

114. Thermische Dissoziation und thermodynamische Eigenschaften von HgJ_2 und HgJ in Dampfphase

von K. Wieland und A. Herczog.

(31. XII. 48.)

Die thermische Dissoziation der drei Quecksilberhalogenide HgCl_2 , HgBr_2 und HgJ_2 in Dampfphase ist von *Braune* und *Knoke*¹⁾ innerhalb eines grossen Temperaturintervalls (ca. 500–1200° C) auf Grund von Druckmessungen sorgfältig untersucht und, bei Mitberücksichtigung der Dissoziation der Halogene X_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$), auf das alleinige Gleichgewicht (I) $\text{HgX}_2 = \text{Hg} + \text{X}_2$ zurückgeführt worden. Dieses einfache Zerfallsschema hat sich, im Falle von HgCl_2 , auch durch eine thermodynamisch-statistische Berechnung stützen lassen²⁾. Andererseits konnten wir neuerdings im überhitzten Dampf der Molekeln HgX_2 , oberhalb 1000° C, die Absorptionsspektren der Radikale HgX auffinden, was darauf hindeutet, dass doch auch ein Zerfall gemäss Gleichgewicht (II) $\text{HgX}_2 = \text{HgX} + \frac{1}{2}\text{X}_2$ in Erscheinung tritt. Zur Aufklärung dieser etwas überraschenden Feststellung schien es uns lohnend, das thermische Gleichgewicht eines der drei Quecksilbersalze, dasjenige von HgJ_2 , auf absorptionsspektrographischem Wege einer näheren Prüfung zu unterziehen und ausserdem das vollständige Gleichgewicht dieser Substanz in Dampfphase thermodynamisch-statistisch zu berechnen.

Durch quantitative Absorptionsmessungen des Spektrums des Radikals HgJ , dessen Extinktionskoeffizient ϵ unbekannt ist, lässt sich lediglich die Änderung der Konzentration (in Abhängigkeit von Temperatur und Druck) bestimmen. Das genügt jedoch, um unter geeigneten Versuchsbedingungen die Dissoziationsenergie des Radikals in die Atome zu erhalten. Die Kenntnis dieser wichtigen Grösse, die näherungsweise auch aus einer Konvergenzstelle des Bandenspektrums von HgJ extrapoliert werden kann, bildet die unerlässliche Voraussetzung für die statistische Berechnung des Gleichgewichtes $\text{HgJ} = \text{Hg} + \text{J}$ und damit, in Verbindung mit Gleichgewicht (I), auch für diejenige von Gleichgewicht (II).

Absorptionsspektrographische Untersuchungen.

Das Absorptionsspektrum von HgJ . Im Emissionsspektrum einer mit HgJ_2 beschickten elektrischen Entladung treten mehrere

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

²⁾ *K. Wieland*, Nature **156**, 504 (1945).

Bandensysteme des HgJ-Radikals auf¹⁾, die alle dem Grundzustand angehören und die daher auch in Absorption erscheinen sollten. Im allgemeinen lässt sich das Absorptionsspektrum eines zweiatomigen Radikals in einem thermischen Gleichgewicht erst bei sehr hohen Temperaturen, oberhalb etwa 1000°C, beobachten. Wenn derartige Absorptionenaufnahmen unter genau definierten Druck- und Temperaturverhältnissen ausgeführt werden sollen, so müssen aus Quarz gefertigte Absorptionsrohre bestimmter Länge benützt werden, was eine Beschränkung auf eine Maximaltemperatur von 1200° bedeutet. Im Falle des HgJ₂-Dampfes — wie übrigens bei den meisten mehratomigen Molekeln — dürfen keine grossen Konzentrationen für die Untersuchung des Absorptionsspektrums des Radikals verwendet werden, da anderenfalls das Spektralgebiet, in welchem dieses Spektrum liegt, durch die von HgJ₂ oder von J₂ herrührende, stark überwiegende Absorption überdeckt wird. Das langwelligste Absorptionsgebiet von HgJ₂ breitet sich von λ 2660 Å (Intensitätsmaximum) nach langen Wellenlängen²⁾, das Absorptionsspektrum von J₂ von λ 5000 Å nach kurzen Wellen hin aus, so dass bei höheren Drucken praktisch der ganze dazwischen liegende Spektralbereich überdeckt wird. In einer Schichtlänge von 10 cm konnten wir aber die stärksten Absorptionsbanden des Systems C ($\lambda\lambda$ 3100—2900 Å) von HgJ unter den in Tabelle 1 angegebenen Bedingungen photographieren und photometrisch auswerten:

Tabelle 1.

No.	Nulldruck*) an HgJ ₂	Temperaturbereich in °C
1	14,8 mm	1150 –1180°
2	20,0 mm	1150 –1180°
3	24,7 mm	1150 –1180°
4	3,15 mm + 135 mm Hg	1000 –1180°

*) Unter Nulldruck p_0 soll derjenige Druck verstanden werden, den die betreffende Substanz als ideales Gas bei 0° C haben würde.

Bei rund 10-mal grösseren Konzentrationen an HgJ₂, bei denen das System C von HgJ durch das kontinuierliche Absorptionsspektrum von HgJ₂ völlig überdeckt ist, liess sich ganz schwach der langwellige Teil des blauviolettten Systems B von HgJ feststellen. Eine quantitative Auswertung dieses Systems kommt aber aus verschiedenen Gründen nicht in Betracht.

¹⁾ K. Wieland, Z. f. Physik **76**, 801 (1932).

²⁾ A. Herzog und K. Wieland, Helv. phys. acta **21**, 436 (1948).

Besonders günstig für das Auftreten der Absorptionsbanden von System C erweist sich die in Tabelle 1 unter Nr. 4 angeführte Füllung mit einem grossen Überschuss an Quecksilber. Dieser bewirkt ein Zurückdrängen der Jodkonzentration und damit eine Gleichgewichtsverschiebung zu Gunsten von HgJ . Bei gleicher Menge an HgJ_2 , ohne Überschuss von Hg, kann das Absorptionsspektrum von HgJ auch nicht spurenweise beobachtet werden.

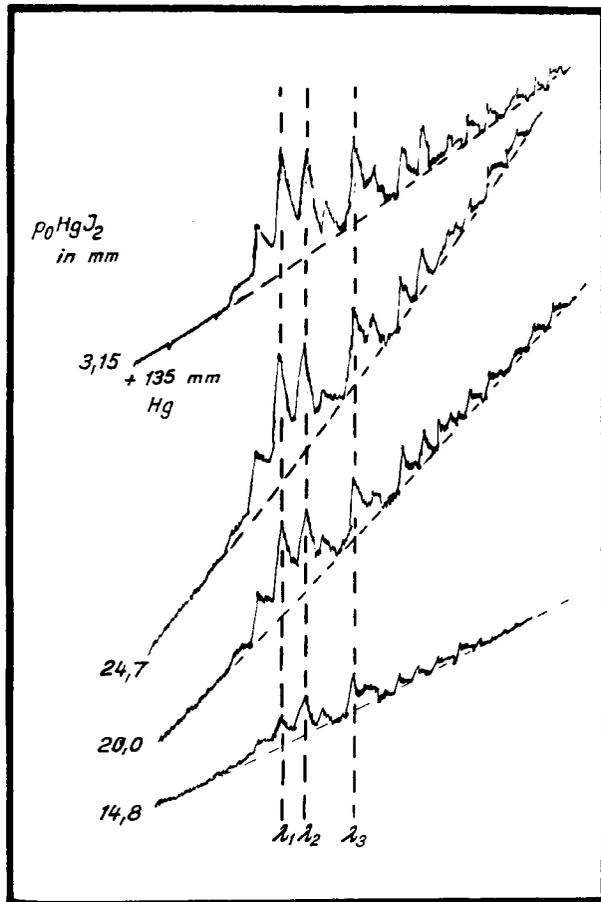


Fig. 1.

Mikrophotogramme der Banden von HgJ bei 1180°C .

Technik der Absorptionenaufnahmen. Für die Absorptionsuntersuchungen wurde je ein 10 cm langes Quarzrohr, das eine bestimmte Menge an HgJ_2 enthielt, zusammen mit einem gleichartigen, leeren Vergleichsrohr in einem elektrischen Ofen auf die gewünschte Temperatur geheizt¹⁾. Als Lichtquelle diente eine stabilisierte Wasserstoff-

¹⁾ Eine nähere Beschreibung der Apparatur siehe in Helv. **29**, 1703 (1946).

lampe mit punktförmigem Lichtfleck, als Spektralapparat das mittlere Modell von *Hilger* mit Quarzoptik. Für die Aufnahmen erwiesen sich feinkörnige Ilford Half-tone Platten als günstig. Auf jeder Platte wurden, durch das leere Vergleichsrohr hindurch, Intensitätsmarken mit Hilfe von rotierenden Sektoren aufgenommen. Fig. 1 zeigt das Mikrophotogramm von Absorptionsaufnahmen der HgJ-Banden bei 1180° C. Mit zunehmender Menge an eingefülltem HgJ₂ nimmt die kontinuierliche Absorption des dreiatomigen Dampfes von der kurzwelligen Seite her (rechts in Fig. 1) zu, d. h. die Neigung des Untergrundes steigt stärker an. Das hat zur Folge, dass die photographischen Expositionszeiten entsprechend länger gewählt werden müssen.

Auswertung der Spektren: Die Absorptionsaufnahmen wurden jeweils für die drei stärksten Banden $\lambda_1 = 3061 \text{ \AA}$ ($v', v'' = 0,1$), $\lambda_2 = 3050 \text{ \AA}$ (0,0), $\lambda_3 = 3028 \text{ \AA}$ (1,0) ausgewertet. Ein photometrisch bestimmter Extinktionswert $\Delta E = E_{\max} - E_{\text{grund}}$ einer Absorptionsbande, gemessen vom Absorptionsmaximum (E_{\max}) bis zum Untergrund (E_{grund}), muss der Konzentration c an HgJ-Radikalen proportional sein. Denn unter den vorliegenden Versuchsbedingungen (sehr kleine Konzentration c und relativ kleines Temperaturintervall 1000°–1200° C) darf der unbekannte Extinktionskoeffizient ϵ als konzentrations- und temperaturunabhängig angenommen werden, so dass das *Lambert-Beer'sche* Gesetz gilt:

$$\Delta E = \epsilon \cdot d \cdot c = \text{prop. } c, \text{ (Schichtlänge } d = \text{konstant).}$$

Aus einer Extinktionsmessung bei der Temperatur T erhält man daher den Partialdruck $(\text{HgJ}) = a \cdot \Delta E \cdot T/273$ und damit die Gleichgewichtskonstante $K_p = (\text{Hg}) \cdot (\text{J})/(\text{HgJ})$ bis auf die temperatur- und konzentrationsunabhängige Konstante a , die (bis auf einen Zahlenfaktor) mit dem nicht bekannten Extinktionskoeffizienten ϵ identisch ist. Da der Partialdruck (HgJ) sicher viel kleiner ist als die übrigen Partialdrucke, so können diese ohne nennenswerten Fehler aus der von *Braune* und *Knoke* bestimmten Gleichgewichtskonstante berechnet werden. Die unter diesen Voraussetzungen ausgewerteten Ergebnisse stellen wir in Tabelle 2 zusammen.

Aus der Gleichung der *van't Hoff'schen* Reaktionsisobare

$$\frac{d(\log K_p)}{d(1/T)} = - \frac{\Delta H_T}{4,574 \cdot T^2}$$

erhält man dann die Wärmetönung (= Dissoziationsenergie) der Reaktion $(\text{HgJ}) = (\text{Hg}) + (\text{J})$ für die mittlere Temperatur $T = 1363^\circ \text{ K}$ im untersuchten Temperaturbereich 1273°–1453° K. Der an Hand von Fig. 2 graphisch ausgewertete Mittelwert beträgt:

$$\Delta H_{1363}^0 = 9760 \pm 1200 \text{ cal/Mol}$$

Die Umrechnung auf 0° K ergibt (unter Berücksichtigung der Vibrationsfrequenz $\omega = 124 \text{ cm}^{-1}$ für HgJ):

$$\Delta H_0^0 = 8220 \pm 1200 \text{ cal/Mol}$$

(Der obere Index 0 bedeutet, dass auf Normalzustand bezogen ist.)

Tabelle 2.

Bestimmung von $\log(aK_p)$, $K_p = \frac{(\text{Hg}) \cdot (\text{J})}{(\text{HgJ})}$

Nulldruck . . .		3,15 mm HgJ ₂ + 135 mm Hg	24,7 mm HgJ ₂	20,0 mm HgJ ₂	14,8 mm
Temperatur ° K .		1273° 1343° 1423° 1453°	1423° 1453°	1423° 1453°	1453°
log (Hg)(J) mm*)		4,020 4,185 4,303 4,338	4,306 4,360	4,157 4,204	3,970
λ_1	ΔE (mittel)	0,065 0,069 0,074 0,073	0,070 0,072	0,052 0,054	0,031
	$-\log \frac{\Delta E \cdot T}{273}$	0,519 0,470 0,414 0,411	0,438 0,417	0,567 0,543	0,783
	log (aK _p)	4,539 4,655 4,717 4,749	4,744 4,777	4,724 4,747	4,753
λ_2	ΔE (mittel)	0,054 0,057 0,062 0,063	0,060 0,061	0,047 0,047	0,027
	$-\log \frac{\Delta E \cdot T}{273}$	0,600 0,553 0,490 0,475	0,505 0,489	0,611 0,602	0,842
	log (aK _p)	4,620 4,738 4,793 4,813	4,811 4,849	4,768 4,806	4,812
λ_3	ΔE (mittel)	0,044 0,047 0,048 0,047	0,045 0,047	0,037 0,036	0,020
	$-\log \frac{\Delta E \cdot T}{273}$	0,688 0,637 0,602 0,602	0,629 0,602	0,715 0,717	0,975
	log (aK _p)	4,708 4,822 4,905 4,940	4,935 4,962	4,872 4,921	4,945

*) Berechnet nach *Braune* und *Knoke*.

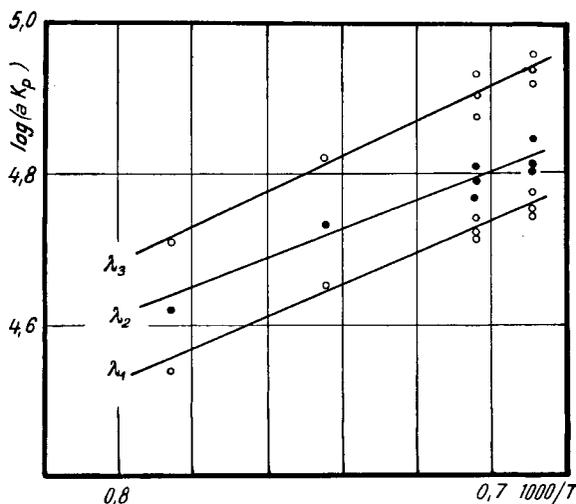


Fig. 2.

Auswertung der Wärmetönung der Reaktion $(\text{HgJ}) = (\text{Hg}) + (\text{J})$.

Aus der Konvergenzstelle des Bandensystems C von HgJ wurde früher¹⁾ ein Wert von 11 000 cal/Mol, neuerdings²⁾ aber aus der Kon-

¹⁾ *K. Wieland*, *Z. f. Physik* **76**, 801 (1932).

²⁾ Noch nicht veröffentlicht.

vergenzstelle des Bandensystems B ein viel zuverlässigerer Wert von 8500 cal/Mol für die Dissoziationsenergie abgeleitet. Dieser letzte Wert, der eher noch als oberer Grenzwert angesehen werden muss, liegt recht nahe bei unserem absorptionsspektrographischen Wert von 8220 cal/Mol. Der wahrscheinlichste Wert für die Dissoziationsenergie von (HgJ) in (Hg) + (J) dürfte sein:

$$\Delta H_0^\circ = 8300 (\pm 500) \text{ cal/Mol.}$$

Berechnung der Gleichgewichtskonstanten¹⁾.

Die Gleichgewichtskonstante K_p ist zufolge der Gleichung:

$$-R \cdot \ln K_p = \frac{\Delta H_0^\circ}{T} + \sum \left(\frac{F^0 - H_0^\circ}{T} \right)' - \sum \left(\frac{F^0 - H_0^\circ}{T} \right)''$$

mit den Freie-Energie Funktionen $(F^0 - H_0^\circ)/T$ der Ausgangs-(') und Endprodukte (') sowie mit der Wärmetönung bei 0° K, ΔH_0° , einer Reaktion verknüpft. Die statistische Berechnung der Freie Energie-Funktion $(F^0 - H_0^\circ)/T$ eines idealen Gases in der üblichen Näherung des harmonischen Oszillators und starren Rotators setzt die Kenntnis des statistischen Gewichtes g_0 des Grundzustandes, der Symmetriezahl s , der Atomabstände r und der Schwingungsfrequenzen ω voraus. Unter allen Metallhalogeniden von der Formel MeX_n ($n \geq 2$) dürften die Quecksilberhalogenide HgX_2 die einzigen sein, bei denen diese molekularen Konstanten genau gemessen sind oder doch zuverlässig abgeschätzt werden können (vgl. Tabelle 3).

Mit diesen Konstanten haben wir die thermodynamischen Funktionen $(F^0 - H_0^\circ)/T$ sowie $(H^0 - H_0^\circ)$ (Wärmeinhalt) von Hg, HgJ und HgJ_2 berechnet (vgl. Tabelle 4).

Die Berechnung der Wärmetönung ΔH_0° für die Reaktion (I) $\text{HgJ}_2 = \text{Hg} + \text{J}_2$ in Gasphase haben wir in Anlehnung an die frühere Berechnung von *Braune* und *Knoke* aus zwei unabhängigen Messungen neu durchgeführt. *B.* und *K.* erhalten aus ihren Druckmessungen im Temperaturbereich 753°–1172° K die empirische Gleichung

$$\log K_p \text{ (I)} = 5,308 - 7223/T$$

¹⁾ Die hier verwendete Nomenklatur ist die in der amerikanischen Literatur, vor allem in den Publikationen des Bureau of Standards übliche. Für die thermodynamisch-statistischen Berechnungen haben wir die in den *Int. Crit. Tables* und auch von *E. B. Wilson* (*Chem. Rev.* **27**, 17 (1940)) angegebenen Zahlenwerte benützt, mit denen auch die Dissoziationskonstante von Jod (*Murphy, Perlman* und *Rollejson*, loc. cit.) berechnet worden ist. Eine Berücksichtigung der neueren, etwas abweichenden Zahlenwerte (siehe z. B. *G. Herzberg*, *Infrared- and Ramanspectra*, 1945) würde innerhalb der hier gegebenen Näherungsmethode an unserem Ergebnis nichts ändern.

Daraus ergibt sich unter Benützung der oben berechneten ($F^0 - H_0^0$)/T-Werte unmittelbar: $\Delta H_0^0 = 33\,300$ cal/Mol.

Tabelle 3.

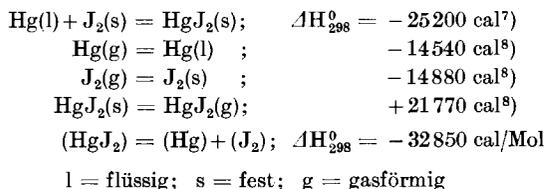
Molekel	Grundzustand	g_0	s	r	ω_s	ω_a	ω_d
HgJ ₂	1Σ	1	2	5,22 ¹⁾	156	235	46 ⁴⁾
HgJ	2Σ	2	1	2,95 ²⁾	—	124 ³⁾	—
Hg	$1S_0$	1	—	—	—	—	—

Tabelle 4.

T° K	- ($F^0 - H_0^0$)/T in cal/Grad. Mol			($H^0 - H_0^0$) in cal/Mol		
	Hg	HgJ	HgJ ₂	Hg	HgJ	HgJ ₂
298°	36,822	59,219	66,191	1480	2505	3847
600°	40,297	65,199	75,570	2980	5196	8299
900°	42,311	68,730	81,253	4469	7875	12753
1200°	43,739	71,256	85,355	5959	10555	17214
1500°	44,848	73,218	88,577	7449	13235	21681

Die ($F^0 - H_0^0$)/T-Werte von J₂ und J nach *Murphy*⁵⁾ finden sich in unserer Arbeit über CdJ₂⁶⁾ tabelliert.

Andererseits ergibt sich durch Umrechnung der von *Varet*⁷⁾ bei Zimmertemperatur gemessenen Wärmetönung:



¹⁾ *A. Gregg, G. Hampson, G. Jenkins und P. Jones*, Trans. Farad. Soc. **33**, 852 (1937).

²⁾ Der Atomabstand des Radikals HgJ lässt sich aus der von *Badger* (*J. Chem. Phys.* **3**, 710 (1935)) angegebenen Beziehung $r = \frac{1}{2} \sqrt[3]{k + \delta}$ ziemlich genau folgendermassen abschätzen: Die Kraftkonstante von HgJ beträgt $k = 4\pi c^2 \omega^2 \mu = 0,715 \cdot 10^5$ dyn/cm. Damit und mit der für die lineare, dreiatomige Molekel HgJ₂ berechneten Konstante $\delta = 1,73$ erhält man $r(\text{HgJ}) = 2,95$ Å. Dieser Wert dürfte auf wenige % richtig sein. Berechnet man nämlich in analoger Weise die experimentell bekannten Atomabstände von CO und von CS mit Hilfe der aus den linearen Molekeln CO₂ bzw. CS₂ ermittelten δ -Werten, so erhält man für $r(\text{CO}) = 1,13$ Å (exp. 1,13) und $r(\text{CS}) = 1,52$ Å (exp. 1,53).

³⁾ *K. Wieland*, Z. f. Physik **76**, 801 (1932).

⁴⁾ *M. Wehrli*, Helv. phys. acta **11**, 339 (1938).

⁵⁾ *G. M. Murphy*, J. Chem. Phys. **4**, 345 (1936).

⁶⁾ Helv. **29**, 1703 (1946).

⁷⁾ *N. Varet*, Ann. chim. **7**, 88 (1896).

⁸⁾ *K. K. Kelley*, Bureau of Mines Bull. 383 (1935), U.S.A.

Umrechnung auf 0° K ergibt $\Delta H_0^0 = 32800$ cal/Mol. Das Mittel aus diesen beiden unabhängigen Bestimmungen sehen wir als den wahrscheinlichsten Wert an:

$$\Delta H_0^0 = 33050 (\pm 300) \text{ cal/Mol.}$$

Die Wärmetönung der Reaktion (II) $\text{HgJ}_2 = \text{HgJ} + \frac{1}{2}\text{J}_2$ in Gasphase berechnet sich nun einfach wie folgt:

$$\begin{aligned} (\text{HgJ}_2) &= (\text{Hg}) + (\text{J}_2) & ; \Delta H_0^0 &= + 33050 \text{ cal Mol} \\ (\text{Hg}) + (\text{J}) &= (\text{HgJ}) & ; \Delta H_0^0 &= - 8300 \text{ cal Mol} \\ \frac{1}{2} (\text{J}_2) &= (\text{J}) & ; \Delta H_0^0 &= + 17750 \text{ cal Mol}^1) \\ (\text{HgJ}_2) &= (\text{HgJ}) + \frac{1}{2} (\text{J}_2); & \Delta H_0^0 &= + 42500 \text{ cal/mol.} \end{aligned}$$

Wir besitzen damit alle Daten, die zur Berechnung der Gleichgewichtskonstanten

$$K_p \text{ (I)} = \frac{(\text{Hg}) \cdot (\text{J}_2)}{(\text{HgJ}_2)} \text{ und } K_p \text{ (II)} = \frac{(\text{HgJ}) \cdot (\text{J}_2)^{1/2}}{(\text{HgJ}_2)}$$

erforderlich sind. Diese beiden Konstanten, in Verbindung mit der bekannten Gleichgewichtskonstante $K_p \text{ (III)} = (\text{J})^2/(\text{J}_2)^{1/2}$, bestimmen das Dissoziationsgleichgewicht des Quecksilberjodid-Dampfes vollständig (vgl. Tabelle 5).

Tabelle 5.
log K_p -Werte.

T°K	$(\text{HgJ}_2) = (\text{Hg}) + (\text{J}_2)$ $\Delta H_0^0 = 33050 \text{ cal.}$	$(\text{HgJ}_2) = (\text{HgJ}) + \frac{1}{2} (\text{J}_2)$ $\Delta H_0^0 = 42500 \text{ cal.}$	$(\text{J}_2) = 2 (\text{J})$ $\Delta H_0^0 = 35514 \text{ cal.}$
298°	- 18,82 (18,93)	- 26,78	- 21,189
600°	- 6,63 (6,73)	- 11,19	- 7,829
900°	- 2,66 (2,72)	- 6,12	- 3,397
1200°	- 0,69 (0,71)	- 3,61	- 1,165
1500°	+ 0,49 (0,49)	- 2,12	+ 0,183

Die in Klammern angeführten Werte sind aus der experimentellen Gleichung von *Braune* und *Knoke* (siehe oben) zum Vergleich mit aufgenommen worden.

Diskussion der Ergebnisse.

Die in Tabelle 5 angeführten Zahlenwerte lassen erkennen, dass die berechneten Konstanten $K_p \text{ (I)}$ im ganzen untersuchten Temperaturbereich recht gut mit den empirisch von *B.* und *K.* bestimmten Konstanten (eingeklammerte Werte) übereinstimmen. Die Annahme von *B.* und *K.*, dass bei der thermischen Dissoziation von HgJ_2 (und analog von HgBr_2 und HgCl_2) das Radikalgleichgewicht (II)

¹⁾ *M. N. Perlman* und *G. K. Rollefson*, J. Chem. Phys. **9**, 362 (1941).

neben Gleichgewicht (I) praktisch nicht ins Gewicht fällt, ist also vollständig berechtigt.

Wir können nun rückwärts die Partialdrucke berechnen, die bei den Druckmessungen von *B.* und *K.* und bei unseren absorptions-spektrographischen Versuchen vorhanden gewesen sein müssen (s. Tabelle 6).

Tabelle 6.

Partialdrucke (in mm) bei vorgegebenem Nulldruck p_0 an undissoziiertem HgJ_2 .

p_0 (HgJ_2)	47,1	3,15 + 135 Hg	24,7
T °K	1172 ^o	1453 ^o	1453 ^o
(Hg)	113,5	719	128,8
(J)	55,2	30,3	177,9
(J_2)	85,9	1,15	39,9
(HgJ_2)	88,7	0,51	3,16
(HgJ)	0,04	0,065	0,066
P_{total}	343,3	751,0	349,8
gemessen	340	(nach <i>Braune</i> und <i>Knoke</i>)	

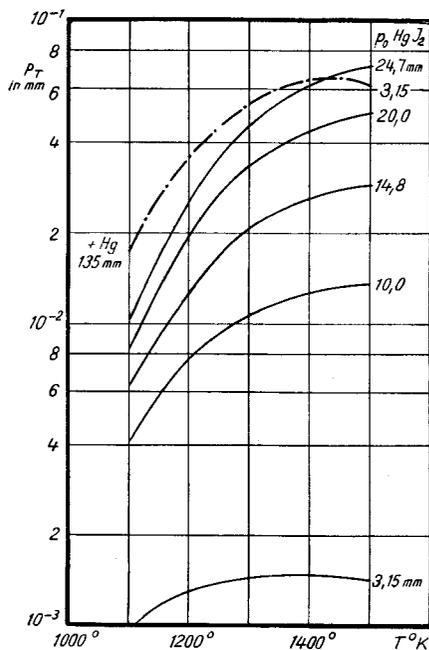


Fig. 3.
Partialdrucke p_T von HgJ .

Es zeigt sich, dass der Partialdruck des Radikals HgJ ausserordentlich klein ist, und zwar im gesamten Temperaturbereich, auch oberhalb 1500°K . Dies erkennt man am besten aus den Kurven von Fig. 3, in welcher die berechneten Partialdrucke von HgJ (in mm) in Abhängigkeit von der Temperatur aufgetragen sind. Die Konzentration an HgJ erreicht bereits in der Nähe von 1500°K , also gerade in dem bei unseren Absorptionsmessungen benützten Temperaturgebiet, ein Maximum.

Der Schnittpunkt der beiden obersten Kurven zeigt ferner, dass, ausgehend von einem Nulldruck $p_0 = 24,7 \text{ mm}$ an undissoziiertem HgJ_2 einerseits und von einem solchen $p_0 = 3,15 \text{ mm} + 135 \text{ mm Hg}$ andererseits, der Partialdruck von HgJ bei $T = 1400^\circ \text{K}$ gleich gross ($= 0,065 \text{ mm}$) sein muss. Unsere Absorptionsmessungen bestätigen dies innerhalb der vorhandenen Fehlergrenze (vgl. Fig. 1 bzw. die daraus abgeleiteten ΔE -Werte in Tabelle 2).

Die Kenntnis des Partialdruckes von HgJ bzw. der entsprechenden Konzentration c in Mol/l gestattet nun nachträglich die Berechnung des molaren dekadischen Extinktionskoeffizienten $\epsilon = \Delta E/c \cdot d$. Für die stärkste Bande ($\lambda = 3061 \text{ \AA}$) ergibt sich $\epsilon = 1,0 \cdot 10^4$. Dieser Zahlenwert stellt allerdings nur einen unteren Grenzwert dar, da er aus einer Bande mit unaufgelöster Rotationsstruktur gewonnen worden und somit nicht unabhängig vom Auflösungsvermögen des benützten Spektrographen ist. Er vermittelt immerhin einen Anhaltspunkt für die Grösse der Absorption von HgJ , wenn wir zum Vergleich etwa die maximalen ϵ -Werte von J_2 ($\epsilon = 2,2 \cdot 10^2$ bei 5000 \AA^1) und von HgJ_2 ($\epsilon = 2,3 \cdot 10^3$ bei 2660 \AA^2) heranziehen. Der grosse Extinktionswert von HgJ , der den maximalen ϵ -Wert von J_2 um rund das 50-fache übertrifft, macht es verständlich, dass absorptionspektrographisch noch Partialdrucke (HgJ) nachgewiesen werden können, die sich durch Druckmessungen längst nicht mehr erfassen lassen.

Die Feststellung, dass das Radikalgleichgewicht (II) neben dem Gleichgewicht (I) praktisch überhaupt nicht ins Gewicht fällt, ist — entgegen einer weitverbreiteten Meinung — keineswegs selbstverständlich. Es besteht kein Zweifel, dass bei den meisten, wenn nicht bei allen anderen dreiatomigen Molekeln mit der Formel AB_2 , insbesondere z. B. bei den näher untersuchten Molekeln H_2O^3 , CdJ_2^4 , PbX_2^5 , das Radikalgleichgewicht (II) durchaus nicht ver-

¹) G. Kortüm und G. Friedheim, Z. f. Naturforschung **2a**, 20 (1947).

²) A. Herzog und K. Wieland, Helv. phys. acta **21**, 436 (1948).

³) R. J. Dwyer und O. Oldenberg, J. Chem. Phys. **12**, 351 (1944).

⁴) K. Wieland und A. Herzog, Helv. **29**, 1703 (1946).

⁵) R. G. Newburgh und K. Wieland, wird in den Helv. chim. acta veröffentlicht.

nachlässigt werden darf und unter Umständen, wie z. B. bei CdJ_2 , das „normale“ Gleichgewicht (I) überwiegen kann. Die Quecksilberhalogenide HgX_2 nehmen in dieser Hinsicht eine ausgesprochene Sonderstellung ein, und dies erklärt sich in erster Linie durch den auffallend grossen Unterschied in der Abtrennenergie des ersten und des zweiten Halogenatoms. Die vielfach herrschende Ansicht, dass die einzelnen Abtrennenergien gleicher Atome in einer mehratomigen Molekel ungefähr gleich gross seien, trifft für HgX_2 auch nicht angenähert zu (vgl. Tabelle 7).

Tabelle 7.

Einzel-Bindungsenergien in kcal/Mol von Molekeln der Formel AB_2
(bezogen auf Gasphase bei 0°K).

Molekel	(BA—B)	(A—B)	(BA—B)/(A—B)	Ref.
HgCl_2 . . .	80	24	3,3	} 1)
HgBr_2 . . .	71	16	4,4	
HgJ_2 . . .	60	8	7,3	
CdJ_2 . . .	57	36	1,7	2)
ZnJ_2 . . .	51	47	1,1	3)
PbCl_2 . . .	78	73	1,1	4)
PbJ_2 . . .	63	46	1,4	4)
CuCl_2 . . .	80	70	1,1	5)
OH_2 . . .	118	100	1,2	6)
CO_2 . . .	125	211	0,6	} 7)
SO_2 . . .	150	92	1,6	
SH_2 . . .	89	73	1,2	
NO_2 . . .	72	122	0,6	

Die in Tabelle 7 angeführten Einzel-Bindungswerte lassen die Sonderstellung der Molekeln HgX_2 deutlich hervortreten. In der ungewöhnlich kleinen Bindungsenergie (A—B) der Radikale HgX er-

1) Contribution à l'étude de la structure moléculaire (Vol. Commém. *Victor Henri*), K. Wieland, p. 229, Liège 1948.

2) K. Wieland und A. Herczog, *Helv.* **29**, 1703 (1946).

3) H. Spomer, *Z. physikal. Ch. (B)* **11**, 425 (1931).

4) B. Popov und M. Neujmin, *Z. Sow. Phys.* **2**, 394 (1932).

5) K. Butkow und Biozowa, *Z. Sow. Phys.* **5**, 393 (1934); J. Terrien, *Ann. physique* **9**, 477 (1938).

6) R. J. Dwyer und O. Oldenberg, *J. Chem. Phys.* **12**, 351 (1944).

7) E. Wicke, *Ergebnisse der exakten Naturwiss.* **20**, 1 (1942).

blicken wir die Ursache dafür, dass diese Radikale im thermischen Gleichgewicht der Molekeln HgX_2 praktisch keine Rolle spielen.

Zusammenfassung.

Die thermische Dissoziation von dampfförmigem HgJ_2 wird durch Absorptionsmessungen und auf Grund thermodynamisch-statistischer Berechnungen untersucht. Aus der quantitativen Auswertung der ultravioletten Absorptionsbanden des Radikals HgJ erhält man als Dissoziationsenergie einen Wert von 8300 cal/Mol. Die statistische Berechnung der Funktionen $(F^0 - H_0^0)/T$ und $(H^0 - H_0^0)$ von HgJ_2 , HgJ und Hg , in Verbindung mit den Wärmetönungen ΔH_0^0 , bestimmen die Gleichgewichtskonstanten $K_p(\text{I}) = (\text{Hg}) \cdot (\text{J}_2) / (\text{HgJ}_2)$ und $K_p(\text{II}) = (\text{HgJ}) \cdot (\text{J}_2)^{1/2} / (\text{HgJ}_2)$ und damit das vollständige Gleichgewicht des HgJ_2 -Dampfes. Es zeigt sich, dass der Partialdruck von (HgJ) im thermischen Gleichgewicht ausserordentlich klein ist, sich aber absorptionsspektrographisch infolge des grossen Extinktionswertes ε noch nachweisen lässt.

Die Feststellung, dass beim thermischen Zerfall von HgJ_2 (und analog von HgBr_2 und HgCl_2) das Radikalgleichgewicht (II) neben dem Gleichgewicht (I) praktisch überhaupt nicht ins Gewicht fällt, bedeutet, dass die Molekeln HgX_2 ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{J}$) unter den meisten anderen Molekeln der Formel AB_2 eine Sonderstellung einnehmen. Dies ist in erster Linie bedingt durch den grossen Unterschied in der Abtrennenergie des ersten und des zweiten Halogenatoms. Die Bindungsenergie von $(\text{JHg}-\text{J})$ beträgt 60, die von $(\text{Hg}-\text{J})$ nur 8 kcal/Mol.

Wir möchten dem *Aluminium-Fonds Schaffhausen* für finanzielle Unterstützung unseren besten Dank aussprechen.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Zürich.