

Einige thermodynamische Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium.

Von HAROLD C. UREY, Columbia University in the City of New York.

(Eingeg. 25. Februar 1935.)

Nobelvortrag*).

In den rund zwei Jahrzehnten, die seit dem ersten sicheren Nachweis von Isotopen verflossen sind, wurden Isotope der meisten chemischen Elemente gefunden und ihre einzelnen Massen bestimmt. Von den einigen hundert jetzt bekannten wurde die große Mehrzahl mit Hilfe von *Astons* Massenspektrograph entdeckt (11). In den jüngst verflossenen Jahren fand man mittels der Molekülspektren einige besonders interessante seltene Isotope. Die ersten waren die von *Giauque* und *Johnston* (12) entdeckten Isotope 17 und 18 des Sauerstoffs. Dann wurden die Isotope 15 des Stickstoffs und 13 des Kohlenstoffs, die *Naude* (13) bzw. *Birge* und *King* (14) bei der Untersuchung von Molekülspektren fanden, der Liste der bekannten Isotope hinzugefügt.

Infolge dieser Entdeckungen waren die häufigeren Isotope der meisten Elemente bekannt, als im Jahre 1931 erstmals die Existenz des Wasserstoffisotops vom Atomgewicht zwei, des heutigen „Deuteriums“, dargetan wurde.

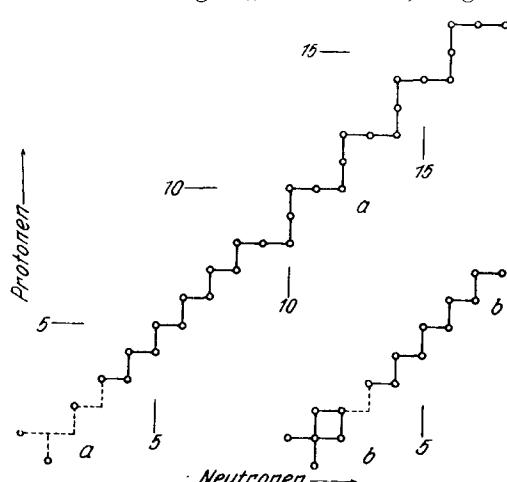


Abb. 1a. Diagramm der Protonen- und Neutronenzahlen in den Kernen der leichten Elemente, die im Jahre 1931 bekannt waren.

Abb. 1b. Das entsprechende Diagramm für die ersten Elemente im Januar 1935.

Noch vor der experimentellen Entdeckung des Deuteriums wurde eine empirische Regelmäßigkeit unter den bekannten Isotopen erkannt, die die mögliche Existenz von H^2 (D), H^3 (T) und He^5 andeutete (29). Abb. 1a zeigt diese Regelmäßigkeit in Form eines Diagramms der Protonen- und Neutronenzahlen in den Atomkernen, welche unter der Annahme berechnet wurden, daß der Kern aus einer Anzahl von Protonen besteht, die gleich der Ordnungszahl, und dazu einer Anzahl von Neutronen, die hinreicht, um annähert das Atomgewicht zu erklären. (Diese Regelmäßigkeit wurde ursprünglich in einem Elektronen-Protonen-Diagramm dargestellt.) Obwohl ohne eine entsprechende theoretische Begründung die Beziehungen dieses Diagramms nicht als eine sichere Voraussage der Existenz von H^2 , H^3 und He^5 angesehen werden können, so war doch seine Kenntnis ein Anreiz, nach den Isotopen der leichten Elemente zu

*). Das liebenswürdige Entgegenkommen des Autors und des Nobelkommittés für Chemie, Stockholm, haben es uns ermöglicht, den Nobelvortrag, der erst später in den Veröffentlichungen des Nobelkommittés herauskommen wird, schon jetzt zu bringen. — Aus dem Englischen übersetzt von Dr. K. Wirtz, Leipzig.

suchen. Seit dem Jahre 1931 wurde die Existenz von H^2 , H^3 und auch von He^5 , welches auf Grund des Diagramms nicht erwartet worden war, nachgewiesen. He^5 wurde jedoch nicht aufgefunden. Abb. 1b zeigt, wie dieses Diagramm heute aussieht. Die kürzlich entdeckten unstabilen Kerne sind dabei nicht berücksichtigt.

Die Bestimmung des genauen Atomgewichts von H^1 bezogen auf O^{16} , welches als Bezugsatomgewicht gleich 16 gesetzt wird, und die Bestimmung des chemischen Atomgewichts der natürlichen Mischung der Sauerstoffisotope zeigte, worauf zuerst von *Birge* und *Menzel* (15) hingewiesen wurde, daß ein Wasserstoffisotop der Masse 2 im Betrage von 1 auf 4500 Teile der leichten Modifikation in natürlichem Wasserstoff vorhanden sein könnte. Dies war die größte Häufigkeit, die zu erwarten war, da die Anwesenheit irgend eines schwereren Isotops des Wasserstoffs bedeutet haben würde, daß die übrigen Isotope noch seltener sind, als dem Verhältnis 1 : 4500 entspricht. Diese Schätzung beruht auf einer Differenz von zwei Einheiten in der vierten Dezimale der Atomgewichte, wenn sie auf dasselbe Normal-Atomgewicht bezogen werden. Es ist dies nur wenig mehr als der wahrscheinliche Fehler der chemischen Atomgewichtsbestimmungen. Neuere Bestimmungen der Häufigkeit von O^{18} nötigen zu einer Änderung dieses Wertes auf 1 : 3700 an Stelle von 1 : 4500.

Um die Existenz eines derart seltenen Isotops nachzuweisen, schien es notwendig, es auf irgendeine Weise zu konzentrieren, da man noch kein so seltes Isotop mit einer der damals bekannten Methoden gefunden hatte. In der Folgezeit erwies sich dieses als unrichtig, da man die Atomspektren, eine sehr empfindliche Methode für den Nachweis dieses Isotops, in diesem Falle wegen des relativ großen Isotopeneffektes, den die Bohrsche Theorie erwarten läßt, verwenden kann. Zunächst jedoch wurde das Wasserstoffisotop vom Atomgewicht 2, das Deuterium, durch Destillation von Wasserstoff zur Erleichterung seines Nachweises konzentriert.

Vor der Ausführung dieser Konzentrationsversuche wurden Berechnungen der Dampfdrucke der Moleküle H_2 , HD und HT^1) angestellt auf Grund folgender Annahmen: 1. Die innere Rotations- und Schwingungsenergie der Moleküle sind im gasförmigen und festen Zustand gleich und wurden deswegen bei der Berechnung der Dampfdrucke nicht berücksichtigt; 2. die freie Energie fester Körper kann nach der *Debyeschen* Theorie des festen Zustandes berechnet werden, und die *Debyeschen* Θ' 's ($= h v/k^2$) dieser drei festen Körper sind umgekehrt proportional den Quadratwurzeln der Molekulargewichte; 3. die freie Energie des Gases soll durch die Gleichung für die freie Energie eines idealen einatomigen Gases gegeben sein (16). Ferner war das Θ'_1 , das in diesen Rechnungen für das Wasserstoffmolekül H_2 benutzt wurde, dasjenige, das erforderlich ist, um die Wärmekapazität des festen Wasserstoffs beim Sättigungsdruck unter Benutzung der *Debyeschen* Theorie der spezifischen Wärme eines einatomigen festen

1) H, D und T und die Namen Wasserstoff, Deuterium und Tritium werden für die durch H^1 , H^2 und H^3 dargestellten Atome und Substanzen gebraucht.

2) Der Strich soll dieses angenäherte Θ' von dem unten gebrauchten wahren Θ unterscheiden.

Körper zu beschreiben. Ferner wurde angenommen, daß die Verdampfungswärmen des hypothetischen schwingungsfesten Wasserstoffs H_2 , des Wasserstoffdeuterids HD und des Wasserstofftritids HT bei der Verdampfung in den Gaszustand in der Nähe des absoluten Nullpunktes gleich sind. Der Dampfdruck eines dieser festen Körper auf Grund dieser Annahmen ist durch die Gleichung gegeben:

$$\ln P = \frac{E_0}{RT} + \frac{F_s}{RT} + \ln M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} - \frac{\chi}{RT} + \text{const.}, \quad [1]$$

wo χ die Verdampfungswärme des schwingungsfesten Körpers bei der Verdampfung in den bewegungsfesten Gaszustand beim absoluten Nullpunkt ist; E_0 ist die Nullpunktswärme des festen Körpers, die von den *Debyeschen* Schwingungen herführt, und F_s ist die freie Energie des festen Körpers bei der Temperatur T ausschließlich der Nullpunktswärme. Die Dampfdruckgleichung hängt von der Masse nur infolge der Massenabhängigkeit der Nullpunktswärme und der freien Energie des festen Zustandes ab und durch die Abhängigkeit der freien Energie des Gases in dem Glied mit $\ln M$. Wir erhalten daher für das Verhältnis der beiden Dampfdrucke:

$$\ln \frac{P(H_2)}{P(HD)} = \frac{E_0(H_2) - E_0(HD)}{RT} + \frac{F_s(H_2) - F_s(HD)}{RT} + \frac{3}{2} \ln \frac{M(H_2)}{M(HD)}. \quad [2]$$

Simon und Lange (17) haben gezeigt, daß der Wert von Θ_1' für Wasserstoff gleich 91 ist, und hieraus berechnen sich die Werte der Θ 's für Wasserstoffdeuterid und Wasserstofftritid leicht zu 74,3 und 64,4 unter der Annahme, daß die Molekulargewichte der drei Moleküle sich wie 2:3:4 verhalten.

Diese einfache Theorie gibt für die Verhältnisse der Dampfdrucke von Wasserstoff zu Wasserstoffdeuterid und von Wasserstoff zu Wasserstofftritid die Werte 2,23 und 3,35. Unter Benutzung dieser Werte zeigen leichte Rechnungen, daß schon einfache Destillation von festem Wasserstoff beim Tripelpunkt eine sehr wirksame Anreicherung ergeben sollte. Man konnte zwar nicht sicher sein, daß diese Unterschiede auch im flüssigen Zustand bestehen würden, aber es war doch anzunehmen, daß wenigstens ein Teil des Effektes auch in der Flüssigkeit vorhanden bleibt.

Bohrs vor einigen zwanzig Jahren entwickelte Theorie erlaubt die Berechnung des *Balmerspektrums* des schweren Wasserstoffisotops aus dem *Balmerspektrum* des Wasserstoffs mit Hilfe des bekannten theoretischen Ausdrucks für die *Rydbergkonstante*. Die *Rydbergkonstante* für die Wasserstoffisotope kann aus den Atomgewichten der Isotope und dem bekannten Atomgewicht des Elektrons berechnet werden. Die zu erwartenden Wellenlängen der *Balmerreihe*, die auf Grund der neuesten Atomgewichtsbestimmungen von Wasserstoff, Deuterium und Tritium und des Elektrons errechnet sind, finden sich in Tabelle I.

Tabelle I.

Berechnete Wellenlängen (im Vakuum) der *Balmerlinien* von Wasserstoff, Deuterium und Tritium.

$\lambda(H)$	$\lambda(D)$	$\lambda(T)$	berechnet	beobachtet
			$\Delta\lambda(HD)$	$\Delta\lambda(HD)$
6564,686	6562,899	6562,304	1,787	1,79
4862,730	4861,407	4860,966	1,323	1,33
4341,723	4340,541	4340,148	1,182	1,19
4102,929	4101,812	4101,440	1,117	1,12

Die Werte sind berechnet worden mit $M_H = 1,007775$, $M_D = 2,01363$, $M_T = 3,0151$, $m_e = 5,491 \cdot 10^{-4}$ und $R_f = 109677,759 \text{ cm}^{-1}$.

Dr. F. G. Brickwedde vom Bureau of Standards (USA) hat liebenswürdigerweise Proben von Wasserstoff hergestellt, die verdampft wurden unter Berücksichtigung der durch die oben ausgeführte Theorie gegebenen Bedingungen. Die beste Probe wurde aus 4000 cm^3 flüssigem Wasserstoff erhalten, der in der Nähe des Tripelpunktes bis auf einen Rest von ungefähr 1 cm^3 verdampft wurde. Mein Assistent

Dr. Murphy und ich untersuchten damals im Herbst 1931 das Atomspektrum sowohl dieser Probe und anderer von fraktioniertem Wasserstoff als auch natürlichem Wasserstoff mit Hilfe eines Konkavgitters von 21 Fuß Brennweite und 15000 Strichen pro Zoll. Wir fanden selbst bei Benutzung von handelsüblichem Elektrolytwasserstoff die *Balmerreihe* von Deuterium. Die Intensität dieser Linien war etwa vier- oder fünfmal stärker in den Proben, die Dr. Brickwedde hergestellt hatte. Weiter fanden wir, daß die D_α -Linie, die in den angereicherten Proben beobachtet wurde, ein Dublett von etwa der Aufspaltung war, die durch die Feinstrukturtheorie der Wasserstofflinien gefordert wird. Wir schlossen also, daß diese zusätzlichen Linien dem Wasserstoffisotop des Atomgewichts 2 zuzuschreiben seien, da 1. ihre Wellenlängen innerhalb der experimentellen Fehler von 0,02 Ångström-Einheiten mit den von der Theorie für dieses Isotop vorausgesagten übereinstimmen; 2. die D_α -Linie ein Dublett war, wie es nach der Theorie und den Experimenten an Wasserstoff zu erwarten war; 3. diese Wellenlängen von Deuterium auf unseren Platten nur erschienen, wenn die Entladung die für die Erzeugung eines intensiven *Balmerspektrums* charakteristische Farbe hatte, woraus hervorgeht, daß es sich um Atomlinien und nicht um Linien des Molekülspektrums von normalem Wasserstoff handelt; und weil endlich 4. die Deuteriumlinien in den angereicherten Proben stärker waren, was zeigte, daß wirklich eine Konzentration stattgefunden hatte und die Linien keine Gittergeister waren. Ferner wurde festgestellt, daß es keine bekannten Moleküllinien gibt, die mit den beobachteten Lagen der D_α -, D_β -, D_γ - und D_δ -Linien übereinstimmen. Die Mittelwerte der Wellenlängen-Differenzen für die Wasserstoff- und Deuteriumlinien, wie sie in allen damals untersuchten Wasserstoffproben beobachtet wurden, sind in Tabelle I angegeben. Es wurde kein Anhaltspunkt für die Anwesenheit eines Wasserstoffisotops vom Atomgewicht 3 gefunden.

Obwohl das Deuteriumspektrum im normalen Wasserstoff so leicht beobachtet werden kann, würde es sehr schwierig gewesen sein, seine Existenz definitiv zu beweisen, wenn wir nicht die durch Destillation angereicherten Proben benutzt hätten. Denn es war denkbar, daß irreguläre „Geister“ des Gitters für die beobachteten zusätzlichen Linien gehalten wurden. Die in diesen ersten Versuchen erdachte Anreicherungsmethode war also sehr wichtig bei der Sicherstellung des Isotops.

Die Theorie der Dampfdrucke von Wasserstoff und Deuterium.

Die praktisch vollständige Trennung von Wasserstoff und Deuterium gestattete die Messung des Dampfdruckes von reinem Deuterium und seinen direkten Vergleich mit dem des Wasserstoffs. Lewis und Hanson (18) und Scott, Brickwedde, Urey und Wahl (8) untersuchten diese Dampfdrucke experimentell. Die Ergebnisse stimmten im wesentlichen überein, wenn sie auch untereinander in einer Richtung etwas abweichen, die sich durch die Annahme erklären läßt, daß Lewis und Hanson eine weniger reine Probe als die anderen Autoren verwandten³⁾.

Der Dampfdruck von Deuterium, ausgedrückt durch den Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff, ist durch die folgenden Gleichungen gegeben:

$$\log_{10} P(D_2 \text{ flüssig}) = -1,363 + 1,310 \log P(H_2 \text{ flüssig}) \quad [3]$$

$$\log_{10} P(D_2 \text{ fest}) = -1,954 + 1,534 \log P(H_2 \text{ fest}) \quad [4]$$

³⁾ Dr. Brickwedde teilt mir mit, daß er bei Proben, die er von Prof. Taylor erhalten hat, noch niedrigere Dampfdrucke fand, als die von Scott, Brickwedde, Urey und Wahl angegebenen, woraus hervorgeht, daß die Proben von Prof. Taylor um etwa 0,3% reineres Deuterium enthalten, als die in unseren Dampfdruckexperimenten benutzten.

Unter Benutzung einer Gleichung für den Dampfdruck von flüssigem Wasserstoff, die *Scott*, *Brickwedde*, *Urey* und *Wahl* angegeben haben, nämlich

$$\log_{10} P(\text{nm Hg}) = 4,6633 - \frac{44,7291}{T} + 0,02023 T \quad [5]$$

werden die Gleichungen für den Dampfdruck von festem und flüssigem Deuterium

$$\log_{10} P(D_2 \text{ flüssig}) = 4,7459 - \frac{58,5951}{T} + 0,02650 T \quad [6]$$

$$\log_{10} P(D_2 \text{ fest}) = 5,1995 - \frac{68,6144}{T} + 0,03103 T \quad [7]$$

Die Gleichungen [3] und [4] sind unabhängig von der Temperatur, da die Dampfdrücke von Wasserstoff und Deuterium direkt verglichen wurden. Die Gleichungen [6] und [7] hingegen hängen von der Temperatur ab. Die Dampfdrücke bei den Temperaturen, bei denen die Versuche ausgeführt wurden, zusammen mit den daraus abgeleiteten Übergangswärmern sind in Tabelle II angegeben.

Tabelle II.

T	H ₂			D ₂			
	P(H ₂)†	ΔH	ΔH Ideal	P(D ₂)†	ΔH*‡	ΔH*‡ Ideal	ΔH*** Ideal
13,92	(54)	245,7	247,7				
		(28,0)	(28,0) ††				
13,92	(54)	217,7	219,7	(5)	340,8	340,9	341,1
15,188	106,1			14,2	345,4	345,7	345,8
16,430	190,3			35,0	349,6	350,2	350,0
17,479	287,0			65,5	352,7	353,7	353,7
18,182	372,4			97,7	354,5	355,9	355,9
18,58	(429)	218,7	224,8	(121)	355,4	357,1	357,2
				(52,3)	(52,3)	(52,4)	(52,4) ††
18,58	(429)			(121)	303,1	304,8	—
18,945	484,9			142,4	304,0	305,9	—
18,953	486,0			143,2	304,0	305,9	—
19,167	521,7			157,1	304,4	306,5	—
19,330	550,0			168,5	304,8	306,9	—
19,969	672,0			218,5	306,0	308,6	—
20,334	749,8			252,0	306,6	309,6	—
20,38	760	215,9	225,3	(257)			
23,5	(1760)			(760)			

*) Das ΔH dieser Spalte ist die Verdampfungswärme des Deuteriums in der kondensierten Phase bei der Verdampfung in den Gaszustand beim Sättigungsdruck, die aus der empirischen Dampfdruckgleichung berechnet wird. ΔH (ideal) ist die Verdampfungswärme bei der Verdampfung in den Gaszustand beim Druck Null.

**) ΔH (ideal) in dieser Spalte ist die Verdampfungswärme vom festen in den gasförmigen Zustand beim Druck Null, berechnet aus der Gleichung [10] mit Θ₂' = 100.

†) Die in Klammern angegebenen Dampfdruckwerte sind interpoliert oder extrapoliert.

††) Die Schmelzwärmen sind in Klammern angegeben.

In einer exakteren Theorie der Dampfdrücke von Wasserstoff und Deuterium als der oben gegebenen muß man sowohl die Abweichung vom idealen Gaszustand als auch geringe Korrekturen für die freie Energie des festen Zustandes bei Dampfdruckänderungen berücksichtigen. Hierzu ist eine Zustandsgleichung für Deuterium erforderlich. Wir nehmen in erster Näherung an, daß Wasserstoff und Deuterium derselben Zustandsgleichung gehorchen. Die Gleichung

$$PV = RT \left[1 - \left(\frac{0,0381}{V} \right) \left(1 + \frac{1150}{T^2} \right) \right] \quad [8]$$

stimmt überein mit den jüngsten Bestimmungen des Virialkoeffizienten für Wasserstoff. Die Dampfdruckgleichung für festen Wasserstoff oder Deuterium nimmt dann die Form an:

$$\ln P = \frac{-\Delta H_0}{RT} + \frac{5}{2} \ln T + \frac{3}{2} \ln M + 2,30259 i + \frac{V_s P}{RT} + \frac{F_s}{RT} + \ln \left[1 - \frac{0,0381}{V} \left(1 + \frac{1150}{T^2} \right) \right] + 2 \cdot 0,0381 \left(1 + \frac{1150}{T^2} \right). \quad [9]$$

wo ΔH₀ die Verdampfungswärme beim absoluten Nullpunkt ist, i die chemische Konstante gleich -1,5882; V_s ist das Volumen eines Grammoleküls im festen Zustand, F_s die freie Energie im festen Zustand beim Druck Null ausschließlich der Nullpunktsenergie, und die übrigen Symbole haben ihre gewöhnliche Bedeutung.

Da die Wärmekapazität vom festen Wasserstoff beim Sättigungsdruck mit Hilfe der theoretischen Formel von *Debye* mit Θ₁' = 91, wie oben angegeben, empirisch berechnet werden kann, soll auch die freie Energie F_s nach derselben Theorie bestimmt werden, und es soll angenommen werden, daß das F_s für Deuterium in entsprechender Weise unter Benutzung eines passenden Wertes für Θ₂' gewonnen werden kann. Durch Ausprobieren wurde gefunden, daß für Θ₂' = 100 sich konstante Werte für ΔH₀ ergeben, wie man in Tabelle III sieht.

Tabelle III.				
T	15,188	16,463	17,479	18,182
ΔH ₀	276,11	275,97	276,09	276,08 Mittel: 276,06

Bei der Durchführung dieser Rechnungen mußte der Wert von V beim Druck P aus der Zustandsgleichung ausgerechnet und dann sowohl dieser Wert wie der von P in die Gleichung [9] eingesetzt und diese für ΔH₀ gelöst werden. So finden wir, daß der Durchschnittswert von ΔH₀ = 276,0 cal pro Mol für das Deuterium ist. Kürzlich haben *Bartholomé* und *Clusius* (19) aus der experimentellen Bestimmung der Wärmekapazität des festen Deuteriums gefunden, daß das Θ₂' = 89 statt = 100 ist, wie aus der Dampfdruckgleichung abgeleitet wurde. Die Werte von ΔH₀ sind nicht konstant, wenn man diesen Wert in der Dampfdruckgleichung benutzt und bei den vier verschiedenen Temperaturen rechnet, bei denen die Dampfdrücke beobachtet wurden, wie Tabelle IV zeigt. Dies kann bedeuten, daß die Zustandsgleichung für Deuterium nicht dieselbe ist wie für Wasserstoff; und in der Tat ist die Abweichung so, daß die Unvollkommenheit des gasförmigen Deuteriums größer als die des gasförmigen Wasserstoffs bei gleichem Molvolumen ist. Ein ähnlicher Effekt wurde von *Rabi* bemerkt, welcher fand, daß die Wirkungsquerschnitte von Wasserstoff und Deuterium für Stöße mit Kalium- und Natriumatomen nicht dieselben sind. Solche Differenzen sind wahrscheinlich von erheblichen Unterschieden der inneren Nullpunktsenergien dieser Moleküle begleitet.

Tabelle IV.				
H ₀	15,188	16,463	17,479	18,182
ΔH ₀	275,33	274,96	274,89	274,72

Die Änderung in den ΔH₀'s von Deuterium, die durch die Verschiedenheit der Zustandsgleichungen hervorgerufen wird und in den Tabellen III und IV zu sehen ist, stört an sich nicht die folgenden Überlegungen, aber sie dürfte indirekt von Einfluß sein. Es wurde angenommen, daß γ, die Trennungsenergie der Moleküle der festen Phase, für Wasserstoff und Deuterium gleich ist, eine Annahme, die ernsthaft geprüft werden muß, wenn die Kräfte zwischen den Gasmolekülen nicht dieselben sind. Ich bin gegenwärtig nicht in der Lage, die Differenzen in den γ's abzuschätzen, aber da die *Raman*-frequenzen von Wasserstoff im flüssigen und gasförmigen Zustand annähernd gleich sind, dürfte dieser Effekt wahrscheinlich nicht sehr groß sein.

Aus der Zustandsgleichung [8] erhält man die Verdampfungswärme:

$$\Delta H = \Delta H_0 + \frac{5}{2} RT - \left(\frac{RT}{V} \right) 0,0381 \left(1 + \frac{3450}{T^2} \right) - H_s. \quad [10]$$

H_s, der Wärmeinhalt der festen Phase bei Sättigungsdruck, kann gleich der *Debyeschen* Energie mit Θ₁' = 91 im Falle des Wasserstoffs genommen werden. Mit *Simon* und *Langes*

Wert für die Verdampfungswärme des festen Wasserstoffs beim Tripelpunkt findet man für ΔH_o des Wasserstoffs 182,9 cal/Mol.

Vor allem ist festzustellen, daß die ΔH_o 's nicht unter der Annahme erklärt werden können, daß die Verdampfungswärmen des schwingungsfreien festen Wasserstoffs und Deuteriums gleich sind und daß die Nullpunktsenergien die Werte $9/8 \Theta'_1 R$ und $9/8 \Theta'_2 R$ haben, weil die Werte von Θ'_1 und Θ'_2 nur so wenig verschieden sind. Dieses Resultat war vorauszusehen, wenn $\Theta'_1/\Theta'_2 \approx \sqrt{2}$, denn die Nullpunktsenergie eines festen Körpers muß gleich $9/8 \Theta R$ sein, wo Θ die aus der spezifischen Wärme bei konstantem Volumen abgeleitete Debyesche Funktion (hv/k) ist, und da die Wärmekapazität bei konstantem Volumen kleiner als die bei konstantem Druck ist, müssen Θ_1 und Θ_2 größer als Θ'_1 und Θ'_2 sein. Nimmt man an, daß die Verdampfungswärmen des schwingungsfreien festen Zustandes für Wasserstoff und Deuterium gleich sind, und daß das Verhältnis der Nullpunktsenergien sich umgekehrt wie die Quadratwurzeln der reduzierten Massen ändert, dann erhalten wir die Gleichungen

$$\chi = E_o(H_2) + 182,9 = E_o(D_2) + 276,0, \quad [11]$$

$$\frac{E_o(H_2)}{E_o(D_2)} = \left(\frac{4,0273}{2,0156} \right)^{\frac{1}{2}} \quad [12]$$

Hieraus finden wir $\chi = 501,2$; $E_o(H_2) = 318,3$ und $E_o(D_2) = 225,2$. Die entsprechenden Θ 's sind $\Theta_1 = 142,4$ und $\Theta_2 = 100,7$. Diese Θ 's müssen benutzt werden bei der Berechnung der Wärmekapazitäten und anderer thermodynamischer Eigenschaften bei konstantem Volumen. Bei diesen Resultaten fällt am meisten auf, daß, während Θ_1 und Θ'_1 sich erheblich unterscheiden, nämlich gleich 142,4 bzw. 91 sind, Θ_2 und Θ'_2 ungefähr übereinstimmen, nämlich gleich 100,7 und 100 sind (oder 89 bei Benutzung des Wertes von *Bartholomé* und *Clusius*). Dies zeigt, daß die Wärmekapazitäten bei konstantem Druck und konstantem Volumen für Wasserstoff erheblich verschieden sind, aber nahezu gleich für Deuterium, und da $C_p - C_v = \alpha^2 VT/\beta$, wo α und β die thermischen Ausdehnungskoeffizienten bzw. Kompressibilitätskoeffizienten sind, folgt, daß das Verhältnis α^2/β beim Deuterium kleiner sein muß als beim Wasserstoff.

Es muß bemerkt werden, daß die Nullpunktsenergie von Wasserstoff ungefähr 64% des Wertes von χ beträgt, beim Deuterium dagegen nur 46% davon. Daher erscheint es wahrscheinlich, daß die Oszillatoren, die für die spezifischen Wärmen verantwortlich sind, sowohl im Wasserstoff als auch im Deuterium merklich anharmonisch sind. Ferner dürfte die Wasserstoffschwingung beträchtlich mehr anharmonischen Charakter als die des Deuteriums besitzen, und deswegen der Ausdehnungskoeffizient von Wasserstoff wesentlich größer sein als der von Deuterium. Dies bedeutet, daß die Wärmekapazitäten des Wasserstoffs bei konstantem Volumen und konstantem Druck sich mehr als beim Deuterium unterscheiden sollten, was in Übereinstimmung mit dem Experiment ist. Auch die Beobachtung von *Bartholomé* und *Clusius* (19), daß das Molvolumen des festen Wasserstoffs etwa 11% größer ist als das des Deuteriums, stimmt mit dieser Überlegung überein. Dieser Unterschied muß von den größeren Schwingungsamplituden im festen Wasserstoff und ihrer größeren Anharmonizität herrühren und sollte bis zum absoluten Nullpunkt bestehen bleiben, wie von diesen Autoren beobachtet wurde⁴⁾.

Für diese ganzen Rechnungen wurde angenommen, daß die Moleküle von Wasserstoff und Deuterium im festen Zustand frei rotieren und daß die innere Nullpunktsenergie der Schwingung in der kondensierten und gasförmigen Phase

⁴⁾ *Clusius* und *Bartholomé* sind unabhängig hier von zu ähnlichen Schlüssen gekommen. Ges. Wiss. Göttingen. Math.-Physikal. Klasse — Fachgruppe III, S. 29.

gleich ist. Bekanntlich ist jedoch die Rotationsenergie im festen Zustand nicht genau dieselbe wie im Gaszustand, da die Wärmekapazität von Orthowasserstoff unterhalb 11° absolut erheblich von der von Parawasserstoff in diesem Temperaturgebiet abweicht (30). Der Unterschied kann qualitativ durch die Annahme einer einfachen Potentialfunktion für die Rotation im festen Zustand berechnet werden. Eine Prüfung der Differenzen im Rotationszustand, die man für Wasserstoff und Deuterium erwarten sollte, ergibt, daß keine große Korrektion an der oben gegebenen Theorie wegen dieses Umstandes angebracht werden muß. Der *Raman*-Effekt des flüssigen Wasserstoffs zeigt, daß auch die Schwingungsniveaus nicht sehr gestört sind. Die Annahme gleicher χ 's für die beiden festen Zustände ist also annähernd richtig, und die Berechnungen der Nullpunktsenergien, der Θ 's und der thermodynamischen Eigenschaften bei konstantem Volumen stellen eine gute Näherung dar.

Auch aus den Dampfdruckdaten kann man schließen, daß die spezifische Wärme von flüssigem Deuterium viel niedriger ist als die von flüssigem Wasserstoff, obwohl die für Deuterium angenommene Zustandsgleichung die berechneten Werte wegen der höheren Dampfdrucke im flüssigen Zustand mehr als im festen Zustand beeinflußt.

Die Dampfdrucke von Wasserstoffdeuterid sind bisher nicht untersucht worden wegen der schwierigen Reindarstellung dieses Moleküls. Es ist keineswegs sicher, daß man den Dampfdruck aus den Daten von Wasserstoff und Deuterium mit Hilfe der oben angeführten Theorie berechnen kann. Der Rotationszustand des HD-Moleküls in der festen Phase dürfte beträchtlich von dem von H_2 und D_2 verschieden sein, da die Rotation um den Schwerpunkt stattfindet, der bei H_2 und D_2 der Mittelpunkt zwischen den Kernen ist, nicht aber bei HD. Die Rotationsenergie dürfte in diesem Falle eine wichtige Rolle spielen. Nimmt man indessen an, daß das χ für das gemischte Molekül ungefähr dasselbe ist wie beim Wasserstoff- und beim Deuteriummolekül und daß sein Θ gleich $\sqrt{\frac{2}{3}} \Theta_1$, dann ergibt sich das Dampfdruckverhältnis von festem Wasserstoff und festem Wasserstoffdeuterid beim Tripelpunkt zu ungefähr 2,42. Setzt man dieses Verhältnis in die *Rayleigh*-sche Destillationsformel ein, so kann man ausrechnen, wie groß die Anreicherung in den ersten Destillationsversuchen von Dr. *Brickwedde* gewesen sein mußte. Der Wasserstoff dieser Destillation war durch Elektrolyse aus gewöhnlichem Wasser hergestellt worden; wir wissen heute, daß das von einer elektrolytischen Zelle gelieferte Gas einen kleineren Bruchteil Deuterium enthält als das Wasser in der Zelle. Wahrscheinlich enthielt der benutzte flüssige Wasserstoff das Deuterium nur im Verhältnis 1:25000 zum leichten Wasserstoff. Das Verhältnis des Anfangs- zum Endvolumen betrug etwa 4000. Danach sollte die Anreicherung des Deuteriums ungefähr 125fach gewesen sein, statt nur etwa 25fach, wie wirklich beobachtet wurde. Oder wenn der beobachtete Fraktionsfaktor berechnet wird, indem man 1:25000 als Ausgangskonzentration nimmt und 1:1100 für die Endkonzentration, so findet man, daß der Faktor 2,1 war, statt 2,42, wie die Theorie verlangt. Es stellt sich also heraus, daß die damals erzielte Anreicherung ungefähr dem nach der Theorie zu erwartenden Werte entsprach, wenn man die Schwierigkeiten bei der Destillation von flüssigem Wasserstoff berücksichtigt.

Die Gleichgewichte von Austauschreaktionen mit Wasserstoff und Deuterium.

Die Gleichgewichtskonstanten von Austauschreaktionen des allgemeinen Typs: $AH + BD = AD + BH$ kann man für zweiatomige Moleküle berechnen, wenn die Niveaus der Rotations- und der Schwingungsenergie aus den Molekül-

spektren bekannt sind. Die Theorie der Molekülspektren ist heute so gut entwickelt, daß die Kenntnis dieser Niveaus bei Molekülen, die Wasserstoff enthalten, uns auch die Berechnung der Niveaus bei Molekülen mit Deuterium gestattet. Die freie Energie eines Gases wird durch die Gleichung

$$F^\circ = -RT \ln M^{\frac{3}{2}} T^{\frac{5}{2}} QP^{-1} + 7,2646 T + E^\circ; P = 1 \quad [13]$$

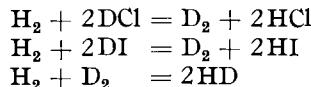
gegeben. Q ist die Zustandssumme und gleich $\sum_p \frac{e^{\frac{-E_p}{kT}}}{kT}$, E die Energie der Moleküle in einem stationären Zustand relativ zu den niedrigsten Energieniveaus; die Summation wird über alle stationären Zustände ausgeführt. E° ist die Nullpunktsenergie pro Mol. Die Gleichgewichtskonstante der typischen Reaktion wird dann:

$$\ln K = -\frac{\Delta E^\circ}{RT} + \ln \left[\frac{M_{AD} \cdot M_{BH}}{M_{AH} \cdot M_{BD}} \right]^{\frac{3}{2}} \frac{Q_{AD} \cdot Q_{BH}}{Q_{AH} \cdot Q_{BD}} \quad [14]$$

Für andere Austauschreaktionen kann man leicht entsprechende Ausdrücke ableiten.

Rittenberg und ich haben mit Hilfe dieser Theorie gezeigt, daß es leicht beobachtbare Unterschiede in den Gleichgewichtskonstanten von Reaktionen, bei denen Wasserstoff und Deuterium umgesetzt werden, geben muß. Daraufhin angestellte Experimente bestätigen dies für Reaktionen von Wasserstoff und Deuterium mit Jod zu Jodwasserstoff und Deuteriumjodid. Diese Bestätigung war mit Zuversicht vorauszusehen, aber es scheint doch das erstmal gewesen zu sein, daß man die Gleichgewichtskonstante einer chemischen Reaktion berechnet hatte, ehe das eine der teilnehmenden Elemente überhaupt in genügenden Mengen rein vorhanden war, um die Theorie zu bestätigen.

Die berechneten Gleichgewichtskonstanten für die Reaktionen



sind in Tab. V für eine Anzahl Temperaturen angegeben. Tab. VI bringt dann noch die experimentellen Werte für die prozentuale Dissoziation von Mischungen von Wasserstoff und Deuteriumjodid von der in der zweiten Zeile angegebenen Zusammensetzung. Die Konstanten für die letzte oben angegebene Reaktion wurden durch Gould, Bleakney und Taylor ausgezeichnet bestätigt.

Tabelle V.

Berechnete Gleichgewichtskonstanten von Austauschreaktionen.
(4) (5) (20)

T	$H_2 + D_2 = 2HD$	$H_2 + 2DCl = D_2 + 2HCl$	$H_2 + 2DI = D_2 + 2HI$
0	0	0	0
50	1,345	—	—
100	2,265	—	—
200	2,903	0,309	—
298,1	3,269	0,502	1,164
400	3,494	0,647	1,212
575	3,710	0,807	1,234
700	3,800	0,874	1,222

In der ursprünglichen Arbeit wurden verschiedene Werte für den Spin des Deuterons und sowohl die *Bose-Einstein*- als auch die *Fermi-Dirac*-Statistik berücksichtigt. Die ersten beiden Werte der zweiten Spalte sind vom Spin und der Statistik abhängig, während alle anderen Werte unabhängig davon sind. Bei der Berechnung der hier angegebenen Konstanten ist der Spin 1 und die *Bose-Einstein*-Statistik verwendet worden.

Tabelle VI.
Die Dissoziation von Jodwasserstoff und Deuteriumjodid (6).

T °C	Kon- zentration von D	Dissoziation %	Differenz Exp. Ber.
398	0,0	20,72 c)	(20,72) 0 0
398	14,3 a)	20,84	20,89 0,12 0,175
468	0,0	22,72 c)	(22,72) 0 0
468	41,7 a)	23,29	23,33 0,57 0,602
468	75,5 b)	23,88	23,94 1,16 1,222

a) Konzentration von Deuterium in dem verwendeten Jodwasserstoff-Deuteriumjodid-Gemisch.

b) Konzentration des Deuteriums im Wasserstoff-Deuterium-Gas im Gleichgewicht.

c) Bodensteins Wert für 398° ist 20,70 und für 468° 22,77.

Ähnliche Rechnungen wurden auch von anderen gemacht [Farkas und Farkas (21), Crist und Dalin (22), Topley und Eyring (23)], und experimentell bestätigt. Es ist natürlich zu erwarten, daß für den flüssigen Zustand ähnliche Abweichungen unter der Annahme einer einfachen statistischen Verteilung von Wasserstoff- und Deuteriumatomen zwischen ihren Verbindungen für die Gleichgewichtskonstanten auftreten, obwohl die Rechnungen in diesen Fällen nicht exakt durchgeführt werden können.

Die Unterschiede in den Dampfdrucken von Wasserstoff- und Deuteriumverbindungen, die Lewis und seine Mitarbeiter (26) (27) und andere beobachtet haben, können nicht mit der oben angegebenen Theorie für die Differenzen in den Dampfdrucken von Wasserstoff und Deuterium berechnet werden. Wenn die spezifische Wärme der Debyeschen Schwingungen eines festen Körpers nahezu gleich dem Dulong-Petitschen Wert ist, kann keine Differenz in den Dampfdrucken der isotopen Substanzen, die von den Beiträgen dieser Schwingungen zur freien Energie herrühren, erwartet werden. Die Differenzen in den Dampfdrucken von Substanzen wie Wasser, Ammoniak usw. gehören zu den hier erwähnten Verbindungen. Die Differenzen röhren von Unterschieden in den Nullpunktsenergien, Verteilungsfunktionen usw. zwischen der gasförmigen und kondensierten Phase her. Gegenwärtig haben wir keine befriedigende Theorie für solche Dampfdruckunterschiede.

Die Trennung von Isotopen.

Die ausgedehnten Untersuchungen, die mit dem Deuterium in den letzten zwei Jahren ausgeführt worden sind, wurden zum größten Teil durch die von Washburn (3) entdeckte elektrolytische Methode zur Trennung von Wasserstoff und Deuterium ermöglicht. Auch andere Methoden könnten heute wohl zur Trennung dieser beiden Isotope verwendet werden. So dürfte die Austauschreaktion zwischen Wasser und Wasserstoff wahrscheinlich geeignet sein für eine Art Gegenstromverfahren und eine wirksame Trennung der Wasserstoffisotope liefern, wie Farkas vorgeschlagen hat.

Ein größeres Problem, das die Physik und die Chemie heute in gleicher Weise auf den Plan ruft, ist die Trennung der Isotope der leichten Elemente. Orientierende Experimente in dieser Richtung wurden von Lewis und Cornish (24) gemacht, die einen Unterschied in den Dampfdrucken der beiden Wassersorten H_2O^{16} und H_2O^{18} entdeckten, und von Hertz (28) mit seiner geistreichen Diffusionsapparatur. Die schöne Bestätigung der theoretischen Rechnungen bei den Austauschreaktionen mit Wasserstoff und Deuterium ermutigt uns, dieselbe Art von Überlegungen auch auf die Austauschreaktionen der Isotope anderer Elemente auszudehnen. Kürzlich haben Dr. L. Greiff und ich (25) für eine Anzahl von Austauschreaktionen solche Rechnungen angestellt. Für den Austausch von O^{16} und O^{18} zwischen Wasser und CO_2 ergibt sich das Verhältnis von O^{18} zu O^{16}

im CO_2 im Gleichgewicht mit Wasser zu ungefähr 5% größer als das im Wasser. Dieses Resultat wurde experimentell bestätigt. Das Verhältnis C^{13} zu C^{12} im CO_2 im Gleichgewicht mit CO ist ungefähr 8—9% größer als das im CO. Die Isotopenzusammensetzung des Chlors im Gleichgewicht mit Chlorwasserstoff ist genügend verschieden, um das Atomgewicht des Chlors in der dritten Dezimalen zu beeinflussen. Ganz allgemein haben Austauschreaktionen für die leichteren Isotope hinreichend von eins verschiedene Gleichgewichtskonstanten, so daß die Konzentrationsverhältnisse der Isotope in zwei Komponenten, die im Gleichgewicht sind, in fast allen Fällen um einige Prozent differieren. Einige dieser Reaktionen eignen sich auch für die Trennung durch Gegenstromprozesse mit Apparaturen nach Art der Fraktioniersäulen. Ich glaube, diese Überlegungen zeigen, daß die Isotope der leichteren Elemente in beträchtlichen Mengen mit Hilfe der Gleichgewichte getrennt werden können, obwohl es durchaus möglich ist, daß noch geeignete Methoden entwickelt werden.

Die Entdeckung des Deuteriums und die hervorgehobenen Unterschiede der physikalischen und chemischen Eigenschaften von Wasserstoff und Deuterium zusammen mit einem wirksamen Trennungsverfahren für diese beiden Isotope haben ein interessantes Gebiet in verschiedenen Hauptzweigen der Naturwissenschaften eröffnet. Ich hoffe, daß die nächsten Jahre die Trennung der Isotope der leichten Elemente in hinreichend großen Mengen für erfolgreiche Untersuchungen in der Chemie, Physik und Biologie bringen werden. Wird dieses erreicht, so sind die Untersuchungen an Deuterium nur der Anfang einer überaus interessanten Entwicklung in der Naturwissenschaft.

Veröffentlichungen von *Harold C. Urey* und Mitarbeitern über schweren Wasserstoff.

(1) *H. C. Urey, F. G. Brickwedde* und *G. M. Murphy*, *Physic. Rev.* **39**, 164, 864; **40**, 1 [1932]. — (2) *C. A. Bradley jr.* und *H. C. Urey*, *Physic. Rev.* **40**, 889 [1932]. — (3) *E. W.*

Washburn und *H. C. Urey*, *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S. A.* **18**, 496 [1932]. — (4) *H. C. Urey* und *D. Rittenberg*, *J. chem. Physics* **1**, 137 [1933]. — (5) *D. Rittenberg, Walker Bleakney* und *H. C. Urey*, *J. chem. Physics* **2**, 48 [1934]. — (6) *D. Rittenberg* und *H. C. Urey*, *J. chem. Physics* **2**, 106 [1933]; *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1885 [1934]. — (7) *R. H. Crist, G. M. Murphy* und *H. C. Urey*, *J. chem. Physics* **2**, 112 [1934]. — (8) *R. B. Scott, F. G. Brickwedde, H. C. Urey* und *M. H. Wahl*, *J. chem. Physics* **2**, 454 [1934]. — (9) *H. C. Urey* und *Donald Price*, *J. chem. Physics* **2**, 300 [1934]. — (10) *H. C. Urey* und *G. K. Teal*, *Rev. mod. Physics* **7**, 34 [1935].

Andere Literatur.

- (11) *F. W. Aston*, *Mass Spectra and Isotopes*, Longmans Green, 1933. — (12) *W. F. Giauque, H. L. Johnston*, *J. Amer. chem. Soc.* **51**, 1436, 3528 [1929]. — (13) *S. M. Naude*, *Physic. Rev.* **34**, 1498 [1929]; **35**, 30 [1930]; **36**, 333 [1930]. — (14) *R. T. Birge* und *A. S. King*, *Physic. Rev.* **34**, 376 [1929]. — (15) *R. T. Birge* und *D. H. Menzel*, *Physic. Rev.* **37**, 1669 [1931]. — (16) Über die *Debyesche Theorie* siehe *Handbuch der Physik* **10**, 364—370, Julius Springer, Berlin 1926. — (17) *F. Simon* und *F. Lange*, *Z. Physik* **15**, 312 [1923]. — (18) *G. N. Lewis* und *W. T. Hanson jr.*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1001 [1934]. — (19) *E. Bartholomé* und *K. Clusius*, *Naturwiss.* **22**, 526 [1934]. — (20) *A. J. Gould, W. Bleakney* und *H. S. Taylor*, *J. chem. Physics* **2**, 362 [1934]. — (21) *A. Farkas* und *L. Farkas*, *J. chem. Physics* **2**, 468 [1934]; *Trans. Faraday Soc.* **30**, 1071 [1934]. — (22) *R. H. Christ* und *G. A. Dallin*, *J. chem. Physics* **2**, 735 [1934]. — (23) *B. Topley* und *H. Eyring*, *J. chem. Physics* **2**, 217 [1934]. — (24) *G. N. Lewis* und *R. E. Cornish*, *J. Amer. chem. Soc.* **55**, 2616 [1933]. — (25) *L. Greiff* und *H. C. Urey*, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 321 [1935]. — (26) *G. N. Lewis, R. T. Macdonald* und *P. W. Schutz*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 494 [1934]. — (27) *G. N. Lewis* und *P. W. Schutz*, *J. Amer. chem. Soc.* **56**, 1002 [1934]. — (28) *G. Hertz*, *Naturwiss.* **21**, 884 [1933]. — (29) *W. D. Harkins*, *Chem. Reviews* **5**, 371—435 [1928]; *H. L. Johnston*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2866 [1931]; *H. C. Urey*, *J. Amer. chem. Soc.* **53**, 2872 [1931]. — (30) *F. Simon*, *Krgebnisse der exakten Naturwissenschaften*, IX. Band, S. 222. [A. 42.]

Über physikalische Methoden im chemischen Laboratorium. XXV. Ultrarotphotographie und spektroskopische Konstitutionsbestimmungen¹⁾.

Von Prof. Dr. R. MECKE.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Heidelberg.

Eingeg. 20. Mai 1935.

Die Stereochemie befindet sich heute in der glücklichen Lage, bei der Erforschung von Molekülstrukturen zwei neue Hilfsmittel photographisch-spektroskopischer Art zu besitzen, die ebenso wie die anderen physiko-chemischen Methoden — Molekularrefraktion, Molekularpolarisation, optische Aktivität u. a. — eine Konstitutionsbestimmung wesentlich erleichtern, ev. sogar erst ermöglichen können. Es sind dies die im Jahre 1928 entdeckte *Ramanspektroskopie*²⁾ und die durch die Auffindung und Herstellung neuer Sensibilisatoren (Agfa) erst in allerjüngster Zeit erschlossene Rot- bzw. Ultrarotphotographie³⁾. Hier kann man heute auch bei großen, also relativ lichtschwachen Spektralapparaten ultrarotes Licht bis zur Wellenlänge $1,3 \mu$ leicht photographieren. Während die Grundgedanken und Erfolge der *Ramanspektroskopie* im wesentlichen als bekannt vorausgesetzt werden können, handelt es sich bei der Anwendung der Ultrarotphotographie auf stereochemische Probleme noch um Neuland, das durch unsere Unter-

suchungen erst zum kleinen Teil erschlossen werden konnte. Zweck der folgenden Ausführungen ist es daher, über die bereits vorliegenden Ergebnisse kurz zu berichten und die Ziele dieser Untersuchungen darzustellen.

Bekanntlich verdankt die *Ramanspektroskopie* ihre vielseitige Verwendung in der Chemie dem Umstand, daß sie die im sehr schwer zugänglichen ultraroten Spektralgebiet als Absorption auftretenden Kernschwingungen der Moleküle in das sichtbare — photographisch leicht erfassbare — Spektralgebiet verlagern konnte, und zwar lediglich durch den Kunstgriff der Lichtstreuung an der betr. Substanz. Nun liegt aber — wie ich wiederholt habe zeigen können — ein Teil des dem *Ramanstreupektrum* äquivalenten ultraroten Absorptionsspektrums im photographisch noch erreichbaren Spektralgebiet, d. h. unterhalb von $1,3 \mu$. Für diesen Teil braucht man also nicht erst den immerhin noch umständlichen Umweg über die Lichtstreuung zu machen, die stets die Verwendung lichtstärkster Spektralapparate voraussetzt. Hierin liegt der wesentliche Vorteil der neuen Methode, denn sie gestattet ohne weiteres die Anwendung größerer Dispersionen, die noch kleinste Unterschiede in der Lage der Absorptionsbanden und Feinheiten ihrer Liniensubstruktur erkennen lassen. Diesem Vorteil der besseren Beurteilung von geringfügigen Einflüssen steht aber der Nachteil gegenüber, daß eben nur ein kleiner Teil

¹⁾ Nach Vorträgen auf der Bunsentagung Bonn 1934, in der Chem. Ges. Heidelberg, dem Bezirksverein des V. d. Ch. Ludwigshafen am 7. Februar 1934, und auf der Gautagung der südd. Chemiedozenten, Gießen 1935.

²⁾ Über *Ramaneffekt* siehe diese *Ztschr.* **48**, 393, 800 [1930].

³⁾ Über den Stand der Ultrarotphotographie und der Sensibilisatoren s. *J. Eggert* und *W. Dieterle, H. Dürr, W. Zeh* in den *Veröff. d. wiss. Z.-Labor. der Agfa* III, 1933.