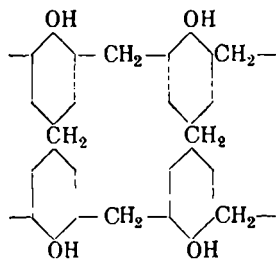


Aber nur für das Parakresol wäre mit dem Verhältnis 1 : 1 die äußerste Grenze erreicht, in welchem sich ein Phenol mit Formaldehyd verbinden kann; das Phenol an sich, aber auch das m-Kresol, kann sich mit mehr Formaldehyd bis zu einem Verhältnis von 1 : 1,5 verbinden, wie folgendes Schema zeigt:



Mit diesem soll aber nicht behauptet werden, daß im Phenol-Resit eine solch regelmäßige Anordnung vorliege. Die Phenol-Resite dürften vielmehr eine unentwirrbare Mischung sehr verschiedenartig aufgebauter, aber dem obigen Aufbau ähnlicher Moleküle sein.

In *Nouvels* Buch „Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze“ findet sich auf Seite 5 folgende Stelle: „Leider, wenn auch begreiflicherweise, herrschte vielfach das Bestreben, in den Patentschriften möglichst wenig zu sagen und möglichst viel unter gesetzlichem Schutz als Geheimverfahren zu behalten. Gar manches Mal brachte erst ein Patentverletzungsprozeß Klarheit darüber, wie weit sich der Schutzzumfang des Patentbesitzer überhaupt erstreckte. Dem Laien wird es kaum möglich sein, die feinen Unterschiede zwischen den einzelnen Arbeitsmethoden jedesmal mit Sicherheit aufzuspüren, geschweige denn lediglich nach den Angaben einer Patentschrift ein technisch brauchbares Erzeugnis herzustellen.“

Diese Verdunkelung ist um so leichter möglich, je nebelhafter die Vorstellungen von einem chemischen Vorgang sind, der wie die Bildung der Phenoplaste etwa patentrechtlich ausgenutzt werden soll.

Zweck der vorstehenden Arbeit war, die Nebel, die seit 25 Jahren über der Entstehungsweise der Phenoplaste lagerten, aufzuklären. Übrigens gelten für die Aminoplaste und andere Kunstharze ähnliche Anschauungen wie die für die Phenoplaste entwickelten. Die Entstehung und der Aufbau dieser hochmolekularen Kunststoffe dürften dieselben sein wie diejenigen zahlreicher hochmolekularer Stoffe im Pflanzen- und Tierreich.

Zusammenfassung:

Für die Entstehung und den Aufbau der Phenoplaste wird eine neue Auffassung mitgeteilt. Nach dieser wird die Unlöslichkeit der Resite in Alkalien genügend erklärlich gemacht durch die Entstehung sehr großer Moleküle, in denen aber die ursprünglichen Phenolhydroxylgruppen noch unverändert vorhanden sind. Die großen Moleküle der Resite entstehen aus den kleineren Novolak-Ketten, indem diese durch dazwischentretende Methylengruppen miteinander verbunden werden. Novolake sind Mischungen von Di-, Tri- bis Polykörpern, die aus p-Kresol und Formaldehyd auch in reiner kristallisierter Form herzustellen sind.

Literatur.

1. M. Koebner, Chem.-Ztg. 1930, 619.
2. M. Koebner, Plastische Massen 1931, 1.
3. Scheiber-Sändig, Die künstlichen Harze 1929, 109—119.
4. O. Nouvel, Die Industrie der Phenol-Aldehyd-Harze 1931, 2.
5. Carleton-Ellis, Synthetische Resins 1923, 98.
6. Stäger, Elektrotechnische Isoliermaterialien 1931, 217.
7. D. R. P. 301 451.
8. F. Pollak u. Fr. Riesenfeld, Ztschr. angew. Chem. 1930, 1129.
9. A. C. Blumfeldt, Chem.-Ztg. 1929, 433/643.
10. A. C. Blumfeldt, ebenda 1931, 551, 745.
11. Unter Mitarbeit des Herrn Dr. K. Höbold.
12. Unter Mitarbeit des Herrn Dr. Mayrhofer. [A. 27.]

Parawasserstoff¹⁾.

Von Dr. EDITH JOSEPHY, Berlin.

(Eingeg. 22. März 1933.)

Einer der großen Erfolge der modernen Quantentheorie ist die Auffindung der beiden Wasserstoffmodifikationen, deren Existenz die Quantenmechanik vorausgesagt hatte. Obgleich ihr experimenteller Nachweis keine neue Methode erforderte, war man vor der Entwicklung der Quantenmechanik trotz Kenntnis des anomalen Verlaufs der spezifischen Wärme des Wasserstoffs nicht auf den Gedanken gekommen, zwei Wasserstoffmodifikationen anzunehmen, weil die theoretische Grundlage dafür fehlte. Diese wurde erst durch die Quantenmechanik geschaffen.

In den Bandenspektren von Molekülen, die aus zwei gleichen Atomen bestehen, treten Intensitätswechsel auf, derart, daß die aufeinanderfolgenden Linien einer Rotationsbande abwechselnd stark und schwach sind. Diese Erscheinung wird nach W. Heisenberg²⁾ und F. Hund³⁾ darauf zurückgeführt, daß ebenso wie dem Elektron auch dem Atomkern ein Drehimpuls zuzuschreiben ist. Wie beim Elektron hat auch der Drehimpuls des Kerns immer den gleichen absoluten Betrag, aber positives oder negatives Vorzeichen, je nach der

Richtung der Rotation. Haben die Atomkerne analog wie die Elektronen einen Drehimpuls und ein magnetisches Moment (Kernspin⁴⁾), dann sind zwei Fälle zu unterscheiden, je nachdem ob beide Atomkerne im Molekül parallel oder antiparallel gerichteten Kernspin haben. In Analogie zu dem einfachsten Fall eines Atoms mit zwei Elektronen (Helium), bei dem man das System mit parallelem Elektronenspin als Orthohelium und das mit antiparallelem Elektronenspin als Parahelium bezeichnet, wurde das Wasserstoffmolekül mit parallelem Kernspin Orthowasserstoff, das mit antiparallelem Kernspin Parawasserstoff genannt. Wie sich aus spektroskopischen Daten ergibt, ist beim Wasserstoff die Wahrscheinlichkeit des parallelen Kernspins dreimal so groß wie die des antiparallelen. Im ersten Fall führt das Wasserstoffmolekül im Grundzustand nur Rotationen mit ungeraden, im zweiten Fall nur solche mit geraden Rotationsquantenzahlen aus. Übergänge zwischen einem symmetrischen und einem antisymmetrischen Rotationszustand sind nach der Wellenmechanik verboten⁵⁾. Da jeder Rotation des Moleküls ein Term im Bandenspektrum korrespondiert, so erklärt sich der Intensitätswechsel der Terme demnach aus der verschiedenen Wahrscheinlichkeit der Rotationen mit gerader und ungerader Rotationsquantenzahl. Auf Grund

¹⁾ Dieser Aufsatz behandelt zusammenfassend die bis zum Abschluß des Jahres 1932 erzielten Ergebnisse über Ortho- und Parawasserstoff. Über die neuesten, in dem von F. Haber am 3. März 1933 veranstalteten Colloquium vorgetragenen Fortschritte auf diesem Gebiet vgl. S. 259.

²⁾ W. Heisenberg, Ztschr. Physik 41, 239 [1927].

³⁾ F. Hund, ebenda 42, 93 [1927].

⁴⁾ Über den Spin vgl. diese Ztschr. 45, 6 [1932]; 46, 179 [1933].

⁵⁾ Vgl. H. Beutler, Ztschr. Physik 50, 581 [1928].

dieser theoretischen Erkenntnisse folgte *D.M. Dennison*⁶⁾, daß der durch die klassische Theorie nicht deutbare anomale Verlauf der Rotationswärme des Wasserstoffs⁷⁾ auf das Vorhandensein der beiden Modifikationen Ortho- und Parawasserstoff in gewöhnlichem Wasserstoff zurückzuführen ist. Berechnet man die Rotationswärme des Wasserstoffs als die eines Gemisches von Ortho- und Parawasserstoff im Verhältnis 3:1, so ergibt sich ein mit den Beobachtungen übereinstimmender Verlauf. Gewöhnlicher Wasserstoff verhält sich also wie ein Gemisch, das Ortho- und Parawasserstoff im Verhältnis 3:1 enthält. Dieses Verhältnis entspricht einem thermodynamischen Gleichgewicht zwischen beiden Formen bei Zimmertemperatur und höheren Temperaturen. Mit abnehmender Temperatur verschiebt sich indessen das Gleichgewicht zugunsten des Parawasserstoffs und ist bei der Temperatur der flüssigen Luft etwa 1:1, bei der des flüssigen Wasserstoffs 0,3:99,7⁸⁾. Die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichts erfolgt bei abnehmender Temperatur nicht sofort, sondern erfordert bei der Temperatur der flüssigen Luft unter einem Druck von 50 Atmosphären mehr als eine Woche. Während dieser Zeit muß sich also mit fortschreitender Umwandlung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff die Rotationswärme und damit auch die Wärmeleitfähigkeit allmählich ändern. Der Methode der Messung der Wärmeleitfähigkeit (verfolgt an der Temperatur eines im Wasserstoff ausgespannten, elektrisch geheizten *Wollaston-Drahtes*) bedienten sich *K. F. Bonhoeffer* und *P. Harteck*⁹⁾ zum Nachweis der Anreicherung von Parawasserstoff bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. *A. Eucken* und *K. Hiller*¹⁰⁾ haben die Änderung der spezifischen Wärme von gewöhnlichem Wasserstoff unter hohem Druck (hoher Druck beschleunigt die Umwandlung ortho → para) bei der Temperatur der flüssigen Luft in Abhängigkeit von der Zeit bestimmt und damit auch auf diese Weise die Anreicherung von Parawasserstoff exakt nachgewiesen.

Die erstmalige Darstellung von reinem Parawasserstoff (99,7%ig) gelang *Bonhoeffer* und *Harteck*⁹⁾ dadurch, daß sie Wasserstoff zuerst bei der Temperatur der flüssigen Luft, dann bei der Temperatur von flüssigem Wasserstoff an Kohle adsorbieren ließen. Auch bei diesen Versuchen stellt sich das neue Gleichgewicht erst nach etwa 20 min ein. Das nach dieser Zeit bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs von der Kohle abgepumpte Gas ist praktisch reiner Parawasserstoff. Dieser ist ein bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck in reinen Glasgefäßen haltbares Gas, das sich im Laufe einer Woche nur wenig in Orthowasserstoff zurückverwandelt. In Metallgefäßen unter Druck geht er langsam (bei 100 at etwa in 5 h) in gewöhnlichen Wasserstoff über, dagegen erfolgt die Umwandlung bei Gegenwart von Platinasbest als Katalysator momentan.

Eine Anreicherung von Orthowasserstoff über das Verhältnis Orthowasserstoff:Parawasserstoff = 3:1 hin-

aus ist bisher nicht gelungen. Sie bietet deswegen eine sehr große Schwierigkeit, weil es kein Temperaturgebiet gibt, in dem sich dieses Gleichgewicht zugunsten von Orthowasserstoff verschiebt.

In den physikalischen Eigenschaften unterscheiden sich Ortho- und Parawasserstoff außer in den spezifischen Wärmen und der damit proportionalen Wärmeleitfähigkeit z. B. noch im Dampfdruck, im Siedepunkt und im Schmelzpunkt. — *Bonhoeffer* und *Harteck*¹¹⁾ haben gefunden, daß der Sättigungsdruck für 100%igen Parawasserstoff bei 20,39° absol. (Siedepunkt des normalen Wasserstoffs) 787 mm beträgt, am Tripelpunkt 13,95° absol. fanden sie für normalen Wasserstoff einen Sättigungsdruck von 53,9 mm; Parawasserstoff ist bei dieser Temperatur noch flüssig, sein Tripelpunkt liegt bei 13,82° absol., sein Dampfdruck beträgt bei dieser Temperatur 53,0 mm¹²⁾. Nach den neuesten Messungen von *W. H. Keesom*, *A. Bijl* und *H. van der Horst*¹³⁾ ist der Siedepunkt von normalem Wasserstoff —252,754°, der von Parawasserstoff —252,871°. Nach diesen Autoren beträgt der Dampfdruck von normalem Wasserstoff bei —253,0° 708,2, bei —255,8° 365,0 und bei —258,0° 103,5 mm Hg, während Parawasserstoff bei denselben Temperaturen Dampfdrucke von 732,9, 381,7 und 108,7 mm Hg besitzt. Der Unterschied im Dampfdruck beruht nach *Bonhoeffer* und *Harteck* im wesentlichen darauf, daß die Verdampfungswärme von Parawasserstoff um 0,65% kleiner ist, als die des Gleichgewichtsgemisches. *K. Clusius* und *K. Hiller*¹⁴⁾, die für den Schmelzpunkt von Parawasserstoff 13,88° absol. fanden, haben die spezifische Wärme von gasförmigem, flüssigem und festem Parawasserstoff bis hinab zu 11° absol. bestimmt und Übereinstimmung mit den Daten für gewöhnlichen Wasserstoff gefunden. *F. Simon*, *K. Mendelssohn* und *M. Ruhemann*¹⁵⁾ haben die spezifische Wärme bis zu 2° absol. verfolgt und nachgewiesen, daß die bei diesen Temperaturen auftretende Anomalie durch den Orthowasserstoff bedingt ist. Die von *Clusius* und *Hiller*¹⁴⁾ ermittelte Schmelzwärme von Parawasserstoff (28,0 cal/Mol) stimmt mit der von gewöhnlichem Wasserstoff¹⁶⁾ überein. *G. v. Elbe* und *F. Simon*¹⁷⁾ haben direkt die bei der Gleichgewichtseinstellung auftretende Wärmetönung bestimmt, indem sie die bei der Adsorption von Wasserstoff an aktiver Kohle auftretende Wärmemenge (= Adsorptionswärme + Umwandlungswärme) und die bei der Desorption auftretende Wärmemenge (= Adsorptionswärme) gemessen haben. — Einen Unterschied fanden *Bonhoeffer* und *Harteck*¹⁸⁾ auch im Viellinienspektrum von normalem und Parawasserstoff. — *J. C. McLennan* und *J. H. McLeod*¹⁹⁾ konnten in flüssigem Wasserstoff für Ortho- und Parawasserstoff verschiedene Raman-Linien nachweisen.

¹¹⁾ *K. F. Bonhoeffer*, *P. Harteck*, *Naturwiss.* 17, 321 [1929]; *Ztschr. physikal. Chem.* B 4, 113 [1929]; *Ztschr. Elektrochem.* 35, 621 [1929].

¹²⁾ Vgl. a. *W. F. Giaque*, *H. L. Johnston*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 50, 3221 [1928].

¹³⁾ *W. H. Keesom*, *A. Bijl*, *H. van der Horst*, *Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc.* 34, 1223 [1931].

¹⁴⁾ *K. Clusius*, *K. Hiller*, *Ztschr. physikal. Chem.* B 4, 158 [1929].

¹⁵⁾ *F. Simon*, *K. Mendelssohn*, *M. Ruhemann*, *Naturwiss.* 18, 34 [1930], vgl. S. 259.

¹⁶⁾ Vgl. *F. Simon*, *F. Lange*, *Ztschr. Physik* 15, 312 [1923].

¹⁷⁾ *G. v. Elbe*, *F. Simon*, *Ztschr. physikal. Chem.* B 6, 79 [1929].

⁶⁾ *D. M. Dennison*, *Proceed. Roy. Soc., London, Serie A* 115, 483 [1927].

⁷⁾ Vgl. *A. Eucken*, *Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin* 1912, 141.

⁸⁾ Eine tabellarische und graphische Übersicht über die Zusammensetzung des Gleichgewichtsgemisches zwischen 20° absol. und 273° absol. s. bei *R. W. Harkness*, *W. E. Deming*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 54, 2850 [1932].

⁹⁾ *K. F. Bonhoeffer*, *P. Harteck*, *Naturwiss.* 17, 182 [1929]; *Sitzungsber. Preuß. Akad. Wiss., Berlin* 1929, 103; *Ztschr. physikal. Chem.* B 4, 113 [1929].

¹⁰⁾ Vgl. *A. Eucken*, *Naturwiss.* 17, 182 [1929]. *A. Eucken*, *K. Hiller*, *Ztschr. physikal. Chem.* B 4, 142 [1929].

Ortho- und Parawasserstoff unterscheiden sich im festen und flüssigen Zustand energetisch um denselben Betrag wie im Gaszustand, nämlich um ein Rotationsquant des freien Moleküls. Daraus ist zu schließen, daß im Wasserstoffkristall die Moleküle noch frei rotieren können¹⁸⁾. In dieser Hinsicht nimmt der Wasserstoff eine Sonderstellung ein. Die Kristallstruktur von Parawasserstoff wurde von *W. H. Keesom, J. de Smedt* und *H. H. Mooy*²⁰⁾ aus *Debye-Scherrer*-Aufnahmen bestimmt. Danach hat Parawasserstoff ein hexagonales, dichtgepacktes Molekülgitter mit $a = 3,75 \text{ \AA}$ und dem Achsenverhältnis $\frac{c}{a} = 1,633$. Daraus berechnet sich die röntgenographische Dichte bei 2° absol. zu 0,088.

In dem chemischen Verhalten ist bisher kein Unterschied zwischen Parawasserstoff und gewöhnlichem Wasserstoff festgestellt worden. Von den Reaktionen des Parawasserstoffs sind eingehend seine Umwandlung in Orthowasserstoff und die Reaktion mit H-Atomen untersucht worden. Die Parawasserstoffbildung bei tiefen Temperaturen unter Druck ist, wie *A. Farkas* und *K. F. Bonhoeffer*²¹⁾ gezeigt haben, eine Wandreaktion. Die thermische Umwandlung von Parawasserstoff wurde zwischen 550° und 1000° in reinen Quarzgefäßen in homogener Phase von *A. Farkas*²²⁾ untersucht, wobei die Konzentration von Parawasserstoff nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode bestimmt wurde. Als einfachster Reaktionsmechanismus ergibt sich $\text{H}_2(\text{para}) + \text{H} = \text{H}_2(\text{ortho}) + \text{H}$, wobei die H-Atome durch thermische Dissoziation entstanden zu denken sind. Die Reaktion ist so aufzufassen, daß ein freies H-Atom gegen ein gebundenes H-Atom ausgetauscht wird; das neu entstehende H_2 -Molekül ist dem thermischen Gleichgewicht entsprechend in 3 von 4 Fällen ein Ortho- und in einem Falle ein Paramolekül. Die Beschleunigung der Parawasserstoffumwandlung bei Erhöhung der Temperatur beruht auf der Zunahme der durch thermische Dissoziation erzeugten H-Atome. Beim Durchschlagen einer Explosionsflamme wird Parawasserstoff vollständig in gewöhnlichen Wasserstoff umgewandelt²³⁾. — Während die katalytische Umwandlung von Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff bei Zimmertemperatur durch Metalle, besonders Platinmohr und Palladiumasbest stark beschleunigt wird, sind diese Metalle bei der Temperatur der flüssigen Luft völlig unwirksam⁹⁾. Eine eingehende Untersuchung der katalytischen Umwandlung an einem erhitzten Platindraht²⁴⁾ zeigt, daß am reinen Platindraht der Wasserstoff atomar adsorbiert wird, und daß der nach katalytischer Vereinigung wieder verdampfende molekulare Wasserstoff die Gleichgewichtszusammensetzung hat, die der Temperatur des Platins entspricht. Danach führt jede Adsorption am Platin zwangsläufig zur Umwandlung, und die gemessene Umwandlungsgeschwindigkeit ist identisch mit der Desorptionsgeschwindigkeit. Toluol, Schwefelwasserstoff und

Leuchtgas (nicht Kohlenoxyd) wirken vergiftend, Sauerstoff aktivierend auf die Platinoberfläche. Nach demselben Mechanismus wie am Platin erfolgt die Parawasserstoffumwandlung auch an Wolfram und Nickel²⁵⁾. Ein Unterschied besteht jedoch darin, daß der Sauerstoff auf Wolfram und Nickel vergiftend wirkt. Ein Eisenkatalysator, der für die Ammoniaksynthese erst bei 300 bis 400° wirksam ist, katalysiert die Umwandlung von Parawasserstoff bereits bei 0° beträchtlich²⁶⁾. Nach *H. S. Taylor* und *A. Sherman*²⁷⁾ besteht ein Zusammenhang zwischen der Parawasserstoffbildung bzw. -umwandlung an Kohle, Nickel und Metalloxyden und der aktivierten Adsorption. *A. R. Ubbelohde*²⁸⁾ fand, daß bei der Temperatur von flüssigem Sauerstoff Orthowasserstoff stärker als Parawasserstoff an Kohle adsorbiert wird. — *K. H. Geib* und *P. Hardeck*²⁹⁾ haben die Einwirkung von H-Atomen auf Parawasserstoffmoleküle untersucht; das ist der einzige Fall, bei dem man bis jetzt die Einwirkung eines Atoms auf sein eigenes Molekül kennt. Für diese Reaktion ergibt sich derselbe Mechanismus, wie ihn *A. Farkas* für die thermische Umwandlung vorgeschlagen hat: $\text{H}_2(\text{para}) + \text{H} = \text{H}_2(\text{ortho}) + \text{H}$. Die Konzentration des Parawasserstoffs wurde hierbei nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode, die für diese Messungen bei geringen Drucken (etwa 0,5 mm) besonders modifiziert wurde, die der H-Atome nach einer Methode von *Wrede*³⁰⁾ ermittelt. Für die Aktivierungswärme ergibt sich $7250 \pm 250 \text{ cal}$. Aus dem Parawasserstoffumsatz bei gegebener Einwirkungsdauer einer bekannten H-Atom-Konzentration wurde die Stoßausbeute zwischen 10° und 100° festgelegt, mit deren Hilfe nun umgekehrt aus einem bekannten Parawasserstoffumsatz bei gegebener Temperatur und Einwirkungsdauer die H-Atom-Konzentration berechnet werden kann. Hiermit ist also ein einfacher Weg gewiesen, die Konzentration der bei irgendwelchen, z. B. photochemischen Reaktionen auftretenden H-Atome durch ihre Reaktion mit Parawasserstoff zu bestimmen. Hiervon ist bisher bei der Dissoziation von H_2 durch Hg-Dampf, von Ammoniak bei Einwirkung von Zinkfunkenlicht³¹⁾ sowie bei der Chlorknallgasreaktion³²⁾ Gebrauch gemacht worden.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen lassen erkennen, daß die Bedeutung der Auffindung von Ortho- und Parawasserstoff keineswegs mit einer bloßen Bestätigung der eingangs erörterten von der Quantenmechanik gemachten Voraussage erschöpft ist, sondern daß sie in der relativ kurzen Zeit seit der Entdeckung der Modifikationen bereits zu wichtigen molekularphysikalischen Ergebnissen geführt haben. In welcher Richtung die weiteren Entwicklungsmöglichkeiten der Parawasserstoffmethode liegen, hat das kürzlich¹⁾ durch *F. Haber* im Harnack-Haus abgehaltene Colloquium über Parawasserstoff deutlich gezeigt. [A. 28.]

¹⁸⁾ *K. F. Bonhoeffer, P. Hardeck*, ebenda B 4, 113 [1929].

¹⁹⁾ *J. C. McLennan, J. H. McLeod*, *Nature* 123, 160 [1929].

²⁰⁾ *W. H. Keesom, J. de Smedt, H. H. Mooy*, *Nature* 126, 757 [1930]; Koninkl. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 33, 814 [1930].

²¹⁾ *A. Farkas, K. F. Bonhoeffer*, *Ztschr. physikal. Chem.*, Bodenstein-Festband 1931, 638.

²²⁾ *A. Farkas*, *Ztschr. Elektrochem.* 36, 782 [1930]; *Ztschr. physikal. Chem.* B 10, 149 [1930].

²³⁾ *F. Goldmann*, *Ztschr. physikal. Chem.* B 5, 305 [1929].

²⁴⁾ *K. F. Bonhoeffer, A. Farkas*, ebenda B 12, 231 [1931]; *Trans. Faraday Soc.* 28, 242 [1932].

²⁵⁾ *A. Farkas*, *Ztschr. physikal. Chem.* B 14, 371 [1931].

²⁶⁾ *P. H. Emmett, R. W. Harkness*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 54, 403 [1932].

²⁷⁾ *H. S. Taylor, A. Sherman*, *Trans. Faraday Soc.* 28, 247 [1932]; vgl. a. diese *Ztschr.* 45, 73 [1932]. Siehe ferner *A. Sherman, H. Eyring*, *Journ. Amer. chem. Soc.* 54, 2661 [1932].

²⁸⁾ *A. R. Ubbelohde*, *Trans. Faraday Soc.* 28, 291 [1932].

²⁹⁾ *K. H. Geib, P. Hardeck*, *Ztschr. physikal. Chem.*, Bodenstein-Festband 1931, 849.

³⁰⁾ Vgl. *Ztschr. Instrumentenkunde* 48, 201 [1928]. *E. Wrede*, *Ztschr. Physik* 54, 53 [1929]. Vgl. a. *P. Hardeck*, *Ztschr. physikal. Chem.* A 139, 98 [1928].

³¹⁾ Vgl. S. 260.
³²⁾ *K. H. Geib, P. Hardeck*, *Ztschr. physikal. Chem.* B 15, 116 [1931]; diese *Ztschr.* 45, 72 [1932].