

## Bestimmung der Dissoziationsenergien der gasförmigen Moleküle CuGe, AgGe und AuGe\*

Von

A. Neckel und G. Sodeck\*\*

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Wien

(Eingegangen am 26. April 1971)

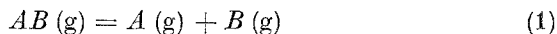
*Dissociation Energies of the Gaseous Molecules CuGe, AgGe  
and AuGe.*

The dissociation energies of the gaseous molecules CuGe, AgGe, AuGe, Ge<sub>2</sub>, and Cu<sub>2</sub> have been determined by mass spectrometric investigations of the vapour phases above the liquid alloys Ge—Cu, Ge—Ag, and Ge—Au. The evaluation according to the third-law method leads to the following values for the dissociation energies:  $D_0^\circ(\text{CuGe}) = 49,0 \pm 5$  kcal/mole;  $D_0^\circ(\text{AgGe}) = 40,8 \pm 5$  kcal/mole;  $D_0^\circ(\text{AuGe}) = 65,3 \pm 3,5$  kcal/mole;  $D_0^\circ(\text{Ge}_2) = 64,5 \pm 5$  kcal/mole;  $D_0^\circ(\text{Cu}_2) = 64,5 \pm 5$  kcal/mole.

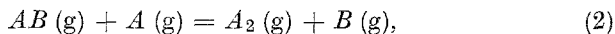
Auf Grund massenspektrometrischer Untersuchungen der Dampfphasen über den flüssigen Legierungen Ge—Cu, Ge—Ag und Ge—Au werden die Dissoziationsenergien  $D_0^\circ$  der gasförmigen Moleküle CuGe, AgGe, AuGe, Ge<sub>2</sub> und Cu<sub>2</sub> bestimmt. Die Auswertung nach dem 3. Wärme-Hauptsatz führt auf folgende Werte für die Dissoziationsenergien:  $D_0^\circ(\text{CuGe}) = 49,0 \pm 5$  kcal/Mol;  $D_0^\circ(\text{AgGe}) = 40,8 \pm 5$  kcal/Mol;  $D_0^\circ(\text{AuGe}) = 65,3 \pm 3,5$  kcal/Mol;  $D_0^\circ(\text{Ge}_2) = 64,5 \pm 5$  kcal/Mol;  $D_0^\circ(\text{Cu}_2) = 64,5 \pm 5$  kcal/Mol.

Massenspektrometrische Untersuchungen der Dampfphasen über den Legierungssystemen Cu—Ge, Ag—Ge und Au—Ge erlauben die Ermittlung der Dissoziationswärmen der gasförmigen Moleküle CuGe, AgGe und AuGe.

Die Gleichgewichte



und



\* Herrn Prof. Dr. H. Nowotny in Verehrung und Dankbarkeit gewidmet.

\*\* Gegenwärtige Adresse: Northwestern University, Chemistry Department, Evanston, Illinois, USA.

die in der Dampfphase über den flüssigen Legierungen mit den Komponenten  $A$  und  $B$  auftreten, sind durch die Gleichgewichtskonstanten

$$K_1(AB) = \frac{p_A p_B}{p_{AB}} \quad (3)$$

bzw.

$$K_2(AB) = \frac{p_{A_2} p_B}{p_{AB} p_A} \quad (4)$$

charakterisiert. Der Partialdruck  $p_i$  der Teilchenart  $i$  kann auf massenspektrometrischem Wege nach Gl. (5) bestimmt werden:

$$p_i = k \frac{I_i T}{\bar{\sigma}_i(V) \gamma_i} \quad (5)$$

- $k$  = Apparatekonstante,  
 $I_i$  = Intensität des Ionenstromes der Teilchenart  $i$ ,  
 $T$  = absolute Temperatur,  
 $\bar{\sigma}_i(V)$  = mittlerer Ionisierungsquerschnitt für die Elektronenbeschleunigungsspannung  $V$ ,  
 $\gamma_i$  = Empfindlichkeit des Sekundärelektronenvervielfachers.

Unter der Voraussetzung, daß in der *Knudsenzelle* das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt ist, erhält man auf Grund von Gl. (5) für  $K_1(AB)$

$$K_1(AB) = \frac{I_A}{I_{AB}} \cdot \frac{\bar{\sigma}_{AB} \gamma_{AB}}{\bar{\sigma}_A \gamma_A} \cdot p_B^\circ a_B, \quad (6)$$

wobei  $p_B^\circ$  der Dampfdruck des Reinstoffes  $B$  und  $a_B$  die Aktivität von  $B$  in der flüssigen Mischphase bedeuten. Für die Gleichgewichtskonstante  $K_2(AB)$  ergibt sich:

$$K_2(AB) = \frac{I_{A_2} I_B}{I_{AB} I_A} \cdot \frac{\bar{\sigma}_{AB} \bar{\sigma}_A \gamma_{AB} \gamma_A}{\bar{\sigma}_{A_2} \bar{\sigma}_B \gamma_{A_2} \gamma_B}. \quad (7)$$

#### Bestimmung der $\gamma$ -Verhältnisse

Die in den Gl. (6) und (7) auftretenden  $\gamma$ -Verhältnisse können durch einen Vergleich der Intensitäten bestimmt werden, die einerseits mit dem Sekundärelektronenvervielfacher des Massenspektrometers und andererseits mit einem *Faraday*-Auffänger gemessen werden. Messungen dieser Art haben ergeben, daß für Atomionen, deren Massenzahl größer als 50 ist,  $\gamma$  proportional  $M^{-1/2}$  ist<sup>1</sup> ( $M$ : Atom- bzw. Molekulargewicht). Bei Molekülen treten jedoch Abweichungen von dieser Proportionalität auf. *Kant* und *Strauss*<sup>2</sup> haben vorgeschlagen,  $\gamma_{AB}$  proportional dem arithmetischen Mittel aus  $M_{AB}^{-1/2}$  und  $(M_A^{1/2} + M_B^{1/2})/M_{AB}$  zu setzen. Die in

Tab. 1 als „experimentell“ bezeichneten  $\gamma$ -Verhältnisse sind durch den Vergleich der mit einem *Faraday*-Auffänger und einem Sekundärelektronenvervielfacher gemessenen Intensitäten gewonnen worden. In der Spalte „berechnet“ sind die nach *Kant* und *Strauss*<sup>2</sup> berechneten Werte angeführt. Die angegebenen Grenzen erhält man, wenn man einerseits Proportionalität zu  $M_{AB}^{-1/2}$  und andererseits Proportionalität zu  $(M_A^{1/2} + M_B^{1/2})/M_{AB}$  annimmt.

Tabelle 1.  $\gamma$ -Verhältnisse

$\gamma_{ij}/\gamma_i$	experimentell	berechnet
AuGe <sup>271</sup> /Ge <sup>74</sup>	0,64	0,62 $\pm$ 0,10
AuGe <sup>271</sup> /Au <sup>197</sup>	0,92	1,01 $\pm$ 0,16
Ge <sub>2</sub> <sup>146</sup> /Ge <sup>74</sup>	0,97	0,86 $\pm$ 0,10

Wegen zu geringer Intensitäten der Ionenströme war eine derartige Auswertung für  $\gamma_{CuGe}$  und  $\gamma_{AgGe}$  nicht möglich. Da sich jedoch der Ansatz von *Kant* und *Strauss*, wie aus Tab. 1 ersichtlich ist, bewährt, werden in der vorliegenden Arbeit alle  $\gamma$ -Verhältnisse nach diesem Ansatz berechnet.

#### Bestimmung der Auftrittspotentiale der Moleküle Ge<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>, CuGe und AuGe

Die Bestimmung des Auftrittspotentials (*AP*) für Einfach-Ionisierung ist nicht nur für die Identifizierung der Teilchenart, sondern auch für die Berechnung der Ionisierungsquerschnitte von Bedeutung.

Das Auftrittspotential wird durch lineare Extrapolation der Ionisierungskurve auf die Intensität Null bestimmt (Lineare Extrapolationsmethode). Die Eichung der Energieskala erfolgt mit Hilfe von Atomionen, deren Auftrittspotentiale spektroskopisch ermittelt worden sind.

Für Ge<sub>2</sub>, CuGe und AuGe wird als Eichion Germanium herangezogen, im Falle von Cu<sub>2</sub> hingegen Kupfer. Für die Moleküle Ge<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>, CuGe bzw. AuGe erhält man auf diese Weise folgende Werte für das Auftrittspotential (in eV): 7,8; 7,8; 7,5 bzw. 7,7. Wegen zu geringer Intensität des Ionenstromes konnte das Auftrittspotential von AgGe nicht bestimmt werden. Für *AP*(AgGe) wurde daher der Mittelwert der Auftrittspotentiale von CuGe und AuGe, nämlich 7,6 eV, angenommen. Für Ag<sub>2</sub> wurde der gleiche Wert wie für Cu<sub>2</sub> gewählt, da auch die Ionisierungspotentiale der beiden Atome annähernd gleich sind.

#### Bestimmung der $\bar{\sigma}$ -Verhältnisse

Atomare Wirkungsquerschnitte  $\sigma$  für Ionisierung durch Elektronenstoß sind von *Otvos* und *Stevenson*<sup>3</sup> und *Mann*<sup>4</sup> berechnet worden. In

der vorliegenden Arbeit wird zur Berechnung von  $\sigma$  die klassische elektrodynamische Behandlung von *Gryzinski*<sup>5</sup> herangezogen, die sowohl auf Atome als auch auf Moleküle anwendbar ist.

*Stafford*<sup>6</sup> hat die nach *Mann*<sup>4</sup> und *Gryzinski*<sup>5</sup> erhaltenen Ionisierungsquerschnitte für Atome verglichen und ist zu dem Schluß gekommen, daß den Werten von *Mann* der Vorzug zu geben ist. Die Berechnung nach *Mann* kann aber nur auf Atome angewandt werden, während man für Moleküle den Ionisierungsquerschnitt üblicherweise additiv aus den Ionisierungsquerschnitten der Atome zusammensetzt. *Drowart* und *Goldfinger*<sup>7</sup> weisen jedoch darauf hin, „daß der Ionisierungsquerschnitt von Dimeren  $A_2$  oder  $(AB)_2$  etwa das Anderthalbfache der monomeren Partikel beträgt, nicht aber zwei wie die Additivitätsregel hätte erwarten lassen“. Bei der in der vorliegenden Arbeit angewandten Ionisierungsspannung von 10,6 eV erscheint die Gültigkeit der Additivitätsregel auch in Hinblick auf die Lage der Auftrittspotentiale von AuGe, Au und Ge überaus fraglich. Die Methode von *Gryzinski* hingegen erlaubt auch die Berechnung der Ionisierungsquerschnitte von Molekülen und deren Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung der Elektronen. Um Atome und Moleküle in gleicher Weise behandeln zu können, wird in dieser Arbeit das Verfahren von *Gryzinski* angewandt. Nach diesem Autor gilt für den differentiellen Ionisierungsquerschnitt des  $j$ -ten,  $N_j$  Elektronen enthaltenden Orbitals die Beziehung

$$\sigma_j(E) = 6,56 \cdot 10^{-14} g(X_j) \frac{N_j}{U_j} [\text{Å}^2], \quad (8)$$

wobei

$$g(X_j) = \frac{1}{X_j} \frac{(X_j - 1)^{3/2}}{(X_j + 1)^{3/2}} \left\{ 1 + \frac{2}{3} \left( 1 - \frac{1}{2X_j} \right) \ln [2,7 + (X_j - 1)^{1/2}] \right\} \quad (9)$$

und  $X_j = E/U_j$  bedeuten.  $U_j$  ist das Ionisierungspotential für das Elektron im  $j$ -ten Orbital. Die Energie  $E$  des stoßenden Elektrons setzt sich additiv aus der Beschleunigungsspannung  $V$  und der thermischen Energie  $U$  der aus der Glühkathode austretenden Elektronen zusammen. Für diese kann eine *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilung

$$f(U) = NU \cdot e^{-U/kT} \quad (10)$$

angenommen werden<sup>8</sup>, wobei  $T$  die Temperatur\* der Glühkathode ist.  $N$  ist eine für die Glühkathode charakteristische Konstante. Die Geschwindigkeitsverteilung der Teilchen im Molekularstrahl kann gegenüber jener der Elektronen vernachlässigt werden.

\* Für die hier eingehaltenen Meßbedingungen wurde die Temperatur der Glühkathode zu 1730° K abgeschätzt.

Die Verteilung (10) ist bereits für Messungen von Ionisierungspotentialen nach dem *EDD*-Verfahren<sup>9</sup> verwendet worden. Für den mittleren differentiellen Ionisierungsquerschnitt  $\bar{\sigma}_j(V)$  bei einer vorgegebenen Ionisierungsspannung  $V$  erhält man somit:

$$\bar{\sigma}_j(V) = \frac{\int_{U_0}^{\infty} U \sigma_j(U + V) \cdot e^{-U/kT} dU}{\int_0^{\infty} U \cdot e^{-U/kT} dU} \quad (11)$$

Da  $g(X_j)$  nur für  $X_j \geq 1$  definiert ist, muß die untere Grenze  $U_0$  des Integrals im Zähler von (11) wie folgt gewählt werden:

$$\begin{aligned} U_0 &= 0, \text{ für } V \geq U_j \\ U_0 &= U_j - V, \text{ für } V < U_j. \end{aligned}$$

Den mittleren Ionisierungsquerschnitt  $\bar{\sigma}(V)$  erhält man durch Summation über alle Orbitale  $j$

$$\bar{\sigma}(V) = \sum_j \bar{\sigma}_j(V) \quad (12)$$

Für Atome sind die zur Berechnung von  $\bar{\sigma}(V)$  erforderlichen Ionisierungspotentiale und Elektronenkonfigurationen den Tabellen von *Moore*<sup>10</sup> entnommen.

Für die in dieser Arbeit behandelten Moleküle konnte nur das Ionisierungspotential der am schwächsten gebundenen Elektronen durch Ermittlung des Auftrittspotentials bestimmt werden. Man kann annehmen, daß bei einer Beschleunigungsspannung von 10,6 eV — wie sie in der vorliegenden Arbeit verwendet wurde — nur diese Elektronen einen Beitrag zum Ionisierungsquerschnitt liefern. Befinden sich jedoch unmittelbar unterhalb des obersten Niveaus weitere Orbitale, so wurde angenommen, daß alle diese Orbitale besetzenden Elektronen die gleiche Ionisierungsenergie besitzen, die dem Auftrittspotential gleichgesetzt wurde. Diese Näherung wird zu  $\bar{\sigma}(V)$ -Werten führen, die etwas zu hoch sind.

Für  $\text{Cu}_2$ ,  $\text{Ag}_2$  und  $\text{Au}_2$  ergibt das Modell des vereinigten Atoms für die Valenzelektronen die Elektronenkonfiguration  $(\sigma_g ns)^2$ , wenn man annimmt, daß die abgeschlossenen d-Orbitale der beteiligten Atome durch die Molekülbildung nicht beeinflußt werden. Diese Elektronenkonfiguration führt zu einem  $^1\Sigma_g^+$ -Grundzustand, der experimentell bestätigt werden konnte<sup>11–15</sup>. In Gl. (8) ist daher für  $N_j = 2$  zu setzen.

Das Molekül  $\text{Ge}_2$  sollte in Analogie zu  $\text{Si}_2$  die Konfiguration  $(\sigma_g 4p)^2 (\pi_u 4p)^2$  der Außenelektronen besitzen. Da diese Molekülorbitale energetisch sehr nahe beieinander liegen dürften, wurde näherungsweise mit dem gleichen Ionisierungspotential (Auftrittspotential) und  $N_j = 4$  gerechnet.

Das Molekül AuGe besitzt einen  ${}^2\Pi_{1/2}$ -Grundzustand<sup>16</sup>. Dieser Grundzustand wurde auch für die Moleküle CuGe und AgGe angenommen, obwohl auch ein  ${}^2\Sigma$ -Zustand möglich wäre. Die Konfiguration der Außenelektronen ist  $(\sigma s)^2(\sigma p)^2(\pi p)^1$ . Es wurde angenommen, daß die drei p-Elektronen in den Orbitalen  $(\sigma p)$  und  $(\pi p)$  praktisch gleiche Energie besitzen ( $N_j = 3$ ).

Die unter diesen Annahmen berechneten mittleren Ionisierungsquerschnitte zeigt Tab. 2.

Tabelle 2. Mittlere Ionisierungsquerschnitte  $\bar{\sigma}$  für 10,6 eV

Teilchen	$\bar{\sigma}$ (10,6 eV) $\text{\AA}^2$	Teilchen	$\bar{\sigma}$ (10,6 eV) $\text{\AA}^2$	$N_j$	$U_j$ [eV]
Ge	1,478	Ge <sub>2</sub>	3,155	4	7,8
Cu	1,100	Cu <sub>2</sub>	1,577	2	7,8
Ag	0,916	Ag <sub>2</sub>	1,577	2	7,8
Au	0,235	CuGe	2,827	3	7,5
		AgGe	2,730	3	7,6
		AuGe	2,543	3	7,7

### Thermodynamische Auswertung

Die thermodynamische Auswertung der Gleichgewichtsmessungen zur Ermittlung der Reaktionswärme  $\Delta H_0^\circ$  der Reaktionen (1) bzw. (2) erfolgt sowohl nach dem zweiten als auch nach dem dritten Wärme-Hauptsatz.

Unter der Auswertung nach dem zweiten Wärme-Hauptsatz versteht man die Bestimmung von  $\Delta H_T^\circ$  nach

$$\Delta H_T^\circ = -R \frac{\partial \ln K}{\partial \left(\frac{1}{T}\right)} \quad (13)$$

und Umrechnung von  $\Delta H_T^\circ$  auf  $0^\circ K$ .

Da die Größen  $\gamma_j$  und  $\bar{\sigma}_j$  temperaturunabhängig sind, liefert  $-R \ln \frac{I_A}{I_{AB}} p_B^\circ a_B$  bzw.  $-R \ln \frac{I_{A_2} I_B}{I_{AB} I_A}$ , gegen  $\frac{1}{T}$  aufgetragen, direkt die Reaktionswärme  $\Delta H_T^\circ$  der Reaktion (1) bzw. (2).

Die Auswertung nach dem dritten Wärme-Hauptsatz beruht auf der Gleichung

$$\Delta H_0^\circ = -R \ln K - T \Delta \frac{(G_T^\circ - H_0^\circ)}{T}, \quad (14)$$

in der  $\frac{G_T^\circ - H_0^\circ}{T}$  die Freie Enthalpie-Funktion darstellt.

Für die statistische Berechnung der thermodynamischen Funktionen der gasförmigen Moleküle bedarf es der Kenntnis von Molekülkonstanten (Gleichgewichtsabstand, Schwingungsfrequenz, Entartungsgrad des elektronischen Grundzustandes), die zum Teil abgeschätzt werden müssen, da keine experimentellen Bestimmungen vorliegen.

*Pauling*<sup>17, 18</sup> fand, daß die Atomabstände von Molekülen, die eine kovalente Bindung aufweisen, bei Berücksichtigung einer Elektronegativitätskorrektur als Summe der kovalenten Bindungsradien der Atome dargestellt werden können.

Die Analyse des Rotationspektrums von  $\text{Cu}_2$ <sup>15</sup> führt zu einem Gleichgewichtsabstand  $r_e = 2,219 \text{ \AA}$  und damit zu einem Bindungsradius von  $1,110 \text{ \AA}$ . Für Ag ergibt sich aus dem Hydrid ein Bindungsradius von  $1,318 \text{ \AA}$ . Der spektroskopisch ermittelte Gleichgewichtsabstand in  $\text{Au}_2$ <sup>14</sup> beträgt  $r_e = 2,472 \text{ \AA}$ , was zu einem Bindungsradius von  $1,236 \text{ \AA}$  führt. Für Ge ist der Einfachbindungsradius  $1,22 \text{ \AA}$ , wie er sich aus Gitterdaten ergibt, gewählt worden. Die Gleichgewichtsabstände der heteroatomaren Moleküle sind additiv aus den Bindungsradien zusammengesetzt worden. Auf eine Elektronegativitätskorrektur wurde verzichtet.

Tabelle 3. Bindungsradien

Molekül	$r_e [\text{\AA}]$
$\text{Cu}_2$	2,219
$\text{Ag}_2$	2,636
$\text{Au}_2$	2,472
$\text{Ge}_2$	2,44
$\text{CuGe}$	2,33
$\text{AgGe}$	2,54
$\text{AuGe}$	2,46

Zur Ermittlung unbekannter Schwingungsfrequenzen wird in der vorliegenden Arbeit von einem Ansatz von *Lippincott*<sup>19, 20</sup> für den Potentialverlauf ausgegangen:

$$U(r) = D_e \{1 - \exp [ -n (r - r_e)^2 / 2r ]\}, \quad (15)$$

$$n = \frac{k_e r_e}{D_e},$$

$D_e$  = Dissoziationsenergie (aus dem Potentialminimum),

$k_e$  = Kraftkonstante.

Die Konstante  $n$  berechnet *Lippincott* nach der Beziehung

$$n = 6,32 \cdot 10^8 \left( \frac{I_A I_B}{I_A^\circ I_B^\circ} \right)^{1/2} \quad (16)$$

wobei  $I_A$  und  $I_B$  die Ionisierungsenergien der Atome  $A$  bzw.  $B$  bedeuten.  $I_A^\circ$  bzw.  $I_B^\circ$  ist die Ionisierungsenergie des Elements in der 1. Gruppe der gleichen Periode.

Die Schwingungszahl  $w_e$  und die Anharmonizität  $w_e x_e$  sind durch die Beziehungen

$$w_e = \frac{1}{2\pi} \left( \frac{D_e h n}{r_e c m} \right)^{1/2} \quad (17)$$

und

$$w_e x_e = \frac{3h}{64\pi^2 c m} \left( \frac{n}{r_e} + \frac{1}{r_e^2} \right) \quad (18)$$

gegeben. *Lipincott* konnte an Hand zahlreicher Beispiele zeigen, daß der Ansatz (15) sowohl die Dissoziationsenergie als auch die Anharmonizität sehr gut wiederzugeben vermag. Kennt man  $D_e$  und  $r_e$ , so kann nach (17) die Schwingungszahl  $w_e$  berechnet werden. Als ersten Näherungswert für  $D_e$  verwendet man den aus dem Anstieg der  $R \ln K_1$  vs.  $\frac{1}{T}$ -Kurve ermittelten Wert für die Dissoziationsenergie  $D_0$ . Die Gl. (17) und (18) erlauben die Berechnung von Näherungswerten für  $w_e$  und  $w_e x_e$ . Nach

$$D_e = D_0 + \frac{1}{2} w_e - \frac{1}{4} w_e x_e [\text{cm}^{-1}] \quad (19)$$

erhält man  $D_e$  und mit (17) einen verbesserten Wert für  $w_e$ . Mit diesem Wert für die Schwingungszahl wird die Molwärme des gasförmigen Moleküls statistisch berechnet und  $D_0$  auf  $0^\circ \text{K}$  reduziert. Mit der so erhaltenen Dissoziationsenergie  $D_0$  wird eine neue Iteration begonnen. Dieses Iterationsverfahren konvergiert sehr rasch. Tab. 4 zeigt die auf

Tabelle 4. Schwingungszahlen  $w_e$  [ $\text{cm}^{-1}$ ]

Molekül	$w_e$	
	spektroskopisch	ber.
Cu <sub>2</sub>	266	288
Ag <sub>2</sub>	192	185
Au <sub>2</sub>	191	189
CuAg	250	231
CuAu	250	268
AgAu	210	200
CuGe		284
AgGe		220
AuGe	252	252*
Ge <sub>2</sub>		313

\*  $w_e = 252 \text{ cm}^{-1}$  erhält man, wenn man in (16) an Stelle des geometrischen Mittels  $(I_A I_B)^{1/2}$  die Ionisierungsenergie von AuGe einsetzt. Verwendet man das geometrische Mittel, so erhält man  $w_e = 282 \text{ cm}^{-1}$ .



diese Weise berechneten Schwingungszahlen. Zum Vergleich sind einige spektroskopische Werte<sup>21</sup> mit angeführt. Die berechneten Werte weichen maximal 15% von den experimentell bestimmten ab.

Der Entartungsgrad des Elektronen-Grundzustandes der Moleküle ergibt sich bereits aus der Diskussion der Berechnung der Ionisierungsquerschnitte (siehe oben).

Die Moleküle Ag<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub> und Au<sub>2</sub> besitzen einen  $1\Sigma_g^+$ -Grundzustand. Der Grundzustand für AuGe ist ein  $2\Pi_{1/2}$ -Zustand, dem im Abstand von 1552 cm<sup>-1</sup> der  $2\Pi_{3/2}$ -Term folgt. Das diesem Term entsprechende Glied in der Elektronen-Zustandssumme  $\left(2 \exp \frac{-1552 hc}{kT}\right)$  liefert im untersuchten Temperaturgebiet einen nicht zu vernachlässigenden Beitrag. Auch für die Moleküle CuGe und AgGe wird für den Grundzustand die Multiplizität zwei angenommen. Es kann jedoch nicht entschieden werden, ob es sich um einen  $2\Sigma^-$ - oder  $2\Pi$ -Zustand handelt. Sollte ein  $2\Pi$ -Term vorliegen, so wird der zweite Term in der Elektronen-Zustandssumme nicht zu vernachlässigen sein. Er kann jedoch maximal den Wert 2 annehmen und liegt somit in der angenommenen Fehlergrenze für das statistische Gewicht des Elektronengrundzustandes. Die Multiplizität zwei wurde auch von *Ackermann* et al.<sup>22</sup> den Molekülen SnX (X = Cu, Ag, Au) und von *Kant* und *Strauss*<sup>2</sup> dem Molekül CuGe zugeschrieben. In Analogie zu Si<sub>2</sub> kann angenommen werden, daß das Molekül Ge<sub>2</sub> einen  $3\Sigma_g^-$ -Grundzustand und somit die Multiplizität 3 besitzt<sup>23</sup>.

### Experimenteller Teil

Als Meßapparatur dient eine *Knudsen*-Zelleneinrichtung MS 22, gekoppelt mit einem Massenspektrometer CH 4 (einfach fokussierend, 60° Magnetfeldsektor, 20 cm Krümmungsradius), versehen mit einer Molekularstrahlionenquelle MS 24 der Firma Varian MAT, Bremen. Die Temperaturmessung erfolgt mit einem Glühfadenpyrometer (Mikro-Pyrometer mit Kompensator, Pyro-Werk, Hannover). Die apparative Anordnung gestattet, die Effusionsöffnung der *Knudsen*-Zelle direkt anzuvisieren. Der Verringerung der Strahlungsichte durch Reflexion und Absorption (Fenster, Umlenkprisma, Vorsatzlinse) wird durch Einführen eines formalen Emissionsvermögens, das über thermodynamische Fixpunkte bestimmt wird, Rechnung getragen.

Substanzen: Au (Blech), 99,99%, Fa. Bauer, Wien; Cu (in Stücken), 99,999%, Fa. Fluka, Buchs; Ag (Dendrite), 99,999%, Fa. Fluka, Buchs; Ge (in Stücken), 99,999%, Fa. Fluka, Buchs.

Die Substanzen im Gesamtgewicht von 0,5—1 g werden in Graphitzellen eingewogen, in der Versuchsanordnung unter Vak. bei etwa 1500° K legiert und anschließend 8 Stdn. bei 900° K entgast. Vor Versuchsbeginn wird die Legierung auf 1500—1800° K aufgeheizt und mehrmals starken Temperaturänderungen unterworfen, um eine vollständige Durchmischung zu erreichen.

Eine Reaktion der Substanzen mit dem Tiegelmaterial oder eine Diffusion in das Tiegelmaterial konnte nicht festgestellt werden.

### Meßbedingungen

Um eine merkliche Fragmentierung zu vermeiden, wird eine Ionisierungsspannung von 10,6 eV verwendet. Der Elektronenstrom beträgt 20  $\mu$ A. Die Messungen werden im Bereich von 1500—1900° K durchgeführt. Ab 1900° K werden die nach dem 3. Wärme-Hauptsatz bestimmten Dissoziationsenergien  $D_0^\circ$  temperaturabhängig. Dies bedeutet offenbar, daß ab dieser Temperatur die Bedingung für molekulare Effusion nicht mehr erfüllt ist. Dieses Ergebnis deckt sich mit Untersuchungen von *Ward* u.a.<sup>24, 25, 26</sup>, die für die Verdampfung von reinem Gold aus einer Zelle, die weitgehend Ähnlichkeit mit der in dieser Arbeit verwendeten besitzt, nach einer Monte Carlo-Methode die gleiche obere Grenze für die Meßtemperatur errechneten. Zur Identifizierung der Teilchen wird sowohl die Isotopenverteilung als auch das Auftrittspotential herangezogen.

### Ergebnisse und Diskussion

Die Auswertung nach dem 2. Wärme-Hauptsatz liefern die in Tab. 13 angegebenen Dissoziationsenergien  $D_0^\circ$ . Für die Berechnung von  $D_0^\circ$  aus den Gleichgewichten, die das dimere Germaniummolekül enthalten, ist die Kenntnis von  $D_0^\circ(\text{Ge}_2)$  erforderlich. Diese wurde in der vorliegenden Arbeit zu  $D_0^\circ(\text{Ge}_2) = 64,5$  kcal/Mol bestimmt (vgl. Tab. 13).

Die Auswertung der Gleichgewichte (1) gemäß Gl. (6) nach dem 3. Wärme-Hauptsatz erfolgte sowohl unter Verwendung des Partialdruckes von Ge als auch unter Verwendung des Partialdruckes des Edelmetalls. Die Partialdrücke wurden aus den Dampfdrücken der Reinstoffe<sup>27</sup> und den Aktivitäten der flüssigen Legierungen Cu—Ge<sup>28</sup> und Au—Ge<sup>29</sup> berechnet. Da für das System Ag—Ge keine Aktivitätsmessungen vorliegen, konnte eine solche Auswertung für dieses System nicht durchgeführt werden. Die Ergebnisse sind in den Tab. 6 und 7 niedergelegt\*.

Im Tabellenkopf ist das jeweilige Gleichgewicht vermerkt. In der 4. bzw. 5. Spalte der Tab. 6 und 7 ist jene Komponente angegeben, deren Partialdruck für die Auswertung herangezogen wurde.

Die Bestimmung der Dissoziationsenergie der heteronuklearen Moleküle  $AB$  nach dem 3. Wärme-Hauptsatz auf Grund von Gl. (7) erfordert die Kenntnis der Dissoziationsenergie des homonuklearen zweiatomigen Moleküls  $A_2$ . In den Tab. 8 bis 10 ist daher der jeweils für  $D_0^\circ(A_2)$  verwendete Wert angegeben.

Die Bestimmung von  $D_0^\circ(\text{Ge}_2)$  (Tab. 11) erfolgte nach Gl. (6) durch Messung des Intensitätsverhältnisses  $I_{\text{Ge}_2}/I_{\text{Ge}}$  über einer Au—Ge- bzw. Cu—Ge-Schmelze. In diesem Falle wurde der Partialdruck von Ge vorge-

\* Meßdaten und Einzelheiten der Auswertung findet man in der Dissertation *G. Sodeck*<sup>30</sup>.

geben, der aus dem Dampfdruck von reinem  $\text{Ge}^{27}$  und dem Aktivitätskoeffizienten<sup>28</sup> berechnet wurde. In analoger Weise wurde  $D_0^\circ(\text{Cu}_2)$  (Tab. 12) nach Gl. (6) aus  $I_{\text{Cu}_2}/I_{\text{Cu}}$  unter Vorgabe des Cu-Partialdruckes<sup>27, 28</sup> berechnet.

### Fehlerabschätzung

Der bei der Auswertung nach dem 2. Wärme-Hauptsatz in  $D_0^\circ$  auftretende Fehler kann nach einer Formel von *Drowart* und *Goldfinger*<sup>7</sup> abgeschätzt werden. Den wesentlichen Beitrag liefert hierbei die Unsicherheit in der Temperaturmessung, die mit  $\pm 15^\circ \text{C}$  abgeschätzt wird. Bei der Auswertung über  $K_2$  ist noch der Fehler in der Dissoziationsenergie des zugehörigen homonuklearen Moleküls zu berücksichtigen. Die auf diese Weise für die Dissoziationsenergien der einzelnen Moleküle abgeschätzten Fehler sind in Tab. 13 wiedergegeben.

Für die Abschätzung des Fehlers, der bei der Auswertung nach dem 3. Wärme-Hauptsatz entsteht, werden folgende Annahmen getroffen: Wegen der geringen Streuung werden Fehler bei der Messung der Intensitätsverhältnisse vernachlässigt. Systematische Abweichungen, die ihre Ursache in der Fragmentierung der Moleküle haben, sind bei den in dieser Arbeit eingehaltenen Meßbedingungen nicht zu erwarten. Der Fehler, der durch die Unsicherheit der Dampfdrücke bedingt ist, wird zu  $\pm 0,8$  kcal/Mol angenommen. Die verbleibenden Fehlerfaktoren sind in der folgenden Übersicht (Tab. 5) angegeben und finden in der Diskussion in den vorhergehenden Abschnitten ihre Begründung.

Tabelle 5. Fehlerfaktoren

Größe	Angenommener maximaler Fehlerfaktor	Fehler in $D_0^\circ$ [kcal/Mol]
Dampfdruck		0,8
$\bar{\sigma}$ -Verhältnis	1,5	1,6
$\gamma$ -Verhältnis	1,1	0,3
Gleichgewichtsabstand, $r_e$	1,1	0,5
Schwingungszahl, $w_e$	1,1	0,3
Elektronenzustandssumme	2,0	1,5
Gesamtfehler		5,0 kcal/Mol

Für  $\text{Cu}_2$  erniedrigt sich der Gesamtfehler um den Bindungsabstand- und Schwingungsfrequenz-Fehler, während für  $\text{AuGe}$  der Frequenzfehler wegfällt. Für die beiden letztgenannten Moleküle tritt auch kein Fehler in der Elektronen-Zustandssumme auf.

### Zusammenstellung der Ergebnisse und Diskussion

Die erhaltenen Ergebnisse mit den abgeschätzten Fehlern sind in Tab. 13 zusammengestellt.

Bei einem Vergleich mit Literaturdaten ist zu beachten, daß für die Auswertung von verschiedenen Autoren unterschiedliche Molekülkonstanten verwendet wurden.

Den besten Vergleich erlaubt  $\text{Cu}_2$ , da für dieses Molekül spektroskopische Werte ( $D_0^\circ = 46,0 \pm 2,2$  kcal/Mol<sup>21</sup>) bekannt sind.

Für  $\text{Ge}_2$  finden *Drowart* u. a.<sup>31</sup>  $D_0^\circ = 64 \pm 5$  kcal, während *Kant*<sup>32</sup>  $D_0^\circ = 64,9 \pm 2,7$  kcal/Mol angibt. In beiden Fällen wurde für die Schwingungszahl  $w_e$  der Wert  $370 \text{ cm}^{-1}$  verwendet, während in dieser Arbeit die Schwingungszahl zu  $314 \text{ cm}^{-1}$  errechnet wurde. Legt man

Tabelle 6. Bestimmung von  $D_0^\circ$  (AuGe) nach dem 3. Wärme-Hauptsatz

Gleichgewicht:  $\text{AuGe} = \text{Au} + \text{Ge}$

Molenbruch in der Schmelze $x_{\text{Au}}$	Temperatur- bereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (AuGe) [cal/Mol]	
			vorgegebener $p_{\text{Au}}$	Partialdruck $p_{\text{Ge}}$
0,203	1643—1825	11	66 500	64 790
0,302	1619—1824	10	66 410	64 800
0,398	1574—1775	13	67 170	65 470
0,507	1597—1824	12	67 110	65 360
0,600	1589—1763	10	66 920	65 240
0,700	1614—1821	11	66 930	65 350

Tabelle 7. Bestimmung von  $D_0^\circ$  (CuGe) nach dem 3. Wärme-Hauptsatz

Gleichgewicht:  $\text{CuGe} = \text{Cu} + \text{Ge}$

Molenbruch in der Schmelze $x_{\text{Cu}}$	Temperatur- bereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (CuGe) [cal/Mol]	
			vorgegebener $p_{\text{Cu}}$	Partialdruck $p_{\text{Ge}}$
0,465	1856—1883	4	48 810	49 620
0,468	1740—1842	7	48 550	49 900
0,522	1865—1882	2	48 280	49 390

Tabelle 8. Bestimmung von  $D_0^\circ$  (AuGe) nach dem 3. Wärme-Hauptsatz

Gleichgewicht:  $\text{Ge}_2 + \text{Au} = \text{AuGe} + \text{Ge}$ ; [ $D_0^\circ$  ( $\text{Ge}_2$ ) = 64 500 cal/Mol]

Temperaturbereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (AuGe) [cal/Mol]
1720 — 1872	9	64 520

Tabelle 9. Bestimmung von  $D_0^\circ$  (AgGe) nach dem 3. Wärme-HauptsatzGleichgewicht:  $\text{Ge}_2 + \text{Ag} = \text{AgGe} + \text{Ge}$ ; [ $D_0^\circ$  ( $\text{Ge}_2$ ) = 64 500 cal/Mol]

Temperaturbereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (AgGe) [cal/Mol]
1750 — 1835	9	39 170

Gleichgewicht:  $\text{Ag}_2 + \text{Ge} = \text{AgGe} + \text{Ag}$ ; [ $D_0^\circ$  ( $\text{Ag}_2$ ) = 40 100 cal/Mol]

Temperaturbereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (AgGe) [cal/Mol]
1769 — 1876	3	42 330

Tabelle 10. Bestimmung von  $D_0^\circ$  (CuGe) nach dem 3. Wärme-HauptsatzGleichgewicht:  $\text{Ge}_2 + \text{Cu} = \text{CuGe} + \text{Ag}$ ; [ $D_0^\circ$  ( $\text{Ge}_2$ ) = 64 500 cal/Mol]

Temperaturbereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (CuGe) [cal/Mol]
1792 — 1883	8	49 320

Gleichgewicht:  $\text{Cu}_2 + \text{Ge} = \text{CuGe} + \text{Cu}$ ; [ $D_0^\circ$  ( $\text{Cu}_2$ ) = 46 000 cal/Mol]

Temperaturbereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ (CuGe) [cal/Mol]
1792 — 1883	8	48 190

Tabelle 11. Bestimmung von  $D_0^\circ$  ( $\text{Ge}_2$ ) nach dem 3. Wärme-HauptsatzGleichgewicht:  $\text{Ge}_2 = 2 \text{ Ge}$ 

System	Molenbruch in der Schmelze	Temperatur- bereich °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ ( $\text{Ge}_2$ ) [cal/Mol]
--------	-------------------------------	------------------------------	-----------------------	---

Au — Ge  $x_{\text{Ge}} = 0,493$  1720 — 1872 9 64 770Cu — Ge  $x_{\text{Ge}} = 0,535$  1792 — 1883 8 64 330Tabelle 12. Bestimmung von  $D_0^\circ$  ( $\text{Cu}_2$ ) nach dem 3. Wärme-HauptsatzGleichgewicht:  $\text{Cu}_2 = 2 \text{ Cu}$  (System Cu—Ge)

Molenbruch in der Schmelze	Temperaturbereich in °K	Zahl der Messungen	Mittelwert $D_0^\circ$ ( $\text{Cu}_2$ ) [cal/Mol]
$x_{\text{Cu}} = 0,465$	1792 — 1883	8	47 610

Tabelle 13. Zusammenfassung der Ergebnisse

Molekül	Gleichgewicht	$D_0^\circ$ [kcal/Mol]			
		Auswertung nach dem 3. Wärme-Hauptsatz		Auswertung nach dem 2. Wärme-Hauptsatz	
		diese Arbeit	Lit.	mittl. Temp., °K	diese Arbeit Lit.
AuGe	AuGe = Au + Ge	66,1 ± 3,2		1730	68,4 ± 3
	AuGe + Ge = Ge <sub>2</sub> + Au	64,5 ± 3,5		1800	69,5 ± 3
AgGe	AgGe + Ge = Ge <sub>2</sub> + Ag	39,2 ± 5		1800	42 ± 4
	AgGe + Ag = Ag <sub>2</sub> + Ge	42,3 ± 5			
CuGe	CuGe = Cu + Ge	49,6 ± 5		1890	51,6 ± 3
	CuGe + Ge = Ge <sub>2</sub> + Cu	49,3 ± 5		1800	50,9 ± 3
	CuGe + Cu = Cu <sub>2</sub> + Ge	48,2 ± 5	47,8 ± 2,8 <sup>2</sup>		
Ge <sub>2</sub>	Ge <sub>2</sub> = 2 Ge	64,5 ± 5	64,4 ± 2,7 <sup>31, 32</sup>	1800	65,5 <sup>21</sup>
Cu <sub>2</sub>	Cu <sub>2</sub> = 2 Cu	47,6 ± 2,7	46,0 ± 2,2 <sup>21</sup>		

Tabelle 14. Vergleich experimenteller Bindungsenergien mit den nach *Pauling* berechneten Werten

Molekül	$D_0^\circ, \text{exp.}$ [kcal/Mol]	$\frac{1}{2} [D(A-A) + D(B-B)]$	$23 (\chi_A - \chi_B)^{2*}$	$D(A-B)$ [kcal/Mol] nach <i>Pauling</i>
CuGe	49,0	45,3	0,9	46,2
AgGe	40,8	41,3	0,9	42,2
AuGe	65,3	48,3	3,7	52,0

\*  $\chi_{\text{Ge}} = 1,99$ ;  $\chi_{\text{Cu}} = 1,8$ ;  $\chi_{\text{Ag}} = 1,8$ ;  $\chi_{\text{Au}} = 2,4$ .

diesen Wert der Berechnung von  $D_0^\circ$  zugrunde, so erniedrigt sich die Dissoziationsenergie, die von den genannten Autoren angegeben wurde, um 0,4 kcal/Mol.

In gleicher Weise erhöht sich die von *Kant*<sup>2</sup> bestimmte Dissoziationsenergie von CuGe ( $D_0^\circ = 47,8 \pm 5$  kcal/Mol) auf 48,1 kcal/Mol, wenn die in Tab. 4 angegebenen Schwingungszahlen für Ge<sub>2</sub> und CuGe verwendet werden.

Die Bindungsenergie  $D$  kann bei Vorliegen einer Einfachbindung nach *Pauling*<sup>18</sup> durch die Beziehung

$$D(A-B) = \frac{1}{2} \{D(A-A) + D(B-B)\} + 23 (\chi_A - \chi_B)^2 \text{ kcal/Mol} \quad (20)$$

wiedergegeben werden, wobei  $\chi_i$  die Elektronegativitäten der an der Bindung beteiligten Atome sind. Die nach dieser Formel erhaltenen

Ergebnisse werden in Tab. 14 mit den experimentell bestimmten Dissoziationsenergien  $D_0^\circ$  verglichen. Hierbei ist zu beachten, daß für  $D(\text{Ge—Ge})$  nicht die Dissoziationsenergie von  $\text{Ge}_2$  eingesetzt werden darf, sondern der Wert für Einfachbindung von 45 kcal/Mol<sup>32</sup>. Die Bindung in  $\text{Ge}_2$  besitzt offenbar starken Doppelbindungscharakter.

Tab. 14 zeigt, daß die *Paulingsche* Formel die Bindungsenergien von  $\text{CuGe}$  und  $\text{AgGe}$  richtig wiederzugeben vermag. In diesen Molekülen liegen offenbar Einfachbindungen vor. Die gegenüber der *Paulingschen* Formel stark erhöhte Bindungsenergie von  $\text{AuGe}$  kann durch die Annahme einer Mitbeteiligung relativ niedrig liegender  $d^{sp}$ -Zustände des Goldes gedeutet werden. Auf diese Weise könnte ein zusätzliches bindendes Orbital gebildet werden. Ähnliche Verhältnisse dürften auch im  $\text{Au}_2$ -Molekül anzutreffen sein; so schließen *Ames* und *Barrow*<sup>14</sup> auf Grund eines Vergleiches der Bindungsstärke von  $\text{Cs}_2$  und  $\text{Au}_2$ , daß in  $\text{Au}_2$  eine beträchtliche  $d$ - $s$ -Mischung vorliegt.

Interessanterweise erhält man eine mit dem Experiment vergleichbare Dissoziationsenergie für  $\text{AuGe}$ , wenn man in der *Paulingschen* Beziehung (Gl. 20) für  $D(\text{Ge—Ge})$  die Dissoziationsenergie von  $\text{Ge}_2$  einsetzt.

Dem Vorstand des Institutes für Physikalische Chemie der Universität Wien, Herrn Prof. Dr. *H. Nowotny*, danken wir für die Förderung, die er dieser Arbeit angedeihen ließ, sowie für wertvolle Diskussionen.

Besonderer Dank gebührt dem Fonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung, der die massenspektrometrische Ausrüstung zur Verfügung gestellt hat.

### Literatur

- <sup>1</sup> *M. G. Inghram* und *R. W. Hayden*, Natl. Acad. Sci., Natl. Res. Council, Publ. 311 (1954).
- <sup>2</sup> *A. Kant* und *B. H. Strauss*, J. Chem. Physics **49**, 3579 (1968).
- <sup>3</sup> *J. W. Otvos* und *D. P. Stevenson*, J. Amer. Chem. Soc. **78**, 546 (1956).
- <sup>4</sup> *J. B. Mann*, J. Chem. Phys. **46**, 1646 (1967).
- <sup>5</sup> *M. Gryzinski*, Physic. Rev. **115**, 374 (1959), **138**, A 305, A 322, A 336 (1965).
- <sup>6</sup> *S. S. Lin* und *F. E. Stafford*, J. Chem. Phys. **48**, 3885 (1968).
- <sup>7</sup> *J. Drowart* und *P. Goldfinger*, Angew. Chem. **79**, 589 (1967).
- <sup>8</sup> *R. E. Honig*, J. Chem. Phys. **16**, 105 (1948).
- <sup>9</sup> *R. E. Winters*, *J. H. Collins* und *W. L. Courchene*, J. Chem. Phys. **45**, 1931 (1966).
- <sup>10</sup> *C. E. Moore*, Natl. Bureau Stand., Circ. **467**, 3 (1952).
- <sup>11</sup> *J. Ruamps*, C. r. hebdomad. Sé. Acad. Sci. **239**, 1200 (1954).
- <sup>12</sup> *B. Kleman* und *S. Lindkvist*, Arkiv Fysik **8**, 333 (1954); **9**, 385 (1955).
- <sup>13</sup> *B. Kleman*, *S. Lindkvist* und *L. E. Selin*, Arkiv Fysik **8**, 505 (1954).
- <sup>14</sup> *L. L. Ames* und *R. F. Barrow*, Trans. Farad. Soc. **63**, 39 (1967).
- <sup>15</sup> *D. N. Travis* und *R. F. Barrow*, Proc. Chem. Soc. **1962**, 64.

- <sup>16</sup> *R. F. Barrow, W. J. M. Gissane und D. N. Travis*, *Nature* **201**, 603 (1964).
- <sup>17</sup> *L. Pauling*, *J. Amer. Chem. Soc.* **69**, 542 (1947).
- <sup>18</sup> *L. Pauling*, *The Nature of the Chemical Bond*. New York: Cornell University Press. 1960.
- <sup>19</sup> *E. R. Lippincott*, *J. Chem. Phys.* **21**, 2070 (1953).
- <sup>20</sup> *E. R. Lippincott*, *J. Chem. Phys.* **26**, 1678 (1957).
- <sup>21</sup> Entnommen aus: *A. G. Gaydon*, *Dissociation Energies and Spectra of Diatomic Molecules*, 3. Aufl. London: Chapman & Hall. 1968.
- <sup>22</sup> *M. Ackermann, J. Drowart, F. E. Stafford und G. Verhaegen*, *J. Chem. Phys.* **36**, 1557 (1962).
- <sup>23</sup> *G. Herzberg*, *Spectra of Diatomic Molecules*. New York: Van Nostrand. 1950.
- <sup>24</sup> *J. W. Ward, R. N. R. Mulford und M. Kahn*, *J. Chem. Phys.* **47**, 1710 (1967).
- <sup>25</sup> *J. W. Ward, R. N. R. Mulford und R. L. Bivins*, *J. Chem. Phys.* **47**, 1718 (1967).
- <sup>26</sup> *J. W. Ward*, *J. Chem. Phys.* **47**, 4030 (1967).
- <sup>27</sup> *A. N. Nesmeyanov*, *Vapour Pressure of the Chemical Elements* (Natl. Bureau of Stand., Washington, D.C., Hrsg.). Amsterdam—London—New York: Elsevier. 1963.
- <sup>28</sup> *G. Sodeck, P. Entner und A. Neckel*, *High Temp. Science* **2**, 311 (1970).
- <sup>29</sup> *G. Sodeck, P. Entner und A. Neckel*, unveröffentlichte Messungen.
- <sup>30</sup> *G. Sodeck*, Dissertation, Universität Wien, 1969.
- <sup>31</sup> *J. Drowart, G. DeMaria, A. J. H. Boerboom und M. G. Inghram*, *J. Chem. Phys.* **30**, 308 (1959).
- <sup>32</sup> *A. Kant*, *J. Chem. Phys.* **44**, 2450 (1966).