

Kompressibilitäten der Äthylenisotope in flüssiger Phase mit großer Genauigkeit gemessen werden können. Die Messungen wurden in dem Temperaturbereich zwischen dem Tripelpunkt und dem normalen Siedepunkt des Äthylens durchgeführt.

Die Meßergebnisse werden im Hinblick auf die Isotopieeffekte der Zustandsgleichung der Äthylenisotope diskutiert. Dazu wird das reduzierte Zustandssummenverhältnis der betreffenden Isotope mit Hilfe der experimentell bestimmten Isotopieeffekte berechnet. Im Zusammenhang mit Dampfdruckisotopieeffekten werden Hinweise über das Zustandekommen der Gleichgewichtsisotopieeffekte erhalten.

Soret-Koeffizienten von *n*-Alkan-Benzol-Gemischen

Von H. KORSCHING

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Institut für Physik, München

Die durch Thermodiffusion verursachte Konzentrationsverschiebung in einem Flüssigkeitsgemisch läßt sich mit optischen Methoden gut messen, wenn man systematische Fehler, hervorgerufen durch die Ungleichmäßigkeit des erzeugten Temperaturgradienten, vermeiden kann. Je größer der Ausdehnungskoeffizient und je kleiner die Zähigkeit des Gemisches ist, desto merkbarer werden die Abweichungen. Es wird eine Apparatur beschrieben, die es gestattet, die systematischen Fehler weitgehend zu eliminieren. Dies wird erreicht durch die geometrische Formgebung der Meßzelle und weiter durch eine Korrektur der Temperatur am Zellenrand.

An binären Gemischen *n*-Alkan-Benzol wird der Soret-Koeffizient als Funktion der Konzentration untersucht. Es zeigt sich eine starke Konzentrationsabhängigkeit, die diskutiert wird.

Über eine Anomalie der spezifischen Wärme von wasserstoffbeladenem Palladium

Von H. BRODOWSKY

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

Das Mischungsverhalten von Wasserstoff in Palladium kann durch den Anstieg der Fermi-Energie beim Übertritt des Wasserstoffelektrons in das Elektronengas des Metalls und durch eine Attraktionswechselwirkung der auf Oktaederrücken befindlichen Protonen gedeutet werden. Unterhalb einer kritischen Temperatur führt die Attraktion zu einer partiellen Entmischung, jedoch bleiben Legierungen mit einem größeren Wasserstoffgehalt als PdH_{0,65} auch bei den tiefsten erreichbaren Temperaturen homogen, offenbar wegen der für große Wasserstoffkonzentrationen sehr hohen Fermi-Energie.

Für eine derartige homogene Legierung, bei der die Teilchen auch bei tiefen Temperaturen noch genügend beweglich sind, wird nach der quasi-chemischen Methode mit einem aus Absorptionsmessungen bei höheren Temperaturen ermittelten Attraktionsparameter von -700 cal/mol ein Maximum der Clusterbildung und damit verbunden ein Peak der spezifischen Wärme bei einer Temperatur von 73 °K errechnet. Es darf vermutet werden, daß eine von Nace und Aston [J. Amer. chem. Soc. 79, 3623 (1957)] beschriebene Anomalie der spezifischen Wärme bei 55 °K mit dem nach diesem Formalismus zu erwartenden Wärmepeak gleichzusetzen ist. Möglicherweise ist auch ein analoger Peak des Tantalhydrids bei 305 °K, entsprechend einer aus Absorptionsdaten abgeschätzten Paarwechselwirkungsenergie von -2900 cal/mol, in ähnlicher Weise zu deuten.

Wasserstoffbrückenassoziation und Dampfdruckisotopieeffekt von Methanol und Monodeuteromethanol in *n*-Hexan und Tetrachlorkohlenstoff

Von H.-E. HÖPPEL und H. WOLFF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg

Zur Bestimmung der Gleichgewichtsdrucke von Methanol und Monodeuteromethanol in *n*-Hexan und Tetrachlorkohlenstoff wurde eine Apparatur entwickelt, die es ermöglicht, ohne Berührung mit Quecksilber oder Hahnfett Druckmessungen oberhalb Zimmertemperatur vorzunehmen. Dabei wurden die Drucke unter Verwendung eines temperierten hochempfindlichen Quarzspiralanometers indirekt bestimmt.

Aus den Ergebnissen isothermer Messungen wurden die Aktivitätskoeffizienten und nach Prigogine die für die Assoziation charakteristischen Größen berechnet. Hierbei ergaben sich die Assoziationsenergien zu:

$6,3 \pm 0,7$ kcal/mol für CH₃OH in Hexan,

$7,1 \pm 0,7$ kcal/mol für CH₃OD in Hexan,

$5,6 \pm 0,7$ kcal/mol für CH₃OH in Tetrachlorkohlenstoff.

Die Unterschiede, die sich außer bei den Energien auch bei den anderen Assoziationsgrößen zeigen, werden bei CH₃OH- und CH₃OD-Hexan daraus gedeutet, daß die Energie der Deuteriumbrücke etwas größer als die Energie der Wasserstoffbrücke ist, bei CH₃OH-Hexan und CH₃OH-Tetrachlorkohlenstoff daraus, daß zwischen Methanol und Tetrachlorkohlenstoff eine spezifische Wechselwirkung besteht.

Der im Einklang mit den Arbeiten anderer Autoren normale Dampfdruckisotopieeffekt von unverdünntem Methanol und Deuteromethanol zeigt nicht nur mit steigender Temperatur, sondern auch mit abnehmender Konzentration die Tendenz, in einen inversen Effekt überzugehen. Er kann aus den zwischenmolekularen Schwingungen und den Änderungen der Nullpunktsanteile der innermolekularen Schwingungen bei der Assoziation angenähert berechnet werden.

Absorptionsuntersuchungen zum Einbau von Kobalt in Quarz

Von Gerhard LEHMANN

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Münster

Zweiwertiges Kobalt verleiht Quarz eine blaue Farbe, die als charakteristisch für eine tetraedrische Umgebung des Ions gilt und als Anzeichen für eine Si-Gitterplatzbesetzung angesehen wird [1]. Da in der Quarzstruktur auch tetraedrisch koordinierte Zwischengitterplätze auftreten und darüber hinaus auch eine kubische Koordination zu nahezu gleichen Bandenlagen führt, ist diese Deutung nicht schlüssig. Sie ist außerdem mit dem gefundenen *D_q*-Wert nur schwer zu vereinbaren.

Dreiwertiges Kobalt in synthetischen Quarzen zeigt Absorptionsbanden, die nur mit einer verzerrt oktaedrischen Umgebung des Ions zu erklären sind, also den Einbau auf Zwischengitterplätze beweisen. Beim Erhitzen wird es zur zweiwertigen Stufe reduziert, deren Absorptionsspektrum auf eine gleichzeitige Wanderung des Ions in eine tetraedrische oder kubische Umgebung hinweist. Ein Platzwechsel von Zwischengitter- auf Gitterplatz ist wegen der hohen Aktivierungsenergie sehr unwahrscheinlich. Dagegen ist eine Wanderung in den *c*-Achsenkanälen leicht möglich, und durch eine Verschiebung um *c*/6 geht der verzerrt oktaedrische in einen tetraedrischen Zwischengitterplatz