungsenergie  $\delta$  einer Bindung auf andere Bindungen übertragen werden dürfen, diskutiert und bei einer Reihe von dreiatomigen Molekeln erfüllt gefunden. Die Untersuchung der Fluoreszenzspektren der Molekeln HgClBr und HgBrJ ergibt für die Dissoziationsenergien die Werte 69,6 und 63,5 kcal/Mol, falls bei HgClBr das Br-, bei HgBrJ das J-Atom abdissoziiert.

§ 1. Die Spektren der Molekeln geben quantitative Auskunft über die chemischen Bindungen. Zur Deutung und Berechnung der molekularen Eigenfrequenzen, die spektroskopisch ermittelt wurden, hat sich das Valenzkraftmodell nach *N. Bjerrum* als erste Näherung sehr geeignet erwiesen<sup>1)</sup>. Der Vorstellung von einander unabhängiger Valenzstriche oder Bindungen entsprechend, enthält es folgende Annahmen: Kräfte bestehen nur zwischen benachbarten Atomen; Kräfte auf Übernachbarn werden vernachlässigt. Dabei ordnet man für kleine relative Verrückungen der Atome aus den Gleichgewichtslagen jeder Bindung, wie einem elastischen Valenzstriche oder Stabe 3 elastische Konstanten zu, eine Zug- oder Druckkonstante  $k_1$  und zwei Biegekonstanten  $k_2$  und  $k_3$ . Eine Molekel mit  $N$  Bindungen hat dann  $3N$  elastische Konstanten. Sind die Bindungen rotations-symmetrisch, was meistens der Fall ist, so wird  $k_2 = k_3$ , und es genügen zur Berechnung der Schwingungen  $2N$  Konstanten.

Dieses Valenzkraftmodell lässt sich erweitern, indem man nicht nur kleine, sondern auch grosse relative Verrückungen und schliesslich das vollständige Zerreißen der Bindungen in Betracht zieht. Man hat dann jeder einzelnen Bindung, z. B. der  $i$ -ten, den ganzen

---

<sup>1)</sup> Lit. in *K. W. Kohlrausch*, *Der Smekal-Ramaneffekt*, 2 Teile, 1938; *R. Mecke*, Leipzig Vorträge, S. 43, 1931; *G. Sutherland* und *W. Penney*, Proc. Roy. Soc. [A] **156**, 654 (1936).

Kraftverlauf zuzuordnen, wozu sich die Darstellung durch Potentialkurven oder -flächen besonders eignet.

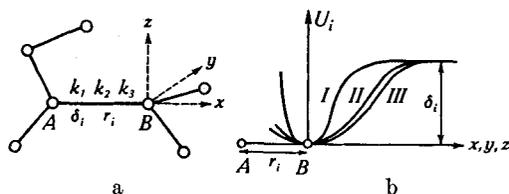


Fig. 1.

Potentialfläche einer Bindung.

Fig. 1a stellt die räumliche Strukturformel einer 7-atomigen Molekel dar. Die  $i$ -te Bindung sei zwischen den Atomen A und B. Hält man A fest (auch gegen Drehung) und verrückt man B samt den übrigen an B gebundenen Atomen um  $x, y, z$  aus der Gleichgewichtslage, so benötigt man dazu die potentielle Energie  $U_i(x, y, z)$ . Fig. 1b zeigt den Potentialverlauf für 3 Spezialfälle, wobei  $k_1 > k_2 > k_3$  angenommen wird. Kurve I gilt, falls sich das Atom B auf der  $x$ -Achse, die durch den Valenzstrich geht, bewegt, Kurve II bei einer Bewegung auf der  $y$ -Achse und III auf der  $z$ -Achse. Für kleine Verrückungen  $x, y$  und  $z$  ist  $U_i$  eine parabolische Potentialmulde mit der Formel:  $U_i = \frac{1}{2}(k_1 x^2 + k_2 y^2 + k_3 z^2)$ . Für grosse Werte von  $x, y$  und  $z$  streben die 3 Kurven der Fig. 1b zusammen, da zum Zerreißen der Bindungen stets dieselbe Energie, die als Bindungsenergie  $\delta_i$  bezeichnet sei, aufgewendet werden muss<sup>1)</sup>. Das quantitative Verhalten aller  $N$  Bindungen einer Molekel wird durch die Angabe der  $N$  muldenförmigen  $U$ -Flächen festgelegt. Nach dem Energiesatze ist die Bildungsenergie  $E$  einer Molekel aus den freien Atomen gleich der Summe aller Bindungsenergien  $\delta_i$ ; somit:

$$E = \sum_1^N \delta_i \tag{1}$$

Besonders einfach wird die Bestimmung der  $\delta_i$ , falls infolge besonderer Symmetrieeigenschaften der Molekel mehrere gleichartige oder äquivalente Bindungen vorliegen. So haben die symmetrischen Sternmolekeln vom Typus  $AB_n$   $n$  gleiche Bindungen ( $H_2O, NH_3, CH_4, SF_6$ ). Dabei lautet Gleichung (1) einfach<sup>2)</sup>:

$$E = n \delta_{AB} \tag{2}$$

Die Bildungsenergie  $E$  ist aber gleichzeitig die Summe aller experimentell ermittelten Dissoziationsenergien  $D_i$ , die zum

<sup>1)</sup> Die Bindungen müssen dabei derart zerrissen werden, dass ein Energieaustausch mit benachbarten Bindungen nicht stattfinden kann.

<sup>2)</sup> Gleichung (2) kann als Definitionsgleichung von  $\delta_{AB}$  betrachtet werden. Entfernt man die  $n$  Atome B symmetrisch vom Atom A, was beliebig langsam geschehen kann, so braucht man zur vollständigen Trennung pro Bindung die Energie  $\delta_{AB}$ .

sukzessiven Abspalten der Atome aus der Molekel benötigt werden. Bei N Bindungen gibt es im Maximum N  $D_i$ -Werte, für welche gilt:

$$E = \sum_1^N D_i \quad (3)$$

Für 2-atomige Molekeln ist D mit  $\delta$  identisch, bei den mehratomigen Molekeln sind dagegen die Bindungsenergien  $\delta_i$  meistens von den Dissoziationsenergien  $D_i$  verschieden. Die Differenz rührt davon her, dass bei der Abtrennung eines Atoms oder Radikales aus einer Molekel nicht nur eine oder mehrere Bindungen zerrissen werden, sondern gleichzeitig oder nachträglich Umlagerungen von Elektronen stattfinden, wodurch ein Teil der verbleibenden Bindungen ihre Potentialflächen U ändern und damit neue Werte von  $k_1, k_2, k_3$  und  $\delta$  erhalten. Bei den symmetrischen Sternmolekeln  $AB_n$  erkennt man solche Umlagerungen am direktesten an der Verschiedenheit der n Dissoziationsenergien  $D_i$  in Gleichung (3), welche oft besser thermochemisch als spektroskopisch gemessen werden können<sup>1)</sup>.

§ 2. In der vorliegenden Arbeit mögen die Verhältnisse an 3-atomigen Molekeln illustriert werden. Für die Molekeln  $AB_2$  und ABC lauten die Gleichung (1) und (3):

$$E_{AB_2} = 2 \delta_{AB} = D_{AB_2}^B + D_{AB} \quad \text{und} \quad (4)$$

$$E_{ABC} = \delta_{AB} + \delta_{AC} = D_{ABC}^B + D_{AC} = D_{ABC}^C + D_{AB} \quad (5)$$

Der obere Index gibt das Atom an, das beim Dissoziationsprozesse abgespalten wird.

Besonders bei den gewinkelten Molekeln können auch kleine Kräfte zwischen den 2 Endatomen B bzw. B und C auftreten, die durch Hinzufügen von  $\delta_{BB}$  bzw.  $\delta_{BC}$ , die bei Abstossung negativ sind, berücksichtigt werden müssen. Dadurch wird das Valenzkraftmodell gegenüber der chemischen Strukturformel etwas verallgemeinert.

Aus Tabelle 1, die eine Reihe von Zahlenwerten enthält, erkennt man, dass bei der Dissoziation aller 3-atomigen Molekeln eine Umlagerung der Elektronen stattfindet, da  $D_{AB_2}$  stets wesentlich von  $D_{AB}$  abweicht<sup>2)</sup>. Nach Gleichung (4) und Tabelle 1 folgt daraus, dass die bei der Dissoziation von  $AB_2$  verbleibende Bindung eine andere Bindungsenergie  $\delta_2$  erhalten hat. Bei  $CO_2, CS_2, NO_2$  und

<sup>1)</sup> F. Bichowsky und F. Rossini, The Thermochemistry of the chemical substances, Reinhold Publishing Corporation, New York 1936; E. Wicke, Ergebnisse der exakten Naturw. 20, 1 (1942). Diese Arbeit ist uns kurz vor Abschluss der vorliegenden Publikation bekannt geworden. Darin wird ebenfalls auf den wesentlichen Unterschied zwischen den  $\delta_i$  und den  $D_i$  hingewiesen. Im übrigen beschränkt sich jedoch der Verfasser auf die Werte der Dissoziationsenergien  $D_i$ , die näher definiert und als Trennungsenergien einzelner Bindungen bezeichnet werden.

<sup>2)</sup> Die kleinste Differenz von 21 kcal zeigt  $H_2O$ . Sie übersteigt die Differenz der Nullpunktenergien von  $H_2O$  und OH erheblich, da diese aus den Eigenfrequenzen berechnet nur 2,1 kcal beträgt.

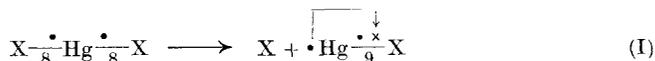
bei den Indiumhalogeniden findet eine Zunahme, bei SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O und den Quecksilberhalogeniden eine Abnahme von  $\delta$  statt. Im gleichen Sinne ändern sich auch ausser bei H<sub>2</sub>O die unabhängig erhaltenen elastischen Konstanten  $k_1$ .

**Tabelle 1.**  
Dissoziationsenergien D, Bildungsenergien E,  
Bindungsenergien  $\delta$  und elastische Konstanten  $k_1$  und  $k_2$

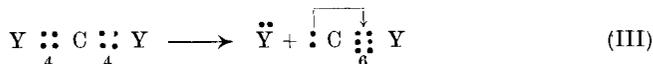
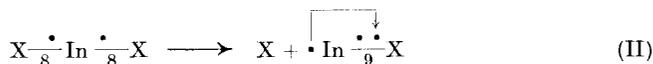
| Molekel           | D <sub>AB<sub>2</sub></sub> | E     | $\delta_1 = \frac{E}{2}$ | $k_1 \times 10^{-5}$ | $\frac{k_2}{k_3} \times 10^{-5}$ | Radikal Molekel | D <sub>AB</sub> = $\delta_2$ | $k_1 \times 10^{-5}$ |
|-------------------|-----------------------------|-------|--------------------------|----------------------|----------------------------------|-----------------|------------------------------|----------------------|
| CO <sub>2</sub>   | 125,4 <sup>1)</sup>         | 336,2 | 168,1                    | 15,2 <sup>5)</sup>   | 0,28                             | CO              | 210,8 <sup>1)</sup>          | 18,9                 |
| CS <sub>2</sub>   | 30 <sup>1)</sup>            | 210   | 105                      | 7,6 <sup>5)</sup>    | 0,14                             | CS              | 180 <sup>1)</sup>            | 8,45                 |
| HgCl <sub>2</sub> | 80,5 <sup>2)</sup>          | 104,5 | 52,3                     | 2,79                 | 0,021                            | HgCl            | 24 <sup>2)</sup>             | 1,53                 |
| HgBr <sub>2</sub> | 71,5 <sup>3)</sup>          | 87,9  | 43,9                     | 2,47                 | 0,014                            | HgBr            | 16,4 <sup>3)</sup>           | 1,16                 |
| HgJ <sub>2</sub>  | 57 <sup>2)</sup>            | 69    | 34                       | 1,82                 | 0,012                            | HgJ             | 12 <sup>2)</sup>             | 0,71                 |
| InCl <sub>2</sub> | 46 <sup>4)</sup>            | 150   | 75                       | —                    | —                                | InCl            | 104 <sup>4)</sup>            | 1,60                 |
| InBr <sub>2</sub> | 42 <sup>4)</sup>            | 127   | 63                       | —                    | —                                | InBr            | 85 <sup>4)</sup>             | 1,35                 |
| InJ <sub>2</sub>  | 42 <sup>4)</sup>            | 111   | 55                       | —                    | —                                | InJ             | 69 <sup>4)</sup>             | 1,11                 |
| NO <sub>2</sub>   | 71,7 <sup>1)</sup>          | 193,7 | 97                       | 9,1 <sup>5)</sup>    | —                                | NO              | 122,0 <sup>1)</sup>          | 15,9                 |
| SO <sub>2</sub>   | 150 <sup>1)</sup>           | 242   | 121                      | 10,0 <sup>5)</sup>   | 0,4 <sup>6)</sup>                | SO              | 92,3 <sup>1)</sup>           | 7,91                 |
| H <sub>2</sub> O  | 120 <sup>1)</sup>           | 219   | 110                      | 7,7 <sup>5)</sup>    | 0,3 <sup>6)</sup>                | HO              | 99 <sup>1)</sup>             | 7,73                 |

D, E und  $\delta$  in kcal/Mol,  $k_1$  und  $k_2$  in Dyn/cm. <sup>1)</sup> E. Wicke (l. c.). Für die Sublimationswärme des Graphites wird 126,4 kcal gesetzt. <sup>2)</sup> K. Wieland, Helv. phys. acta **12**, 295 (1939) I; **14**, 549 (1941) II und Helv. chim. acta **24**, 1285 (1941) III. <sup>3)</sup> Der Wert D<sub>HgBr</sub> = 16,4 kcal folgt nach brieflicher Mitteilung von Hrn. Dr. K. Wieland aus dem HgBr-Spektrum. Ferner gilt:  $D_{HgBr}^{Br} = D_{HgBr_2}^{Br_2} + D_{Br_2} - D_{HgBr}$  wobei  $D_{HgBr_2}^{Br_2} = 42,8$  kcal nach H. Braune und S. Knoke, Z. physikal. Ch. [A] **152**, 409 (1931) und  $D_{Br_2} = 45,1$  kcal nach H. Spomer, Molekülspektren. <sup>4)</sup> W. Wenk, Helv. phys. acta **14**, 355 (1941). <sup>5)</sup> W. Penney und G. Sutherland (l. c.). <sup>6)</sup> K. W. Kohlrusch (l. c.).

Für die lineare Sublimatmolekel HgCl<sub>2</sub> möge der Elektronen-Umlagerungsprozess beschrieben werden. Vor der Dissoziation ist je eines der beiden Valenzelektronen von Hg in den beiden Bindungen, so dass jede Bindung 8 Valenzelektronen zur Verfügung hat. Während der Dissoziation bleibt das zweite Hg-Valenzelektron beim Hg-Atom und wandert dann in die verbleibende HgCl-Bindung hinein, so dass dieser Bindung nachher 9 Valenzelektronen zur Verfügung stehen. Dieses Elektron lockert die HgCl-Bindung, während es vorher in HgCl<sub>2</sub> die —HgCl-Bindung verfestigt hat. Schematisch dargestellt, finden folgende Prozesse<sup>1)</sup> statt, die von einer Energiewanderung  $\delta_2 - \delta_1$  begleitet sind:



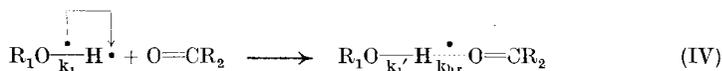
<sup>1)</sup> Die Pfeile sind eckig um eine Verwechslung mit den bei mesomeren Formen üblichen runden Pfeilen zu vermeiden.



X = Halogen, Y = O oder S, • = festigendes Elektron, x = lösendes Elektron. Unter den Bindungen steht die Zahl der Valenzelektronen.

Bei den Indiumhalogeniden wandert mindestens eines der 3 Valenzelektronen in die verbleibende Bindung, die dabei verfestigt wird. Bei CO<sub>2</sub> und CS<sub>2</sub> (Prozess III) sind es sehr wahrscheinlich 2 Elektronen, die in die CY-Bindung gehen, so dass, wie schon *Mecke* (l. c.) schreibt, aus der rotationssymmetrischen Doppelbindung in CO<sub>2</sub> eine Dreifachbindung in CO wird, die der N<sub>2</sub>-Bindung gleicht. In den Fällen II und III bleiben die Elektronen festigend<sup>1)</sup>. Ein Elektron kann prinzipiell in eine Bindung eintreten, ohne eine merkliche k- oder δ-Änderung zu verursachen, oder kann Atomelektron bleiben oder werden.

Bei der Entstehung von Bindungen finden analoge Elektronenwanderungen in umgekehrter Richtung in die erzeugte Bindung hinein statt, aus benachbarten Atomen oder oft aus benachbarten Bindungen, die dann ihre k und δ verändern. Als Beispiel möge die Bildung der H-Brücke herausgegriffen werden, die man bekanntlich auf einfache Art spektroskopisch nachweisen kann. Molekeln mit der OH-Gruppe, z. B. Carbonsäuren, zeigen im Spektrum gewöhnlich eine Gruppenfrequenz mit der Wellenzahl 3500 cm<sup>-1</sup>. Bildet das H-Atom eine Brücke zu einer andern Molekel nach dem Schema:



R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> = Molekelreste, • = festigendes Elektron, k<sub>1</sub>, k<sub>1</sub>' = elastische Konstante der OH-Gruppe, k<sub>b<sub>r</sub></sub> = elastische Konstante der Brücke H····O.

so beobachtet man eine starke Abnahme der OH-Frequenz. Diese kann durch das Entstehen der H····O-Brücke mit der neuen elastischen Konstanten k<sub>b<sub>r</sub></sub> keineswegs verstanden werden, sondern nur durch eine gleichzeitige, wesentliche Abnahme von k<sub>1</sub> der benachbarten OH-Bindung auf k<sub>1</sub>'. Wandert nach (IV) ein festigendes Elektron ganz oder teilweise aus der OH-Bindung in die H····O-Brücke hinein, so muss die elastische Konstante k<sub>1</sub> der OH-Gruppe abnehmen, wie das beobachtet wird. Voraussichtlich nimmt gleichzeitig die Bindungsenergie δ<sub>OH</sub> ab. Der spektroskopische Befund bildet damit einen Beweis für die Elektronenwanderung aus der benachbarten Bindung heraus.

<sup>1)</sup> Falls sich beim Eintreten der Elektronen in die Bindung der Zustand der schon vorhandenen Bindungselektronen nicht ändert, handelt es sich bei den festigenden und lösenden Elektronen um bindende und lockernde Elektronen im Sinne von *Hund*, *Herzberg* und *Mulliken*, s. G. *Herzberg*, Molekülspektren und Molekülstruktur I, 1939.

§ 3. Die Übertragung der elastischen Konstanten  $k$  und der Bindungsenergien  $\delta$  von einer Molekel auf andere ist von besonderer Bedeutung, weil nur dadurch in komplizierten Molekeln die verschiedenen  $\delta_i$  nach Gleichung (1) ermittelt werden können. 4 Faktoren bestimmen hauptsächlich die Form der Potentialflächen  $U_i$  nach Figur 1 und damit die  $k_i$  und  $\delta_i$ : 1) Die Art der Atome A und B am Ende der Bindung. 2) Die Zahl der Elektronen<sup>1)</sup>, die der Bindung zur Verfügung stehen. 3) Der Zustand dieser Elektronen, der oft durch Quantenzahlen dargestellt werden kann. 4) Die Valenzwinkel an den beiden Atomen A und B. Dieser Faktor enthält eine gegenseitige Beeinflussung der Bindungen, die besonders bei kleinen Valenzwinkeln auftreten kann. Diese 4 Faktoren bestimmen die U-Fläche und damit auch den Gleichgewichtsabstand zwischen A und B. Bindungen, die in allen Faktoren gleich sind, werden als äquivalent bezeichnet. Sie treten in einer einzigen oder in verschiedenen Molekeln auf, wobei dann eine Übertragung der  $k$  und der  $\delta$  erlaubt ist. Eine Reihe  $\delta$ -Übertragungen sind schon bekannt<sup>2)</sup>. Weniger weiss man von den  $k$ -Übertragungen. Die gemischten Derivate der symmetrischen Sternmolekeln  $AB_n$  und  $AC_n$  vom Typus  $AB_1C_m$  ( $m + 1 = n$ ) enthalten Bindungen, die mit denen der ungemischten Molekeln äquivalent sein können. Tabelle 2 zeigt die Ergebnisse der  $k$ - und  $\delta$ -Übertragung an gemischten Derivaten von Molekeln der Tabelle 1. Da bei  $ClHgBr$  und  $BrHgJ$  die experimentellen Daten zur  $k$ -Bestimmung nicht ausreichen, werden die durch  $k$ -Übertragung aus den symmetrischen Molekeln berechneten Eigenfrequenzen  $\omega_1$  mit den beobachteten  $\omega_1$ -Werten verglichen. Die  $E$  beob. sind nach Gleichung (5) aus den beobachteten  $D$ , die  $E$  ber. durch  $\delta$ -Übertragung aus den  $\delta$  der Tabelle 1 berechnet worden. Da Beobachtungen nur über das eine der beiden  $D_{BAC}$  vorliegen, ist der andere Wert in Tabelle 2 ebenfalls nach Gleichung (5) berechnet worden. Aus der guten Übereinstimmung der  $k$ -,  $\omega_1$ - und  $E$ -Werte ergibt sich, dass innerhalb der beschränkten Gültigkeit des Valenzkraftsystems die  $k$ - und  $\delta$ -Übertragung auf die Molekeln der Tabelle 2 erlaubt ist. Diese Molekeln sind linear und ihre Endatome homolog, so dass die Elektronenzahl beider Bindungen gleich ist. Inwiefern die  $k$ - und die  $\delta$ -Übertragung in allgemeineren Fällen der Molekeln  $AB_1C_m$  erlaubt ist, kann mangels experimenteller Daten noch nicht entschieden werden.

In vielen organischen Molekeln z. B. in der Reihe  $R_1-(CH_2)_n-R_2$  ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $R_1, R_2 =$  Radikale  $CH_3, COOH$  usw.) ist die  $\delta$ -Übertragung ebenfalls erlaubt. Gleichung (1) ergibt dann für die Bildungsenergie:

$$E = (E_{R_1} + E_{R_2}) + n \cdot 2 (\delta_{CH} + \delta_{CC}) \quad (6)$$

<sup>1)</sup> Da wellenmechanisch ein Elektron sehr wohl zu mehreren Bindungen gehören kann, sind auch Bruchzahlen möglich. Bei den Elektronenwanderungen können ebenso nur Bruchteile von Elektronen wandern, was bei Prozess (IV) wahrscheinlich ist, da die Gruppe  $O-H \cdots O$  meistens unsymmetrisch bleibt.

<sup>2)</sup> *L. Pauling*, Nature of the chemical bond, Cornell University Press 1940, S. 52.

falls  $E_{R_1}$  und  $E_{R_2}$  die für alle Molekeln gleiche Summe der Bindungsenergien  $\delta_i$  in den Radikalen  $R_1$  und  $R_2$  bedeuten. Gleichung (6) entspricht der bekannten Tatsache, dass die Bildungswärme und damit auch die Verbrennungswärme proportional mit der Zahl der  $CH_2$ -Gruppen ansteigt. *Mecke*<sup>1)</sup> hat mittels k-Übertragung die *Raman*-Spektren flüssiger Paraffine samt Isomeren und der eine von uns gemeinsam mit *R. Fichter*<sup>2)</sup> die Ultraspektrale fester Dicarbonsäuren weitgehend deuten können.

**Tabelle 2.**

Beobachtete und durch Übertragung erhaltene elastische Konstanten  $k_1$ , Eigenfrequenzen  $\omega_1$  und Bildungsenergien E.

| Molekel | $k_{AB} \times 10^{-5}$ |                    | $k_{AC} \times 10^{-5}$ |                    | Dissoziationsenergie |                  | Bildungsenergie   |        |
|---------|-------------------------|--------------------|-------------------------|--------------------|----------------------|------------------|-------------------|--------|
|         | in BAC                  | in AB <sub>2</sub> | in BAC                  | in AC <sub>2</sub> | $D_{BAC}^C$          | $D_{BAC}^B$      | E beob.           | E ber. |
| OCS     | 14,2 <sup>1)</sup>      | 15,2 <sup>1)</sup> | 8,0 <sup>1)</sup>       | 7,6 <sup>1)</sup>  | 111                  | 63 <sup>2)</sup> | 274 <sup>2)</sup> | 273    |
| ClHgJ   | 2,9 <sup>3)</sup>       | 2,8 <sup>3)</sup>  | 2,1 <sup>3)</sup>       | 1,8 <sup>3)</sup>  | 62,5 <sup>4)</sup>   | 74,5             | 86,5              | 86,3   |
|         | $\omega_1$ beob.        |                    | $\omega_1$ ber.         |                    |                      |                  |                   |        |
| ClHgBr  | 270 cm <sup>-1</sup> 3) |                    | 260 cm <sup>-1</sup> 3) |                    | 69,6 <sup>5)</sup>   | 77,2             | 93,6              | 96,2   |
| BrHgJ   | 195 cm <sup>-1</sup> 3) |                    | 179 cm <sup>-1</sup> 3) |                    | 63,5 <sup>5)</sup>   | 67,9             | 79,9              | 77,9   |

k in Dyn/cm, D und E in kcal/Mol,  $\omega_1$  Eigenfrequenz der Gegentaktschwingung  $\circ \rightarrow c \rightarrow \leftarrow \circ$  in Wellenzahlen. <sup>1)</sup> *W. Penney* und *G. Sutherland* (l. c.). Diese Werte sind auf sehr vereinfachte Art erhalten worden. <sup>2)</sup> *E. Wicke* (l. c.). <sup>3)</sup> *M. Wehrli* und *P. Müller*. *Helv. phys. acta* **14**, 134, (1941); *P. Müller*, *Helv. phys. acta* **15**, 233 (1942). <sup>4)</sup> *K. Wieland* (l. c. II). <sup>5)</sup> In dieser Arbeit gemessen s. § 4.

Wie die Untersuchung zweiatomiger Molekeln ergab, besteht zwischen den k- und  $\delta$ -Werten einer einzelnen Bindung kein eindeutiger, allgemeiner Zusammenhang.  $\delta$  wächst meistens mit k; hie und da ist aber auch das Gegenteil der Fall. Nach Tabelle 1 hat die OH-Bindung in H<sub>2</sub>O und OH gleiches k aber verschiedenes  $\delta$ . Dagegen können in speziellen Gruppen von Molekeln, wobei sich meistens nur einer der 4 Faktoren, welche die U-Flächen bestimmen, systematisch ändert, einfache Gesetzmässigkeiten zwischen  $\delta$  und k auftreten, wie schon *A. Eucken*<sup>3)</sup> festgestellt hat. Ändern sich innerhalb einer solchen Molekelgruppe die  $\delta$  systematisch oder bleiben sie konstant, so erwartet man ein analoges Verhalten der k, da der Zerreißprozess einer Bindung die elastische Deformation derselben einschliesst. Jedenfalls sind die  $k_1$  mit den  $\delta_1$  und nicht mit den Dissoziationsenergien  $D_1$  in Beziehung zu setzen, da letztere wegen der Elektronenwanderungen für eine einzelne Bindung nicht typisch sind, sondern davon abhängen, welche benachbarte Bindungen vorliegen. Enthält die Molekel Kräfte auf Übernachbarn, so muss das Valenzkraftmodell durch diese Kräfte ergänzt werden. Das ist besonders dann der Fall, wenn in der Molekel Ionen oder polare Gruppen vorhanden sind.

### Experimenteller Teil.

§ 4. Die Bestimmung der Dissoziationsenergien von HgBrJ und HgClBr erfolgte aus den Fluoreszenzspektren nach 2 Methoden von *Wieland* (l. c. II). Bestrahlt man Quecksilberhalo-

<sup>1)</sup> *R. Mecke*, *Z. physikal. Ch.* [B] **36**, 347 (1937).

<sup>2)</sup> *M. Wehrli*, *Helv. phys. acta* **14**, 516 (1941); *R. Fichter*, *Helv. phys. acta* **13**, 309 (1940).

<sup>3)</sup> *A. Eucken*: *Wien-Harms*, *Hdb. der Experimentalphysik* VIII/1, 1929.

genid-Molekeln  $\text{HgXY}$  mit genügend kurzwelliger Strahlung, so zerfallen sie in ein angeregtes  $\text{HgX}$ -Radikal und ein unangeregtes  $\text{Y}$ -Atom. Die absorbierte Energie  $h\nu_{\text{HgXY}}^{\text{abs}}$  verteilt sich dabei in 3 Teile:

$$h\nu_{\text{HgXY}}^{\text{abs}} = D_{\text{HgXY}}^{\text{Y}} + h\nu_{\text{HgX}}^{\text{fl}} + \Delta E \quad (7)$$

$D_{\text{HgXY}}^{\text{Y}}$  ist die gesuchte Dissoziationsenergie,  $\nu_{\text{HgX}}^{\text{fl}}$  die Nullbande des Fluoreszenzspektrums von  $\text{HgX}$  und  $\Delta E$  die Restenergie, die als kinetische Energie der dissoziierten Teilchen oder als Schwingungsenergie des angeregten  $\text{HgX}$ -Radikals verbraucht wird. Bei Methode I vergleicht man den Prozess (7) mit dem analogen an einer symmetrischen Molekel  $\text{HgX}_2$ . Vernachlässigt man die Differenz der beiden  $\Delta E$ , so wird:

$$D_{\text{HgXY}}^{\text{Y}} = D_{\text{HgX}_2}^{\text{X}} - h(\nu_{\text{HgX}_2}^{\text{abs}} - \nu_{\text{HgXY}}^{\text{abs}}) \quad (8)$$

Methode II ist eine Absolutmessung nach Gleichung (7), wobei man zur Bestimmung von  $\Delta E$  annimmt, dass dieses der höchsten noch beobachteten Stufe des angeregten  $\text{HgX}$  entspricht.

Die experimentelle Anordnung wurde in ihren wesentlichen Teilen von *Wenk* (l. c.) übernommen. Die Substanzen hat der eine von uns (*W.*) schon früher gemeinsam mit *P. Müller* (l. c.) verwendet. Zur Bestrahlung der Dämpfe werden die Funken von  $\text{Zn}$  und  $\text{Cd}$  benützt. Neben den von *Wieland* und *Wenk* angeführten Kalkspatfiltern wird zur Trennung der Spektrallinien noch eine wässrige Gelatinelösung verwendet, deren Durchlässigkeit mit der Sektormethode photographisch bestimmt worden ist. Man erkennt aus Tabelle 3, dass mit geeigneten Konzentrationen eine gute Trennung der  $\text{Cd}$ -Linien möglich ist.

Tabelle 3.

Durchgelassene Intensität einer Gelatinelösung  
Schichtdicke 1 cm, Konzentration  $c$ .

| Cd-Wellenlängen                                       | 2194 ÅE  | 2265 ÅE   | 2280 ÅE                                       | 2312 ÅE  |
|---|--|---|---|--|
| $c \begin{cases} 0,02 \% \\ 0,03 \\ 0,08 \end{cases}$ | $\begin{matrix} 2,5 \% \\ 0,4 \\ - \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 23 \% \\ 12,5 \\ 0,33 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 30\% \\ 18 \\ 1 \end{matrix}$ | $\begin{matrix} 63\% \\ 30 \\ 16 \end{matrix}$ |

Experimentelle Ergebnisse: 1)  $\text{HgClBr}$ . Bei Methode I wird in Gleichung (8) die kleinste Photonenenergie benützt, bei der das Fluoreszenzbüschel von Auge gerade noch gesehen werden kann. Die zugehörige Grenzwellenlänge, die von 3 mm Kalkspat noch durchgelassen wird, beträgt 2144 ÅE ( $\text{Cd}$ ), was im Energiemasstab 133,3 kcal ergibt. Setzt man nach *Wieland* bei  $\text{HgCl}_2$  für die Minimalenergie  $h\nu_{\text{HgCl}_2}^{\text{abs}}$  146,6 kcal und für  $D_{\text{HgCl}_2}^{\text{Cl}}$  80,5 kcal, so erhält man aus Gleichung (8) für  $D_{\text{HgClBr}}^{\text{Br}}$  67,2 kcal/Mol. Die günstigste Temperatur zur Fluoreszenzbeobachtung war bei  $\text{HgClBr}$  280° C, während *Wieland* mit  $\text{HgCl}_2$  bei 130° C arbeitete. Infolge dieser Tempe-

raturdifferenz muss nach dem *Boltzmannschen* Verteilungsgesetze noch eine Korrektur von 1,2 kcal addiert werden, so dass der auf 0° K korrigierte Wert von  $D_{\text{HgClBr}}^{\text{Br}}$  68,4 kcal/Mol beträgt.

Die Methode II wurde auf zwei Arten durchgeführt, einmal mit dem Zn-Funken, wobei der Schwerpunkt der anregenden Linien bei 2080 Å lag. Auf den Spektralaufnahmen der Fluoreszenzstrahlung kann noch eine HgCl-Bande festgestellt werden, die nach der Schwingungsanalyse von *Wieland*<sup>1)</sup> zum Übergang  $v' \rightarrow v'' = 8 \rightarrow 31$  gehört. Benützt man für  $\Delta E$  in Gleichung (7) die 8. Energieschwingungsstufe, so erhält man für  $D_{\text{HgClBr}}^{\text{Br}}$  66,3 kcal, wozu noch die Temperaturkorrektur von 4,3 kcal kommt, was auf 0° K bezogen den Wert 70,6 kcal/Mol ergibt. Strahlt man dagegen mit der Cd-Linie 2144 Å (3 mm Kalkspat) ein, so erreicht das  $\Delta E$  lediglich die 2. Energiestufe des angeregten Zustandes, womit eine korrigierte Dissoziationsenergie von 69,7 kcal erhalten wird. Der Mittelwert aus den 3 voneinander unabhängigen Versuchswerten ist 69,6 kcal/Mol.

2) HgBrJ. Die Untersuchung der Dämpfe von HgBrJ und HgBr<sub>2</sub> erfolgte bei 230° C und lieferte nach Methode I die Grenzwellenlängen 2265 Å (Cd-Funke mit 1 cm Gelatinelösung) bzw. 2144 Å (Cd-Funke mit 3 mm Kalkspat). Benützt man für  $D_{\text{HgBr}_2}^{\text{Br}}$  den Wert 71,5 kcal nach Tabelle 1, so erhält man aus Gleichung (8) für die auf 0° K bezogene Dissoziationsenergie  $D_{\text{HgBrJ}}^{\text{J}}$  64,4 kcal/Mol. Die Methode II wird mit der anregenden Wellenlänge von 2265 Å (Cd-Funke mit 1 cm Gelatinelösung der Konzentration 0,02%) durchgeführt. Im Fluoreszenzspektrum von HgBr kann nur die erste Schwingungsenergiestufe des angeregten Zustandes mit Sicherheit festgestellt werden. Unter Verwendung der Schwingungsanalyse von *Wieland* (l. c. I) ergibt sich aus Gleichung (7) bei einer Temperaturkorrektur von 3,8 kcal ein  $D_{\text{HgBrJ}}^{\text{J}}$  von 62,5 kcal/Mol. Der Mittelwert aus beiden Methoden beträgt 63,5 kcal/Mol.

Zum Schlusse ist es uns eine angenehme Pflicht, Herrn *P. D. Dr. K. Wieland* für die freundliche Überlassung beschrifteter Spektralaufnahmen und Herrn *P. D. Dr. M. Fierz* für anregende Diskussionen herzlich zu danken. Der eine von uns (*M.*) dankt noch speziell der *Königlich-Italienischen Akademie* für die Gewährung eines Stipendiums aus der *Volta-Stiftung*, wodurch ihm der Aufenthalt in Basel ermöglicht wurde.

Basel, Physikalische Anstalt der Universität.  
Roma, Istituto Chimico della R. Università.

<sup>1)</sup> *H. Wieland*, *Helv. phys. acta* **14**, 420 (1941).