

## Messung der Dissoziationswärme des Cadmiummoleküls auf thermisch-optischem Wege.

Von **Heinrich Kuhn** und **Sven Arrhenius** in Göttingen.

Mit 3 Abbildungen. (Eingegangen am 23. März 1933.)

Die Abnahme der Bandenabsorption des Cadmiumdampfes mit steigender Temperatur wird gemessen. Daraus ergibt sich die Dissoziationswärme des Polarisationsmoleküls  $\text{Cd}_2$  zu  $D = 2,0 \pm 0,5$  kcal. Dieser Wert stimmt mit dem nach der Londonschen Theorie aus den Dispersions- $f$ -Werten abgeschätzten Verhältnis  $D_{\text{Cd}_2} : D_{\text{Hg}_2}$  überein. Die kontinuierliche Absorption zeigt stellenweise, wie beim Quecksilber, einen positiven Temperaturkoeffizienten; sie stellt also das Spektrum eines Atompaars im Stoßzustand dar. Der Verlauf des Absorptionskoeffizienten in der Umgebung der Interkombinationslinie  $3261 \text{ \AA}$  wird diskutiert.

Die Atome der zweiten Spalte des periodischen Systems gehen untereinander keine echte chemische Bindung ein, sie sind im Dampfzustand im wesentlichen einatomig, wie das vor allem am Quecksilberdampf bekannt ist. Theoretisch folgt dieses Verhalten daraus, daß sich die Spinmomente der beiden Valenzelektronen im Atom gegenseitig absättigen und damit eine abgeschlossene Schale bilden. Valenzbetätigung der Atome untereinander ist dadurch nur in angeregten Zuständen der Atome möglich. Die Banden, die bei hohen Dampfdichten in den Absorptionsspektren von Quecksilber, Cadmium und Zink auftreten, rühren teilweise von Atomen im Augenblick ihres Zusammenstoßes her, teilweise aber auch von wirklichen, gequantelten Molekülen  $\text{Hg}_2$ ,  $\text{Cd}_2$ ,  $\text{Zn}_2$ . Sie sind als Polarisationsmoleküle aufzufassen, zustandegekommen durch die Anziehungswirkung, die sich in den van der Waalsschen Kräften bemerkbar macht, und die auf Grund der Wellenmechanik von Eisenschitz und London<sup>1)</sup> der Berechnung zugänglich gemacht worden ist. Zwar sind inzwischen auch bei einer Reihe von anderen Atomen Polarisationsmoleküle spektroskopisch mit Sicherheit festgestellt worden ( $\text{Hg}$ ,  $\text{Ar}$ ,  $\text{Hg Kr}$ ,  $\text{Hg X}$ , Alkalien), doch ist bisher  $\text{Hg}_2$  das einzige Polarisationsmolekül, über das quantitative Daten vorliegen. Seine Dissoziationswärme wurde zu  $1,6 \pm 0,5$  kcal festgestellt<sup>2) 3)</sup>, für sein Grundschwingungsquant wurde ein Wert von  $36 \text{ cm}^{-1}$  wahrscheinlich gemacht<sup>3)</sup>.

<sup>1)</sup> R. Eisenschitz u. F. London, ZS. f. Phys. **60**, 520, 1930; F. London, ebenda **63**, 245, 1930; ZS. f. phys. Chem. (B) **11**, 222, 1930.

<sup>2)</sup> E. Koernicke, ZS. f. Phys. **33**, 219, 1925.

<sup>3)</sup> H. Kuhn u. K. Freudenberg, ebenda **76**, 38, 1932.

Über die Dissoziationswärmen von  $\text{Cd}_2$  und  $\text{Zn}_2$  sind zwar einerseits von Winans<sup>1)</sup> Angaben aus der Struktur der Spektren gemacht worden. Durch eine notwendig gewordene Modifikation der von ihm gegebenen, an sich richtigen Deutung geht jedoch die Möglichkeit der Dissoziationswärmebestimmung völlig verloren<sup>2)</sup>. Andererseits liegen Messungen von Jablonski<sup>3)</sup> und Mrozowski<sup>4)</sup> vor, die im Prinzip auf einer von Pringsheim zur Dissoziationswärmebestimmung von  $\text{Na}_2$  verwandten Methode beruhen: Man mißt (nach einem indirekten Verfahren) die Stärke der Bandenabsorption im gesättigten Dampf als Funktion der Temperatur. Die so gefundene Dampfdruckkurve des Molekülgases liefert die Verdampfungswärme des Moleküls und damit die Dissoziationswärme. Dieses Verfahren ist aber nur anwendbar, wenn die Dissoziationswärme nicht klein gegen die Verdampfungswärme des Atoms ist. Anderenfalls überlagert sich der starken Zunahme der Molekülkonzentration infolge der Dichtesteigerung nur eine sehr kleine Abnahme infolge der Temperatursteigerung. Die an Quecksilber nach dieser sowie nach der direkten Methode ausgeführten Messungen beweisen die Unanwendbarkeit der Sättigungsdruckmethode, so daß auch die Messungen an Cd und Zn abzulehnen sind. Über die Dissoziationswärmen von  $\text{Cd}_2$  und  $\text{Zn}_2$  liegen also selbst größenordnungsmäßig keine experimentellen Anhaltspunkte vor.

*Messmethode.* Das Ziel der Untersuchung war die Messung der Dissoziationswärme von  $\text{Cd}_2$ . Die Anwendung einer rein spektroskopischen Methode ist nicht möglich, solange keine Oszillationsstruktur in den Cadmiumbanden beobachtet ist. Die einzige Möglichkeit schien daher die direkte thermisch-optische Messung nach dem Verfahren von Franck, Grotrian und Koernicke: Man beobachtet spektroskopisch die Stärke der Absorption der  $\text{Cd}_2$ -Moleküle in Abhängigkeit von der Temperatur des Dampfes bei konstanter Dichte, also im ungesättigten Dampf. Die Schwierigkeiten bestehen dabei in folgendem: Die Dissoziationswärme war von vornherein als klein zu erwarten, die Abnahme der Molekülkonzentration mit der Temperatur daher als sehr gering. Es ist also ein großes Temperaturintervall erforderlich. Andererseits ist der Dampfdruck des Cadmiums so niedrig, daß zur Erzielung hinreichender Absorptionsstärke schon eine hohe Temperatur (etwa  $1000^\circ$  abs.) nötig ist. Die Spanne bis

<sup>1)</sup> J. Gr. Winans, Phil. Mag. **7**, 556, 1929; Phys. Rev. **37**, 897, 1931.

<sup>2)</sup> H. Kuhn, ZS. f. Phys. **72**, 462, 1931.

<sup>3)</sup> A. Jablonski, Bull. Acad. Pol. 1928, S. 163; C. R. Soc. Pol. de Phys. **3**, 357, 1928.

<sup>4)</sup> S. Mrozowski, Nature **125**, 528, 1930; ZS. f. Phys. **62**, 314, 1930.

zur maximal erreichbaren Temperatur (etwa 1400° abs.) ist damit relativ klein. Daher ist große Exaktheit der Dampfdruckmessung erforderlich bzw. die Genauigkeit des erzielten Resultats ist gering. Jede andere Methode, die wie das Sättigungsdruckverfahren auf noch kleinere Temperaturbereiche beschränkt ist, ist jedenfalls aussichtslos.

Die Apparatur ist die schon früher (H. Kuhn und K. Freudenberg, l. c.) beschriebene: Ein 60 cm langes Quarzrohr, das sich in einem Platinofen befand mit einem Ansatzrohr in einem besonderen Ofen zur Regulierung des Dampfdruckes. Als notwendig erwies es sich jetzt noch, den starken Temperaturgradienten längs des Ofens durch Hilfsheizwicklungen herabzusetzen. Die Temperatur in dem Hauptofen wurde an mehreren Stellen gemessen und gemittelt. Die Temperatur im Ansatzofen wurde mit einem Platin-Widerstandsthermometer bestimmt und während einer Aufnahme auf 1° konstant gehalten.

Die Beobachtungen wurden an der Bande 3178 Å ausgeführt, deren Zugehörigkeit zum  $\text{Cd}_2$  von Mrozowski (l. c.) sichergestellt worden ist. Es traten zwar auch die benachbarten, von Mohler und Moore<sup>1)</sup> beobachteten, viel schärferen Bandkanten auf, doch mit stark wechselnder Intensität, im Einklang mit Mrozowskis Ergebnis, daß diese Banden Verunreinigungen zuzuschreiben sind. Die Bande 3178 Å entspricht vermutlich den Woodschen Quecksilberbanden bei 2340 Å, also einem Übergang  $^1S - ^3P_2$  des Atoms<sup>2)</sup>. Auffallend ist ihre relativ große Intensität. Sie erscheint nämlich etwa bei der gleichen Dampfdichte wie die Woodschen Hg-Banden, obwohl im Cd die Übergangswahrscheinlichkeit der „erlaubten“ Interkombination  $^1S - ^3P_1$  zwölfmal kleiner als im Hg ist. Das bedeutet, daß im Cd das Verbot für den Übergang  $^1S - ^3P_2$  durch die Molekülbildung stärker durchbrochen wird als im Hg. Da im Cd die Tripletttaufspaltung kleiner und die Bindungsenergie größer ist als im Hg, ist diese stärkere Durchbrechung der Auswahlregel für  $j$  verständlich.

*Meßergebnisse.* Trotz aller Vorsichtsmaßregeln verursachten unvermeidliche, kleine Schwankungen der Bedingungen schon merkliche Änderungen des Resultats, so daß eine größere Zahl von Messungen ausgeführt werden mußte, um einen zuverlässigen Wert der Dissoziationswärme zu erhalten. Es wurden stets auf einen Film mehrere Absorptionenaufnahmen gebracht, die teilweise bei niedriger Temperatur (etwa 1000° abs.),

<sup>1)</sup> F. L. Mohler u. H. R. Moore, Journ. Opt. Soc. Amer. 15, 74, 1927.

<sup>2)</sup> Das folgt aus der Lage nahe bei der verbotenen Linie  $^1S - ^3P_2$  (3142 Å) und der Kleinheit der Molekülbindungsenergie (vgl. H. Kuhn, l. c. u. H. Kuhn u. K. Freudenberg, l. c.).

teilweise bei hoher Temperatur (etwa 1450° abs.) und höherem Druck aufgenommen wurden, und zwar wurde die Druckerhöhung so gewählt, daß ungefähr die gleiche Absorptionsstärke erreicht wurde. Ob die Absorption größer oder kleiner war, wurde durch Photometrieren festgestellt. Aus jedem Aufnahmenpaar wurde für die Annahme genau gleicher Absorption die Dissoziationswärme berechnet. Die so gefundenen Werte sind somit — je nach dem Ergebnis der Photometrierung — obere oder untere Grenzwerte der wahren Dissoziationswärme. Die ersteren sind in der Fig. 1 durch Kreuze, die letzteren durch Kreise wiedergegeben. Es ergibt sich ein wahrscheinlichster Wert von 2,0 kcal mit einer Streuung der Meßwerte von 0,2 kcal. Um den der Methode anhaftenden Unsicherheiten Rechnung zu tragen, kann als Endresultat

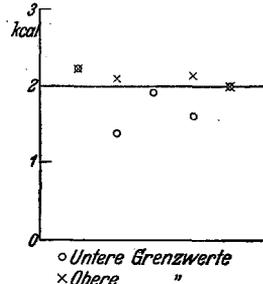


Fig. 1.

$$\underline{2,0 \pm 0,5 \text{ kcal}}$$

angesehen werden.

*Vergleich mit der Theorie.* Das Potential der Anziehung zweier Atome durch die Polarisationskraft ist nach Eisenschitz und London (l. c.) durch  $U = -C/R^6$  gegeben, wobei  $R$  der Kernabstand ist, und die Konstante  $C$  sich berechnen läßt, wenn die Stärken und Frequenzen der Absorptionslinien gegeben sind. Für zwei Hg-Atome findet London  $U = -159/R^6$  ( $R$  in Å,  $U$  in Volt). Wie die Rechnung zeigt, genügt es, die Wirkung der Singulettresonanzlinie einzusetzen und die Wirkung aller anderen Absorptionslinien einschließlich des Grenzkontinuums in einen einzigen virtuellen Übergang von der Frequenz der Seriegrenze zusammenzuziehen. Leider ist für Cadmium nur der  $f$ -Wert der Resonanzlinie bekannt:  $f_{01} = 1,2^1$ ) (die Wirkung der Interkombinationslinie ist hier völlig zu vernachlässigen). Man kann aber annehmen, daß die  $f$ -Summe, die für Hg nach den Dispensionsmessungen<sup>2)</sup> 3,5 beträgt<sup>3)</sup>, für Cd nahezu dieselbe Größe hat. Sie dürfte wohl wegen des geringeren Eintauchens der Grundbahn etwas kleiner sein. Setzen wir daher für die Summe der anderen

<sup>1)</sup> W. Kuhn, Die Naturwissensch. **14**, 48, 1926.

<sup>2)</sup> G. Wolfsohn, ZS. f. Phys. **63**, 634, 1930.

<sup>3)</sup> Das gilt nur unter der vereinfachenden Voraussetzung zweier Eigenfrequenzen der angegebenen Art, sonst wird  $\sum f$  etwas kleiner.

$f$ -Werte  $f_{02} = 2$  ein, was  $\sum f = 3,2$  entspricht, so erhalten wir nach der Londonschen Formel

$$\begin{aligned} E &= -\frac{17600}{R^6} \cdot \sum \frac{f_{0k} \cdot f_{0k'}}{(E_k - E_0)(E_{k'} - E_0)(E_k + E_{k'} - 2E_0)} \\ &= -\frac{17600}{R^6} \cdot \left( \frac{2^2}{2 \cdot 9^3} + \frac{1,2^2}{2 \cdot 5,4^3} + \frac{2 \cdot 2 \cdot 1,2}{5,4 \cdot 9 \cdot 14,4} \right) \\ &= -\frac{220}{R^6}, \text{ d. h. } C = 220. \end{aligned}$$

Für  $\Sigma f = 3,0$ , also  $f_{02} = 1,8$  erhält man  $205/R^6$ . Der Fehler, der durch die Unsicherheit der  $f$ -Summe entsteht, ist daher nicht allzu groß, sicher ist jedenfalls die Polarisationskraft etwas größer als beim Hg<sup>1)</sup>.

Die Dissoziationswärmen selbst lassen sich aus diesem Anziehungspotential allein nicht entnehmen, da man das Abstoßungspotential nicht kennt. Wenn wir aber annehmen, daß die Abstoßungskräfte bei Hg und Cd in etwa der gleichen Entfernung merklich werden, gibt uns  $C_{Cd}/C_{Hg}$  eine Abschätzung für das Verhältnis der Dissoziationswärmen. Wir finden

$$D_{Cd_2} = D_{Hg_2} \frac{C_{Cd}}{C_{Hg}} = 1,6 \frac{220}{160} = 2,2 \text{ kcal.}$$

Die Annahme gleicher Atomradien ist, wie die Daten der Atomvolumina im festen Zustand zeigen, wohl ungefähr gerechtfertigt<sup>2)</sup>.

Der theoretisch abgeschätzte Wert stimmt somit hinreichend genau mit dem experimentellen überein. Besonders interessant ist diese Übereinstimmung deshalb, weil entgegen der oberflächlichen Erwartung sich für das leichtere Element eine größere Polarisierbarkeit ergibt als Folge der langwelligeren Lage der Resonanzlinie.

Schon früher wurde auf einen vermutlichen Zusammenhang der Dissoziationswärme des Hg<sub>2</sub> mit der Verdampfungswärme hingewiesen<sup>3)</sup>. Es liegt daher nahe, das Verhältnis der Dissoziationswärme zu der Verdampfungswärme für Hg und Cd zu vergleichen. Für das erstere findet man  $14/1,6 = 9$ , für das letztere  $24/2 = 12$ . Die Verdampfungswärme steigt also von Hg zu Cd schneller als die Dissoziationswärme. Die Berechtigung, das Metall als ein durch Polarisationskräfte zusammengehaltenes Aggregat neutraler Atome aufzufassen, ist natürlich bei Cadmium noch

<sup>1)</sup> Das folgt schon aus dem größeren Brechungsindex des Cd-Dampfes ( $n - 1$  ist etwa  $1\frac{1}{2}$ mal so groß wie für Hg-Dampf).

<sup>2)</sup> Vgl. auch die wellenmechanische Berechnung der Atomradien bei J. G. Slater, Phys. Rev. **36**, 57, 1930.

<sup>3)</sup> H. Kuhn u. K. Freudenberg, l. c.

zweifelhafter als bei Quecksilber, das durch seine geringe Leitfähigkeit eine Sonderstellung hat.

*Die kontinuierlichen Absorptionsgebiete.* Die Absorption, die sich von der Singulettresonanzlinie  $2288 \text{ \AA}$  nach langen Wellen erstreckt, reichte bei den hier verwandten Drucken schon bis etwa  $3000 \text{ \AA}$ . Nach Winans kommt sie durch die Übergänge zustande, die im Potentialkurvenschema der Fig. 2 durch  $b_1$  und  $c$  schematisch dargestellt sind.  $b_1$  stellt ein nicht aufgelöstes Bandenspektrum dar,  $c$  dagegen ein echtes Kontinuum, das durch die Lichtabsorption eines Atompaares während des Stoßes unter Bildung eines angeregten Moleküls entsteht.

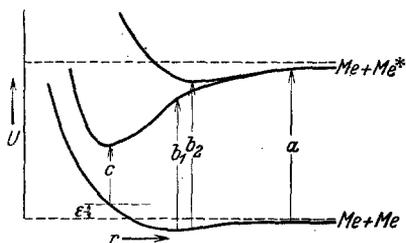


Fig. 2.

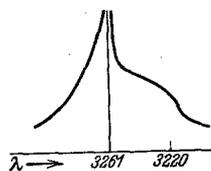


Fig. 3.

Wegen der positiven Energie  $\epsilon$  des Anfangszustandes muß im langwelligen Teil des Absorptionsgebietes ein positiver Temperaturkoeffizient der Absorption (bei konstanter Dichte) auftreten. Dieses Verhalten wurde an dem Interkombinationsübergang des Hg nachgewiesen<sup>1)</sup>, womit ein experimenteller Beweis für die Richtigkeit der Theorie erbracht wurde.

Im Cadmiumdampf zeigen die Aufnahmen an dem zur Singulettlinie gehörenden Kontinuum, daß auch hier an seinem langwelligen Ende mit wachsender Temperatur und gleichbleibender Dichte eine geringe Verstärkung der Absorption auftritt.

Die Absorption in der unmittelbaren Nähe der Singulettlinie wurde ebenfalls nur qualitativ untersucht. Die Veränderung der Absorption mit der Temperatur ist hier sehr gering. Die Möglichkeit, daß an irgendeiner Stelle des Spektrums langwelliger als  $2250 \text{ \AA}$  ein Temperaturkoeffizient vorhanden ist, der eine Dissoziationswärme von auch nur 3 kcal oder mehr liefern würde, liegt jedenfalls außerhalb der Fehlermöglichkeiten dieser Messungen.

Ein merkwürdiges Verhalten, das von dem am Hg-Dampf bekannten abweicht, zeigt die kontinuierliche Absorption, die sich an die Interkombinationslinie  $3261 \text{ \AA}$  anschließt. Bei niedrigen Drucken ist die Absorptions-

<sup>1)</sup> H. Kuhn u. K. Freudenberg, l. c.

linie ausgesprochen nach langen Wellen hin verbreitert. Bei wachsendem Druck wird die Verbreiterung jedoch symmetrisch und schließlich überwiegt bei den höchsten, verwandten Drucken (etwa 1 Atm.) die Verbreiterung nach Violett. Der Absorptionskoeffizient hat den in Fig. 3 schematisch dargestellten Verlauf.

Die bei niedrigen Drucken beobachtbare, bevorzugt langwellige Verbreiterung der Linie (Fig. 3, Mitte) ist zweifellos so zu erklären, wie die bei vielen Atomen auftretenden, unsymmetrischen sehr kleinen Druckverbreiterungen<sup>1)</sup>: Durch die Einwirkungen benachbarter Atome (die aber noch viel weiter als der gaskinetische Stoßradius entfernt sind), die sogenannten „optischen Stöße“, wird die Linie verbreitert. Bei den Drucken, die hier in Frage kommen, spielt die Polarisationskraft eine wesentliche Rolle. Sie erniedrigt den angeregten Term stärker als den Grundterm, was eine Bevorzugung der frequenzvermindernden Wirkung der „optischen Stöße“ bewirkt, also eine unsymmetrische Verbreiterung nach Rot. In Fig. 3 stellt  $\alpha$  schematisch diese Übergänge dar, wobei jedoch die einfache Anwendung des Franck-Condon-Prinzips bei den feinen Effekten für große Kernabstände nur noch qualitative Gültigkeit hat.

Bei höheren Drucken wird die Wirkung der Moleküle merklich. Sie verursachen infolge der Übergänge  $b_1$  eine weitere, grobe Verbreiterung nach langen Wellen hin. Bei noch höheren Drucken treten schließlich die Übergänge  $c$  der noch selteneren gaskinetischen Stoßzustände hinzu, die die weite Ausdehnung nach Rot hin verursachen. Daß die durch  $b_1$  und  $c$  hervorgerufene Rotverwaschung beim Cd bei 1 Atm. Druck erst so groß ist wie die im Hg bei etwa 200 mm Druck, folgt ohne weiteres aus der bei Cd etwa zwölfmal so geringen Absorptionsstärke des Interkombinationsüberganges. Bei höheren Drucken würde sich auch hier zweifellos eine viel weitere Ausdehnung nach langen Wellen zeigen.

Die Abweichung von dem Verhalten des Hg beschränkt sich somit auf den kurzwelligen, ausgesprochen stufenförmigen Ausläufer der Absorption. Die zwangloseste Erklärung ist offenbar, hierin den Übergang  $b_2$ , das Analogon zu der Quecksilberbande 2540 Å zu sehen. Eine geringe Verschiebung der Potentialkurven des Cd<sub>2</sub> im Vergleich zu Hg<sub>2</sub> genügt, um die Verschiebung der Bande von der langwelligen Seite der Linie (Hg) auf die kurzwellige (Cd) zu erklären.

Göttingen, Zweites Physikalisches Institut, März 1933.

<sup>1)</sup> Vgl. hierzu W. Lenz, ZS. f. Phys. **80**, 433, 1933, wo sich auch eine Zusammenstellung und Kritik der weiteren Literatur findet.