

(gegebenenfalls um einen Faktor 100 oder mehr) vergrössert, wenn aus dem Ausgangsprodukt der Konzentration γ_0 das Endprodukt mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ nicht direkt hergestellt wird, sondern wenn vielmehr aus dem Ausgangsprodukt in einer ersten Etappe ein Zwischenprodukt mit einer Konzentration γ_m , welche im Optimum gleich $\sqrt{\gamma_0}$ gewählt wird, erzeugt und aus diesem Zwischenprodukt erst das Endprodukt mit der Konzentration $\gamma_e = 1$ hergestellt wird. Der Nutzeffekt wird in solchem Falle (wenn $\gamma_0 \ll 1$ ist) dadurch weiter verbessert, dass die Herstellung des Endproduktes aus dem Ausgangsprodukt in eine grössere Anzahl von Etappen zerlegt wird. Für alle praktisch interessierenden Destillationen kann auf solche Weise ein zwischen 0,2 und 0,5 oder auch höher liegender Nutzeffekt leicht erreicht werden.

Die Erreichung von in dieser Grössenordnung liegenden Nutzeffekten ist von Interesse, weil sie zeigt, dass die in einer Rektifizierkolonne grundsätzlich stattfindenden irreversiblen Vorgänge im Verhältnis zu der von der Kolonne effektiv besorgten Nutzarbeit keine überwiegende, sondern nur eine mässige Rolle spielen.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel.

125. Dampfdruckunterschiede isotoper Verbindungen. (Infrarot-Anteil der Dispersionswechselwirkung als Ursache für grössere Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies)

von P. Baertschi und W. Kuhn.

(18. IV. 57.)

1. Einleitung.

Bei Versuchen über Isotopentrennung in Präzisions-Destillationskolonnen¹⁾ hat sich gezeigt, dass sich bei der fraktionierten Destillation von Tetrachlorkohlenstoff (CCl_4) und Chloroform (CHCl_3) erwartungsgemäss die Molekelsorten mit schwerem Chlor (^{37}Cl) im Rückstand, die Molekelsorten mit leichtem Chlor (^{35}Cl) im Destillat anreichern, dass aber hinsichtlich der gleichzeitig erfolgenden Trennung der Kohlenstoffisotopen ein quantitativ etwa 10 mal grösserer Effekt in der umgekehrten Richtung eintritt²⁾. Die Molekelspezies, welche schweren Kohlenstoff (^{13}C) enthalten, erweisen sich überraschenderweise als wesentlich leichter flüchtig als die Spezies mit leichtem Kohlenstoff (^{12}C). Es findet demgemäss bei der

¹⁾ W. Kuhn, P. Baertschi & M. Thürkaut, *Chimia* **8**, 109 (1954).

²⁾ P. Baertschi, W. Kuhn & H. Kuhn, *Nature* **171**, 1018 (1953).

Destillation von CCl_4 und von CHCl_3 gleichzeitig eine Anreicherung von leichtem Chlor und von schwerem Kohlenstoff im Destillat und eine Anreicherung von schwerem Chlor und leichtem Kohlenstoff im Rückstand statt. Ähnliche Ergebnisse lieferte die Destillation von Methylalkohol und von Benzol²⁾, bei denen ebenfalls die Molekelspezies mit schwerem Kohlenstoff leichter flüchtig waren, während sich der Methylalkohol mit schwerem Sauerstoff (^{18}O) als relativ schwerer flüchtig erwies.

In Analogie zu unserer Feststellung einer relativen Leichtflüchtigkeit verschiedener ^{13}C -Verbindungen stehen Beobachtungen anderer Autoren über die höhere Flüchtigkeit schwerer Molekelspezies, etwa bei den Isotopenpaaren $^{10}\text{BCl}_3$ / $^{11}\text{BCl}_3$ ³⁾ und C_6H_6 / C_6D_6 ⁴⁾ sowie bei vielen andern, hinsichtlich Wasserstoff isotopen Verbindungen⁵⁾. Die Tatsache des Vorhandenseins zahlreicher Verbindungen, bei denen das schwere Isotop das leichter flüchtige ist, ändert aber nichts daran, dass in den einfachsten Fällen wie bei den Edelgasen⁶⁾, beim elementaren Wasserstoff⁷⁾, Stickstoff⁸⁾ usw. stets das umgekehrte Verhältnis, d. h. eine grössere Leichtflüchtigkeit der leichten isotopen Molekelspezies die Regel ist.

Die Gründe für das Auftreten von Dampfdruckunterschieden bei isotopen Stoffen sind schon von verschiedenen Autoren diskutiert worden (siehe unten Zit. Nr. 9–11). Diese Betrachtungen führten vor allem zu einem qualitativen Verständnis des „normalen“ Effektes der relativen Leichtflüchtigkeit der leichten Molekelsorten.

Für den umgekehrten Effekt wurden verschiedene Gründe angegeben, ohne dass es jedoch gelungen wäre, eine stets befriedigende Deutung der experimentellen Tatsachen zu erlangen.

Die folgenden Überlegungen werden zeigen, dass bei mehratomigen Stoffen mit infrarot-aktiven Schwingungen ein Effekt auftritt, welcher grundsätzlich eine grössere Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies zur Folge hat. Dieser Isotopieeffekt beruht auf einem Einfluss der Frequenz der infraroten innermolekularen Schwingungen auf die Grösse der zwischen den Molekeln wirkenden *Van der Waals*'schen Anziehungskräfte. Wir werden sehen, dass dieser Infraroteffekt insbesondere beim Vergleich von $^{12}\text{CCl}_4$ und $^{13}\text{CCl}_4$ quantitativ überwiegt und dass es infolgedessen möglich ist, die beim CCl_4 beobachtete Leichtflüchtigkeit der Verbindung, welche schweren Kohlenstoff enthält, qualitativ und annähernd quantitativ zu ver-

³⁾ *M. Green & G. R. Martin*, Trans. Farad. Soc. **48**, 416 (1952).

⁴⁾ *C. K. Ingold, C. G. Raisin & C. L. Wilson*, J. chem. Soc. **1936**, 915; *R. T. Davis jr. & R. W. Schuessler*, J. physical Chemistry **57**, 966 (1953).

⁵⁾ *G. T. Armstrong*, A Compilation of vapour pressure data of Deuterium Compounds; Report NBS, 2306 (1954).

⁶⁾ Vgl. *K. Clusius & H. Meyer*, Helv. **36**, 2045 (1953).

⁷⁾ *J. Kirshenbaum & H. C. Urey*, J. chem. Physics **10**, 706 (1942).

⁸⁾ *W. F. Libby & C. A. Barter*, J. chem. Physics **10**, 184 (1942).

stehen. Ebenso wird es möglich sein, die entsprechenden Verhältnisse in andern Fällen zu überblicken und Kriterien dafür anzugeben, in welchen Fällen eine besondere Leichtflüchtigkeit der schweren Molekelspezies erwartet werden kann.

Im Nachfolgenden werden wir zuerst an Hand von Fig. 1 kurz den bekannten „normalen“ Effekt besprechen, welcher, wenn er allein vorhanden wäre, eine grössere Flüchtigkeit der leichten Molekelspezies zur Folge hätte, und sodann an Hand von Fig. 2 und 3 die Veränderung des Anziehungspotentials durch den Infraroteffekt und die dadurch bedingte Erhöhung der relativen Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies. Diesen beiden Betrachtungen sei vorausgeschickt, dass die Betrachtungen über Dampfdrucke und Dampfdruckunterschiede isotoner Verbindungen zufolge der bekannten Dampfdruckgleichung von *Clausius* und *Clapeyron*:

$$d \ln p/dT = \lambda/RT^2 \quad (1)$$

notwendigerweise auf eine Diskussion der Unterschiede der molekularen Verdampfungswärme λ der leichten und schweren Molekelspezies und auf eine Diskussion über ihre Temperaturabhängigkeit hinauslaufen muss.

Für jede Substanz gilt wegen (1) für den Dampfdruck p bei der Temperatur T , wenn A_0 die molare Verdampfungswärme bei $T = 0$ und C_{pfl} und C_{pD} die Molwärme der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bei der Temperatur T und i die chemische Konstante bedeuten:

$$\ln p = -\frac{A_0}{RT} - \frac{1}{RT} \int_0^T (C_{pD} - C_{pfl}) dT + \int_0^T \frac{C_{pD} - C_{pfl}}{RT} dT + i. \quad (2)$$

Wenn wir den Dampfdruck der Molekelspezies, welche das leichtere bzw. schwerere Isotop enthält, mit p_i bzw. mit p_s bezeichnen und entsprechend auch die anderen Parameter, welche sich auf die Spezies mit dem niedrigeren bzw. höheren Molekulargewicht beziehen, durch Beifügen des Index l und s kennzeichnen, erhalten wir wegen (2)

$$\begin{aligned} \ln p_l - \ln p_s = \ln \frac{p_l}{p_s} = & -\frac{A_{0l} - A_{0s}}{RT} - \frac{1}{RT} \int_0^T (C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pfl,l} + C_{pfl,s}) dT \\ & + \int_0^T \frac{C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pfl,l} + C_{pfl,s}}{RT} dT + i_l - i_s. \end{aligned} \quad (3)$$

Man entnimmt dieser Beziehung, dass bei sehr tiefen Temperaturen das erste auf der rechten Seite von Gl. (3) stehende Glied die übrigen überwiegt, indem dann die zwischen 0 und T zu nehmenden Integrale sehr kleine Beträge haben, während $i_l - i_s$ eine Konstante ist, deren Betrag gegenüber $(A_{0l} - A_{0s})/RT$ verschwinden wird. Bei sehr tiefer Temperatur wird also stets diejenige Verbindung, welche die kleinere Verdampfungswärme besitzt, die leichter flüchtig sein.

2. Nullpunktsenergie der Schwingung der Gesamtmolekel als Ursache der im einfachsten Falle zu beobachtenden relativen Leichtflüchtigkeit der leichten Molekelspezies.

In bekannter Weise verstehen wir auf Grund des Gesagten die in einfachstem Falle, z. B. bei den Edelgasen, zu beobachtende relative Leichtflüchtigkeit der leichten Molekel- bzw. Atomspezies. Wir erhalten diesen „normalen“, in allen Fällen zumindest als Komponente im Gesamtphänomen enthaltenen Effekt unter den beiden Annahmen, dass 1. die Kraft, durch welche die Molekel in der Flüssigkeit oder im festen Stoff in der Nähe einer Lage minimaler potentieller Energie festgehalten wird, für die leichte und schwere Molekelspezies je dieselbe Funktion von $[d - d_0]$ ist, bzw. dass die Energie E dieselbe Funktion von d ist, siehe Fig. 1, und dass 2. bei der Schwingung der Gesamtmolekel um ihre Lage minimaler potentieller Energie eine Nullpunktsenergie von der Grösse $h\nu_{m1} \cdot 3/2$ bzw. $h\nu_{ms} \cdot 3/2$ in Erscheinung tritt, wobei h das *Planck'sche* Wirkungsquantum und ν_{m1} bzw. ν_{ms} die Schwingungsfrequenz der leichten bzw. schweren Molekel ist. Die Verhältnisse sind in Fig. 1 schematisch dargestellt. Die Annahme, dass $E(d)$ für die leichte und für die schwere Molekelspezies identisch sei, ist durch Zusammenfallen der ausgezogenen, für die schwere Molekelspezies geltenden, und der gestrichelten, für die leichte Molekelspezies geltenden Funktion $E(d)$ zum Ausdruck gebracht. Diese Identität schliesst in sich, dass der Abstand d_0 , bei welchem ein Minimum der potentiellen Energie verwirklicht ist, sowie die bei kleinen Werten von $d - d_0$ auftretende Energie

$$E = (d - d_0)^2 \cdot k/2 \quad (4)$$

und damit die Bindungskonstante k für die leichten und für die schweren Molekeln identisch ist.

Aus der Bindungskonstante k und der Gesamtmasse m_1 bzw. m_s der Einzelmolekel der leichten bzw. schweren Molekelspezies ergibt sich für die Frequenz ν_{m1} bzw. ν_{ms} in bekannter Weise

$$\nu_{m1} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_1}} \quad [\text{bzw.} \quad \nu_{ms} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{m_s}}] \quad (5)$$

Die Energie im untersten Schwingungszustande (Nullpunktsenergie) eines mit der Frequenz ν schwingenden linearen harmonischen Oszillators ist nun bekanntlich $h\nu/2$, und das Dreifache hiervon gilt für einen räumlichen Oszillator. Wir bezeichnen diese Energie mit E_{o1} und E_{os} und erhalten

$$E_{o1} = h\nu_{m1} \cdot 3/2 \quad \text{bzw.} \quad E_{os} = h\nu_{ms} \cdot 3/2. \quad (5a)$$

(siehe Fig. 1 und 2)

Wenn daher A_0 der dem Minimum der E -Kurve in Fig. 1 (oder Fig. 2) entsprechende E -Wert ist und wenn N_L die *Loschmidt'sche* Zahl pro

Mol bedeutet, so ist die Energie Λ_0 , welche aufgebracht werden muss, um eine im untersten Schwingungszustande des Kristall- oder Flüssigkeitsgitters befindliche Molekel aus dem Gitterverband zu lösen, d. h. die bei sehr tiefer Temperatur zu beobachtende molekulare Verdampfungswärme der leichten und schweren Molekelspezies bzw. gleich

$$\Lambda_{01} = \Lambda_{01}' - N_L h \nu_{m1} \cdot 3/2 \quad \text{bzw.} \quad \Lambda_{0s} = \Lambda_{0s}' - N_L h \nu_{ms} \cdot 3/2. \quad (6)$$

Die Beziehung (6) gilt allgemein, d. h. auch dann, wenn Λ_{01}' nicht gleich Λ_{0s}' sein sollte, und auch dann, wenn der Unterschied zwischen ν_{m1} und ν_{ms} ausser durch den Unterschied in m_1 und m_s gemäss (5) auch teilweise durch einen kleinen Unterschied der Bindungskonstanten k der leichten bzw. schweren Molekelspezies mitbestimmt sein sollte.

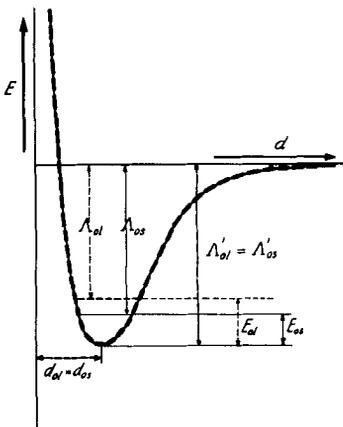


Fig. 1.

Im einfachsten Falle ist die Energie (Ordinate) als Funktion des Abstandes d (Abszisse) der Schwerpunkte zweier Molekeln dieselbe Funktion für die leichte und für die schwere Molekelspezies. Die Potentialkurve für die leichte Molekelspezies (gestrichelt) und für die schwere Molekelspezies (ausgezogen), sowie die vom Minimum der Potentialkurve aus gerechnete Verdampfungswärme Λ_{01}' und Λ_{0s}' sind identisch. Infolge der Verschiedenheit der Nullpunktenergie E_{01} und E_{0s} der Schwingung der Gesamtmolekel um die Lage minimaler potentieller Energie im kondensierten Zustande ist in diesem Normalfall in der Grenze tiefer Temperaturen die Verdampfungswärme der leichten Molekelspezies Λ_{01} kleiner als die Verdampfungswärme Λ_{0s} der schweren Molekelspezies.

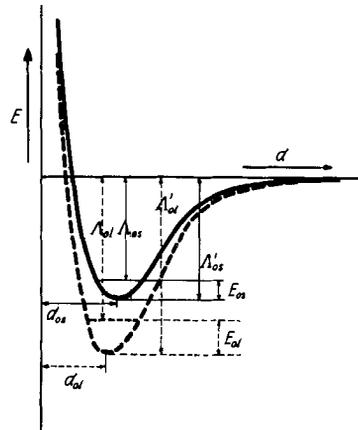


Fig. 2.

Energie als Funktion des Abstandes d der Schwerpunkte zweier Molekeln der schweren Molekelspezies (ausgezogen) und der leichten Molekelspezies (gestrichelt) bei Mitberücksichtigung des Beitrages der Infrarotschwingungen zur Dispersionswechselwirkung (*Van der Waals'sche* Anziehung). Schematisch. Das Minimum der Energiekurve liegt bei der schweren Molekelspezies weniger tief und bei grösseren Werten des Abstandes d als bei der leichten Molekelspezies. $\Lambda_{01} = \Lambda_{01}' - E_{01}$ ist in dem hier dargestellten Falle grösser als

$$\Lambda_{0s} = \Lambda_{0s}' - E_{0s}.$$

Für den Unterschied der Logarithmen der Dampfdrucke der leichten und der schweren Molekelspezies erhalten wir durch Einsetzen von (6) in (3) allgemein:

$$\begin{aligned} \ln p_l - \ln p_s = & -\frac{A_{ol}' - A_{os}'}{RT} + \frac{3}{2} hN_L \frac{\nu_{ml} - \nu_{ms}}{RT} \\ & - \frac{1}{RT} \int_0^T (C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pfl,l} + C_{pfl,s}) dT \\ & + \int_0^T \frac{C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pfl,l} + C_{pfl,s}}{RT} dT + i_l - i_s. \end{aligned} \quad (7)$$

Bei Gleichheit der Potentialkurven $E(d)$ für leichte und für schwere Molekelspezies, d. h. für $A_{ol}' = A_{os}'$, entnimmt man aus (6) und unter Beachtung von (5), dass die Verdampfungswärme A_{ol} der leichten Molekelspezies kleiner als die Verdampfungswärme der schweren Molekelspezies ist und dass daher die Molekelsorte, welche das kleinere Molekulargewicht hat, den grösseren Dampfdruck hat. Im Falle von $^{12}\text{CCl}_4/^{13}\text{CCl}_4$ wäre $m_l = 154$; $m_s = 155$. Für $A_{ol} - A_{os}$ erhalten wir dann, wenn wir $\nu_{ml} \simeq 10^{12}$ und zunächst $A_{ol}' - A_{os}' = 0$ und $k_l = k_s$ [Gleichheit der Potentialkurven in Fig. 1] setzen:

$$\begin{aligned} A_{ol} - A_{os} = & -\frac{3}{2} hN_L \frac{1}{2\pi} \left[\sqrt{\frac{k}{m_l}} - \sqrt{\frac{k}{m_s}} \right] \\ = & -\frac{3}{2} hN_L \nu_{ml} \left[1 - \sqrt{\frac{m_l}{m_s}} \right] = -0,46 \text{ cal/Mol.} \end{aligned} \quad (8)$$

In andern Fällen, in welchen ν_{ml} ähnliche Werte, $(m_s - m_l)/m_l$ dagegen grössere Werte als bei $^{12}\text{CCl}_4/^{13}\text{CCl}_4$ besitzt, können an Stelle von (8) und unter Voraussetzung von $A_{ol}' - A_{os}' = 0$ erheblich grössere Werte von $A_{ol} - A_{os}$ auftreten.

Bei mittleren und höheren Temperaturen sind die weiteren Glieder in (3) zu berücksichtigen. Bei Gleichheit der Potentialkurven (Fig. 1), d. h. für $A_{ol}' - A_{os}' = 0$, erhält man an Stelle von (7):

$$\begin{aligned} \ln \frac{p_l}{p_s} = & \frac{3}{2} hN_L \frac{\nu_{ml} - \nu_{ms}}{RT} - \frac{1}{RT} \int_0^T (C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pfl,l} + C_{pfl,s}) dT \\ & + \int_0^T \frac{C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pfl,l} + C_{pfl,s}}{RT} dT + i_l - i_s. \end{aligned} \quad (9)$$

Qualitativ erkennt man, dass bei tiefer Temperatur die schwerere Molekelspezies infolge der kleineren Schwingungsfrequenz ν_{ms} [Gl. (5)] eine grössere Molwärme als die leichtere Molekelspezies besitzt und dass demzufolge der Unterschied der Verdampfungswärme $A_l - A_s$ mit steigender Temperatur abnimmt. Formelmässig, d. h. bei der Auswertung von Gl. (9), kommt dies dadurch zum Ausdruck, dass

die rechte Seite von (9) mit steigender Temperatur abnimmt, und zwar interessanterweise so, dass sich die beiden Energieglieder

$$\frac{3}{2} h N_L \frac{v_{m1} - v_{ms}}{RT} - \frac{1}{RT} \int [C_{pD,l} - C_{pD,s} - C_{pd,l} + C_{pd,s}] dT$$

unter sich und die beiden Entropieglieder, d. h. die beiden verbleibenden Summanden auf der rechten Seite von (9) unter sich, bei höheren Temperaturen praktisch genommen zu Null kompensieren, in solcher Weise jedoch, dass die Summe auf der rechten Seite von (9) im Betrage zwar abnimmt, bei höherer Temperatur proportional $1/T^2$ wird, aber nie das Vorzeichen wechselt. [Siehe Fig. 5, a und b, Kurven „n“.] Dies bedeutet, dass eine Umkehr des Vorzeichens von $\ln p_l/p_s$ unter der Voraussetzung einer Gleichheit der Potentialkurven (Fig. 1) bei steigender Temperatur ausgeschlossen ist und dass somit unter den Voraussetzungen von Fig. 1 die isotope Verbindung mit dem kleineren Molekulargewicht stets die relativ leichter flüchtige ist.

Die Auswertung von (9) ist unter Zugrundelegung geeigneter Modellvorstellungen für den kondensierten Zustand möglich. Bereits *Lindemann*⁹⁾ und in der Folge verschiedene andere Autoren¹⁰⁾ haben den kondensierten Zustand als *Debye*-Gitter behandelt, wobei sich für höhere Temperaturen ($\Theta/T < \pi$) die einfache Beziehung

$$\ln p_l/p_s = \frac{3}{40} \left(\frac{\Theta}{T} \right)^2 \frac{m_s - m_l}{m_s} - \dots \quad (9a)$$

ergibt. In dieser Beziehung ist $\Theta = h v_m/k$ gesetzt. Dieselbe Näherungsbeziehung mit dem Zahlenfaktor $1/8$ statt $3/40$ resultiert, wenn man den kondensierten Zustand als ein aus N_L isotropen harmonischen Oszillatoren bestehendes System (*Einstein*-Gitter) behandelt. Bei beiden Betrachtungsweisen verschwindet sowohl der Energie- als auch der Entropiebeitrag zu $\ln p_l/p_s$ mit $1/T^2$, wobei der Entropiebeitrag jeweils das umgekehrte Vorzeichen und stets den halben Absolutwert des Energiebeitrags aufweist.

Gl. (9a) gibt die experimentellen Daten für Edelgase recht gut, diejenigen für einfachste zweiatomige Molekeln grössenordnungsmässig richtig wieder⁷⁾.

3. Relative Kleinheit der *Van der Waals*'schen Anziehung der schweren Molekelspezies. (Berücksichtigung des Beitrags der Infrarotabsorptionsbanden zur Dispersionswechselwirkung.)

Es ist aus diesem Grunde interessant, dass es einen unseres Wissens bei der Diskussion der relativen Flüchtigkeit isotoper Verbindungen bisher nicht beachteten Effekt gibt, welcher allerdings nur bei mehratomigen Molekeln auftritt, und zwar bei mehratomigen Molekeln, welche innere infrarot-aktive Schwingungen besitzen, an denen die in der Molekel vorhandenen isotopen Atomarten beteiligt sind. Es wird sich um einen allgemeinen Effekt handeln, welcher zur Folge hat, dass die *Van der Waals*'schen Anziehungskräfte zwischen den schweren Molekelspezies schwä-

⁹⁾ *F. A. Lindemann*, *Phil. Mag.* **38**, 173 (1919).

¹⁰⁾ *H. C. Urey & K. Teal*, *Rev. mod. Physics* **7**, 34 (1935); *J. Kirshenbaum*, *J. chem. Physics* **10**, 717 (1942); weitere Lit. bei ⁶⁾.

cher, daher die Verdampfungswärme der schweren Molekeln kleiner und die Flüchtigkeit der schweren Molekeln grösser als die der leichten Molekeln wird.

Das Ergebnis ist in Fig. 2 vorweggenommen. Die ausgezogenen Linien geben, ähnlich wie in Fig. 1, die für das schwere, die gestrichelten Linien die für das leichte Isotop geltenden Werte. Während in Fig. 1 die Energie als Funktion des Abstandes d für leichtes und schweres Isotop identisch war, fällt die Gleichheit in Fig. 2 und 3 weg. Es zeigt sich, dass die gesamte Energiekurve und damit auch das Energieminimum infolge stärkerer *Van der Waals'scher* Anziehung beim leichten Isotop tiefer liegt als beim schweren Isotop. Ähnlich wie in Fig. 1 ist zwar der Abstand des untersten Schwingungsquantenzustandes vom untersten Punkte bei der ausgezogenen Potentialkurve kleiner als der entsprechende Abstand bei der gestrichelten Kurve, d. h. es ist $E_{0s} < E_{0l}$. Da aber A_{0s}' wesentlich kleiner als A_{0l}' ist, wird trotzdem im Beispiel Fig. 2 A_{0s} kleiner als A_{0l} (Unterschied zu Fig. 1).

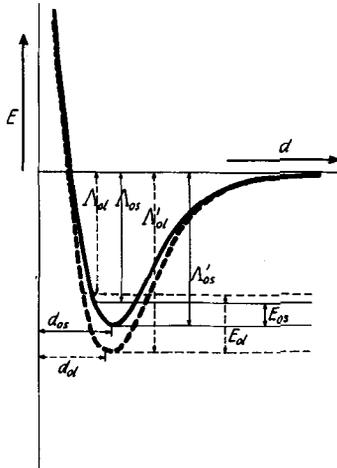


Fig. 3.

Energie als Funktion des Abstandes d der Schwerpunkte zweier Molekeln der schweren Molekelspezies (ausgezogen) und der leichten Molekelspezies (gestrichelt). Schematisch. Ähnlich wie in Fig. 2. Im vorliegenden Fall ist der Unterschied der Nullpunktenergien $E_{0l} - E_{0s}$, absolut genommen, grösser als der Unterschied der Minima der Potentialkurven ($A_{0l}' - A_{0s}'$), so dass, trotzdem $A_{0l}' > A_{0s}'$, bei tiefer Temperatur $A_{0l} < A_{0s}$. In diesem Falle ist trotz Berücksichtigung des Infrarotbeitrages zur Dispersionswechselwirkung in der Grenze tiefer Temperaturen die hinsichtlich des Molekulargewichtes leichte Molekelspezies die leichter flüchtige. Hier tritt infolge der verschiedenen Temperaturabhängigkeit des Einflusses der Nullpunktenergie einerseits, der Dispersionswechselwirkung andererseits, bei steigender Temperatur ein Vorzeichenwechsel in der relativen Flüchtigkeit der leichten und schweren Molekelspezies ein. [Vgl. Fig. 5 b.]

In Fig. 3 ist der weitere Fall angedeutet, dass zwar wiederum $A_{0l}' > A_{0s}'$, d. h. dass das Potentialminimum bei der leichten Molekel-

spezies tiefer als bei der schweren Molekelspezies liegt, dass aber infolge der höheren Nullpunktenergie der leichten Molekelspezies trotzdem $A_{01} < A_{0s}$ wird. In diesem letzteren Fall wird, wie man Gl. (3) entnimmt, bei tiefen Temperaturen die leichte Molekelspezies relativ leichtflüchtig sein. Die weitere Diskussion wird aber zeigen, dass im Falle Fig. 3 bei hohen Temperaturen eine Umkehr im Vorzeichen eintreten wird, so dass bei tiefen Temperaturen die leichte, bei hohen Temperaturen die schwere Molekelspezies den grösseren Dampfdruck besitzt. [Siehe unten Fig. 5b.]

Wir werden sehen, dass die in Fig. 2 und 3 wiedergegebene Verschiedenheit der *Van der Waals'schen* Anziehungskräfte bei der leichten und bei der schweren Molekelspezies dadurch entsteht, dass auf Grund der Dispersionswechselwirkung bei der Annäherung zweier Molekeln in allen Fällen eine Rotverschiebung der den inneren Molekelschwingungen entsprechenden Infrarotbanden eintritt, dass diese Verschiebung aber bei der leichten Molekelspezies nach der Theorie der Dispersionswechselwirkung grösser als bei der schweren Molekelspezies ausfällt.

Es sei in diesem Zusammenhange erwähnt, dass eine Änderung der Frequenzen innerer Molekelschwingungen und damit eine Änderung der Nullpunktenergie der inneren Schwingungen beim Übergang aus dem kondensierten in den dampfförmigen Zustand in der Literatur¹¹⁾ bereits zur Erklärung der verschiedenen Flüchtigkeit der Molekelspezies in einzelnen Fällen herangezogen, jedoch, soviel uns bekannt ist, nicht mit der Dispersionswechselwirkung in Zusammenhang gebracht wurde. Da es scheint, dass die von der unterschiedlichen Dispersionswechselwirkung herrührende Verschiedenheit der zwischen-molekularen *Van der Waals'schen* Kräfte beim CCl_4 und auch bei vielen anderen Stoffen die Verschiedenheit der Flüchtigkeit der isotypen Verbindungen weitgehend zu erklären vermag, werden wir uns im folgenden, indem wir das Beispiel von CCl_4 zugrundelegen, mit dem Dispersionswechselwirkungseffekt eingehender befassen.

Nach der Theorie der Dispersionswechselwirkung von *F. London*¹²⁾, sowie von *Slater & Kirkwood*¹³⁾ ist die Energie, welche notwendig ist, um die Mittelpunkte von zwei je im Grundzustande befindlichen, unpolaren kugelförmigen Molekeln aus dem Unendlichen auf einen Abstand d zu bringen, durch die nachstehende Formel (14) gegeben.

Da die in der Literatur gegebenen Betrachtungen zur Begründung dieser Beziehung meistens etwas umständlich sind und da es für die richtige Anwendung derselben wichtig ist, die Entstehung derselben zu überblicken, sei eine einfache Begründung der Beziehung kurz angedeutet.

Wir betrachten zunächst zwei isotrope Oszillatoren, welche die Bindungskonstanten k_1 und k_2 , sowie die Massen m_{10} und m_{20} und die Ladungen e_{10} und e_{20} besitzen und deren Ruhelagen in einem Abstand d voneinander festgehalten sind (Fig. 4). Bei Vernachlässigung der Koppelung ist dann die potentielle Energie gleich

$$U = (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) \cdot k_1/2 + (x_2^2 + y_2^2 + z_2^2) \cdot k_2/2, \quad (10)$$

¹¹⁾ *C. R. Bailey & B. Topley*, J. chem. Soc. **1936**, 921; *K. F. Herzfeld & E. Teller*, Physical Review **54**, 912 (1938); *B. Topley & H. Eyring*; J. chem. Physics **2**, 217 (1934). Andere Gründe für das Zustandekommen von Frequenzverschiebungen beim Übergang vom dampfförmigen in den kondensierten Zustand, besonders im Hinblick auf die relativ grossen Effekte bei Dipol-Verbindungen werden diskutiert von: *G. Breit & E. O. Salant*, Physical Review **36**, 871 (1930); *E. Cremer & M. Polanyi*, Z. physikal. Chem. (B) Bodenstein-Festband, 770 (1930); *W. Buchheim*, Physikal. Z. **36**, 694 (1935); *A. Kastler*, C. r. hebdom. Séances Acad. Sc. **194**, 858 (1932).

¹²⁾ *F. London*, Z. physikal. Chem. (B) **11**, 222 (1930).

¹³⁾ *J. Slater & J. G. Kirkwood*, Physical Review **37**, 682 (1931).

wenn x_1, y_1, z_1 und x_2, y_2, z_2 die Verschiebungen des ersten bzw. zweiten Oszillators aus der Ruhelage bedeuten. Die Frequenzen der freien Schwingungen des ersten bzw. des zweiten Oszillators sind dabei [analog zu (5)] gleich

$$\nu_{10} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_1}{m_{10}}} \quad \text{und} \quad \nu_{20} = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{k_2}{m_{20}}} \quad (10a)$$

und die Polarisierbarkeiten α_{10} bzw. α_{20} des ersten und zweiten Oszillators in einem statischen elektrischen Felde sind gleich

$$\alpha_{10} = \frac{e_{10}^2}{4\pi^2 m_{10}} \frac{1}{\nu_{10}^2} = \frac{e_{10}^2}{k_1} \quad \text{bzw.} \quad \alpha_{20} = \frac{e_{20}^2}{4\pi^2 m_{20}} \frac{1}{\nu_{20}^2} = \frac{e_{20}^2}{k_2}. \quad (10b)$$

Ohne Beschränkung der Allgemeinheit wollen wir für das Folgende annehmen, dass $\nu_{20} \gg \nu_{10}$ sei.

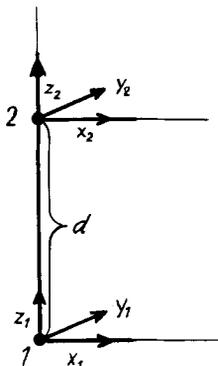


Fig. 4.

Zur Erläuterung der Dispersionswechselwirkung von zwei in einem Abstände d voneinander befindlichen isotropen Oszillatoren.

Lassen wir den Vektor d (Abstand der beiden Ruhelagen) mit der z -Achse zusammenfallen, so gilt bei Berücksichtigung der Koppelung an Stelle von (10):

$$U = \frac{k_1}{2} (x_1^2 + y_1^2 + z_1^2) + \frac{k_2}{2} (x_2^2 + y_2^2 + z_2^2) + (x_1 x_2 + y_1 y_2 - 2 z_1 z_2) \cdot k_{12} \quad (10c)$$

wobei

$$k_{12} = e_{10} e_{20} / d^3 \quad (10d)$$

ist.

Das nicht gekoppelte System [Gl. (10)] ist, da Schwingungen in je 3 Koordinaten mit den Frequenzen ν_{10} und ν_{20} erfolgen, mit 6 linearen Oszillatoren äquivalent, so dass, wenn jedem Oszillator die Nullpunktenergie $h\nu_{10}/2$ bzw. $h\nu_{20}/2$ entspricht, eine Nullpunktenergie des (nichtgekoppelten) Systems von

$$U_0 = (3 \nu_{10} + 3 \nu_{20}) \cdot h/2 \quad (10e)$$

vorhanden ist.

Durch eine orthogonale Transformation führen wir an Stelle der Koordinaten $x_1, y_1, z_1, x_2, y_2, z_2$ neue Koordinaten q_1, q_2, q_3, q_4, q_5 und q_6 ein:

$$\left. \begin{aligned} x_1 &= \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_{10}}} q_1 + \frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_{10}}} q_2, & y_1 &= \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_{10}}} q_3 + \frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_{10}}} q_4, \\ x_2 &= -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_{20}}} q_1 + \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_{20}}} q_2, & y_2 &= -\frac{\sin \alpha}{\sqrt{m_{20}}} q_3 + \frac{\cos \alpha}{\sqrt{m_{20}}} q_4, \\ z_1 &= \frac{\cos \beta}{\sqrt{m_{10}}} q_5 - \frac{\sin \beta}{\sqrt{m_{10}}} q_6, & z_2 &= \frac{\sin \beta}{\sqrt{m_{20}}} q_5 + \frac{\cos \beta}{\sqrt{m_{20}}} q_6, \end{aligned} \right\} \quad (10f)$$

wobei

$$\left. \begin{aligned} \cos^2 \alpha &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{4 k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})^2 + 4 k_{12}^2}}, \\ \sin^2 \alpha &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{4 k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})^2 + 4 k_{12}^2}}, \\ \cos^2 \beta &= \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{16 k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})^2 + 16 k_{12}^2}}, \\ \sin^2 \beta &= \frac{1}{2} - \frac{1}{2} \sqrt{1 - \frac{16 k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})^2 + 16 k_{12}^2}} \end{aligned} \right\} \text{und} \quad (11)$$

ist, bzw. für kleine Werte des Koppelungskoeffizienten k_{12}

$$\left. \begin{aligned} \cos \alpha &\approx 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{k_{12}}{\sqrt{m_{10} m_{20}}} \frac{1}{4 \pi^2} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \right]^2 \approx 1, \\ \sin \alpha &\approx \alpha = \frac{1}{4 \pi^2} \frac{k_{12}}{\sqrt{m_{10} m_{20}}} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2}, \\ \cos \beta &\approx 1 - \frac{1}{2} \left[\frac{2 k_{12}}{\sqrt{m_{10} m_{20}}} \frac{1}{4 \pi^2} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \right]^2 \approx 1 \text{ und} \\ \sin \beta &\approx \beta = \frac{1}{4 \pi^2} \frac{2 k_{12}}{\sqrt{m_{10} m_{20}}} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2}. \end{aligned} \right\} \quad (11a)$$

Die potentielle Energie wird damit in eine rein quadratische Form verwandelt:

$$U = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^6 \frac{K_i}{m_i} q_i^2$$

mit

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_1}{m_1} &= 4 \pi^2 \nu_1^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{k_1}{m_{10}} + \frac{k_2}{m_{20}} - \sqrt{\left(\frac{k_2}{m_{20}} - \frac{k_1}{m_{10}} \right)^2 + 4 \frac{k_{12}^2}{m_{10} m_{20}}} \right] = \frac{K_3}{m_3} = 4 \pi^2 \nu_3^2, \\ \frac{K_2}{m_2} &= 4 \pi^2 \nu_2^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{k_1}{m_{10}} + \frac{k_2}{m_{20}} + \sqrt{\left(\frac{k_2}{m_{20}} - \frac{k_1}{m_{10}} \right)^2 + 4 \frac{k_{12}^2}{m_{10} m_{20}}} \right] = \frac{K_4}{m_4} = 4 \pi^2 \nu_4^2, \\ \frac{K_5}{m_5} &= 4 \pi^2 \nu_5^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{k_1}{m_{10}} + \frac{k_2}{m_{20}} - \sqrt{\left(\frac{k_2}{m_{20}} - \frac{k_1}{m_{10}} \right)^2 + 16 \frac{k_{12}^2}{m_{10} m_{20}}} \right] \text{ und} \\ \frac{K_6}{m_6} &= 4 \pi^2 \nu_6^2 = \frac{1}{2} \left[\frac{k_1}{m_{10}} + \frac{k_2}{m_{20}} + \sqrt{\left(\frac{k_2}{m_{20}} - \frac{k_1}{m_{10}} \right)^2 + 16 \frac{k_{12}^2}{m_{10} m_{20}}} \right], \end{aligned} \right\} \quad (11b)$$

bzw. für kleine Werte des Koppelungskoeffizienten k_{12} :

$$\left. \begin{aligned} \frac{K_1}{m_1} &= 4 \pi^2 \nu_1^2 = \frac{K_3}{m_3} = 4 \pi^2 \nu_3^2 = \frac{k_1}{m_{10}} - \frac{k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})}, \\ \frac{K_2}{m_2} &= 4 \pi^2 \nu_2^2 = \frac{K_4}{m_4} = 4 \pi^2 \nu_4^2 = \frac{k_2}{m_{20}} + \frac{k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})}, \\ \frac{K_5}{m_5} &= 4 \pi^2 \nu_5^2 = \frac{k_1}{m_{10}} - \frac{4 k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})} \text{ und} \\ \frac{K_6}{m_6} &= 4 \pi^2 \nu_6^2 = \frac{k_2}{m_{20}} + \frac{4 k_{12}^2}{m_{10} m_{20} (k_2/m_{20} - k_1/m_{10})}, \end{aligned} \right\} \quad (11c)$$

bzw. unter Berücksichtigung von (10a) und (10b):

$$\begin{aligned}
 \nu_1 &= \nu_3 = \nu_{10} - \frac{1}{2} \frac{\alpha_{10} \alpha_{20}}{d^6} \nu_{10}^2 \nu_{20}^2 \frac{1}{\nu_{10}} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2}, \\
 \nu_2 &= \nu_4 = \nu_{20} + \frac{1}{2} \frac{\alpha_{10} \alpha_{20}}{d^6} \nu_{10}^2 \nu_{20}^2 \frac{1}{\nu_{20}} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2}, \\
 \nu_5 &= \nu_{10} - 2 \frac{\alpha_{10} \alpha_{20}}{d^6} \nu_{10}^2 \nu_{20}^2 \frac{1}{\nu_{10}} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2} \quad \text{und} \\
 \nu_6 &= \nu_{20} + 2 \frac{\alpha_{10} \alpha_{20}}{d^6} \nu_{10}^2 \nu_{20}^2 \frac{1}{\nu_{20}} \frac{1}{\nu_{20}^2 - \nu_{10}^2}.
 \end{aligned}
 \tag{11d}$$

An Stelle der isotropen Schwingungen des ungekoppelten Systems mit den Frequenzen ν_{10} und ν_{20} sind nichtisotrope Schwingungen mit den Frequenzen ν_1 bis ν_6 entstanden. Die Nullpunktenergie ist jetzt, an Stelle von (10e) gleich

$$U = (\nu_1 + \nu_2 + \dots + \nu_6) \cdot h/2. \tag{11e}$$

Wenn wir berücksichtigen, dass $\nu_{20} > \nu_{10}$ war, so ersehen wir aus Gl. (11d), dass die Verschiebung von ν_5 nach kleineren Frequenzen etwas grösser ist als die Verschiebung von ν_6 nach höheren Frequenzen, indem das zweite Glied rechts im Falle von ν_5 die Grösse ν_{10} , im Falle von ν_6 die Grösse ν_{20} im Nenner enthält. Man sieht, dass ähnliches für ν_1 und ν_2 bzw. für ν_3 und ν_4 zutrifft. Es heisst dies, dass infolge der Koppelung im Mittel eine Verschiebung der Frequenzen nach dem Langwelligen und damit eine Herabsetzung der Nullpunktenergie eintritt. Der Herabsetzung der Nullpunktenergie entspricht eine bei Berücksichtigung der Koppelung auftretende Anziehung. Diese Anziehungsenergie, d. h. die Energie, welche wir aufwenden müssen, um die zunächst in unendlichem Abstand voneinander befindlichen Oszillatoren auf einen Abstand d zu bringen, ist gleich der Differenz der Energien (11e) und (10e). Sie wird, unter Berücksichtigung von (11d), gleich

$$U_{12} = - \frac{3}{2} \frac{h}{d^6} \alpha_{10} \alpha_{20} \frac{\nu_{10} \nu_{20}}{\nu_{10} + \nu_{20}}. \tag{12}$$

Wenn sich in einem Abstände d vom Punkte 1 der Fig. 4 weitere Oszillatoren mit den Eigenfrequenzen $\nu_{21}, \nu_{22} \dots$ befinden, welche, je für sich genommen, in einem statischen elektrischen Felde eine [zu Gl. (10b) analoge] Polarisierbarkeit

$$\begin{aligned}
 \frac{e_{21}^2}{4 \pi^2 m_{21}} \frac{1}{\nu_{21}^2} &= \alpha_{21} = \frac{e_0^2}{4 \pi^2 m_0} f_{21} \frac{1}{\nu_{21}^2}; \\
 \frac{e_{22}^2}{4 \pi^2 m_{22}} \frac{1}{\nu_{22}^2} &= \alpha_{22} = \frac{e_0^2}{4 \pi^2 m_0} f_{22} \frac{1}{\nu_{22}^2} \quad \text{usw.}
 \end{aligned}
 \tag{13}$$

ergeben würden, wobei l_0 und m_0 die Ladung und Masse eines Elektrons, f_{21}, f_{22} usw. die Oszillatorenstärke des betreffenden Oszillators bedeutet, so addieren sich die aus der Wechselwirkung mit den im Punkte 1 der Fig. 4 befindlichen Wechselwirkungsenergien. Diese Summierung der Wechselwirkungsenergien tritt auch auf, wenn die Oszillatoren mit den Polarisierbarkeiten $\alpha_{20}, \alpha_{21} \dots$ nicht nur im gleichen Abstände d vom Oszillator 1 der Fig. 4 entfernt sind, sondern auch dann, wenn sie alle im Punkte 2 der Fig. 4 lokalisiert sind, also z. B. von derselben im Punkte 2 vorhandenen Molekel herrühren. Eine analoge Summierung tritt ein, wenn der in Punkt 1 von Fig. 4 vorhandene erste Oszillator ausser der Frequenz ν_{10} , welche zur Polarisierbarkeit α_{10} [Gl. (10b)] führt, weitere Absorptionsbanden mit den Frequenzen $\nu_{11}, \nu_{12} \dots$ besitzt, welche, je für sich genommen, im statischen Felde Polarisierbarkeiten $\alpha_{11}, \alpha_{12} \dots$, die analog zu (13) zu definieren wären, ergeben würden. Für die gesamte, auf Grund sämtlicher Absorptionsbanden von Teilchen 1 und 2 auftretende, von der Dispersionswechselwirkung herrührende Anziehungsenergie erhält man daher im allgemeinen Falle an Stelle von (12) den von *F. London*¹²⁾ angegebenen Ausdruck

$$U_{12} = - \frac{3}{2} \frac{h}{d^6} \sum_{i,k} \alpha_{i1} \alpha_{2k} \frac{\nu_{i1} \nu_{2k}}{\nu_{i1} + \nu_{2k}}. \tag{14}$$

Es ist schon von *F. London* und später von andern Autoren darauf hingewiesen worden, dass die von den sichtbaren und den ultravioletten Absorptionsbanden herrührenden Beiträge zur Wechselwirkungsenergie infolge der ihnen zukommenden α_1 und ν_1 -Werte weitaus überwiegen, so dass es für die meisten praktischen Zwecke, z. B. für die Ermittlung der Verdampfungswärme eines reinen Stoffes, genügt, nur diese α_1 und ν_1 -Werte zu berücksichtigen. D. h. es genügt, unter Rückkehr zur einfachen Beziehung (12), für die erste Molekel als Effektivwert für α_{10} die Summe der von den optischen Absorptionsbanden herrührenden Polarisierbarkeiten, und für ν_{10} einen geeigneten Mittelwert, wie z. B. den Wert ν_g der Seriegrenze der optischen Absorptionsbanden, einzusetzen. Mit diesen Vereinfachungen geht der Ausdruck (12) für die Dispersionswechselwirkungsenergie zwischen zwei gleichartigen unpolaren Molekeln, deren Mittelpunkte um einen Abstand d auseinanderliegen, in die häufig benützte Beziehung über:

$$U_{11,UV} = - \frac{3h}{4} \frac{\alpha_{10}^2}{d^6} \nu_{10}, \quad (15)$$

(Näherung bei alleiniger Berücksichtigung der Wechselwirkung der UV.-Absorptionsbanden), wobei noch $h\nu_{10}$ praktisch genommen gleich der Ionisierungsenergie der Molekel ist.

Da die ultravioletten Frequenzen und Intensitäten der Absorptionsbanden isotoper Molekeln sehr nahe übereinstimmen, ergibt sich, wie schon in der Einleitung bemerkt, als Beitrag der UV.-Absorption praktisch genommen kein Isotopeneffekt für die *Van der Waals'sche* Wechselwirkung der Molekeln. Ein Effekt tritt aber auf, wenn wir das Auftreten der Infrarot-Terme in (14) berücksichtigen.

Wir wollen also annehmen, dass die im Punkte 1 von Fig. 4 befindliche Molekel ausser einer UV.-Absorption, deren Schwerpunkt bei ν_{10} liegt und welche für sich genommen eine Polarisierbarkeit α_{10} (Elektronenbeitrag zur statischen Polarisierbarkeit der Substanz) liefert, eine im Infraroten liegende Absorptionsbande mit der Frequenz ν_{IR} besitzt, welche, wiederum für sich genommen, eine Polarisierbarkeit α_{IR} (Beitrag der Molekular-Polarisation zur statischen Polarisierbarkeit der Substanz) liefern würde. Was die im Punkte 2 von Fig. 4 befindliche zweite Molekel betrifft, berücksichtigen wir zunächst nur den Beitrag der UV.-Absorptionsbande, deren Schwerpunkt ebenfalls bei ν_{10} liegen soll und deren Beitrag zur Polarisierbarkeit ebenfalls gleich α_{10} sei.

Im Falle von CCl_4 ist α_{10} ungefähr gleich 10^{-23} ; ν_{10} kann etwa gleich $2,7 \cdot 10^{15}$ geschätzt werden, während $\alpha_{IR} = 10^{-24}$ und $\nu_{IR} = 2,32 \cdot 10^{13}$ (776 cm^{-1}) ist. Da nach (13) $f_{10} \simeq (4\pi^2 m_0/e_0^2) \alpha_{10} \cdot \nu_{10}^2$ gesetzt werden kann, würde sich für die bei $\lambda = 1100 \text{ \AA}$ ange-setzte UV.-Absorption eine Oszillatorenstärke $f_{10} = 11,5$ und für die IR.-Absorption $f_{IR} = 8,4 \cdot 10^{-5}$ ergeben. Beide f -Werte, insbesondere auch der für die Infrarot-Absorption, sind plausibel, indem der f -Wert eines Oszillators, welcher eine elektrische Elementarladung e_0 trägt und dabei die Masse m_C eines C-Atoms besitzt, gleich wäre $f = (e_0^2/m_C) \cdot (m_0/e_0^2) = m_0/m_C = (0,9 \cdot 10^{-27}/12) 6,06 \cdot 10^{23} = 4,6 \cdot 10^{-5}$.

Der Ausdruck für die Dispersionswechselwirkung besteht auf Grund der gemachten Annahmen und gemäss (14) aus 2 Summanden. Es wird nämlich

$$U = - \frac{3}{2} \frac{h}{d^6} \frac{\alpha_{10}^2}{2} \nu_{10} - \frac{3}{2} \frac{h}{d^6} \alpha_{IR} \alpha_{10} \frac{\nu_{IR} \nu_{10}}{\nu_{IR} + \nu_{10}}. \quad (16)$$

Der erste Summand rechts ist mit (15) identisch, so dass wir auch schreiben können:

$$U = U_{11,UV} \left(1 + 2 \frac{\nu_{IR}}{\nu_{10}} \frac{\alpha_{IR}}{\alpha_{10}} \right). \quad (16a)$$

(Energie der Dispersionswechselwirkung für den Fall, dass das erste Teilchen eine UV.- und eine IR.-Absorption, das zweite eine mit dem ersten Teilchen identische UV.-Absorption, aber keine IR.-Absorption hat.)

Für den Fall von Tetrachlorkohlenstoff erhält man auf Grund der angegebenen Zahlen:

$$(\nu_{IR} \cdot \alpha_{IR}) / (\nu_{10} \cdot \alpha_{10}) = 2,32 \cdot 10^{13} \cdot 10^{-24} / 2,7 \cdot 10^{15} \cdot 10^{-23} = 8,6 \cdot 10^{-4}.$$

Es folgt daraus, dass die bei Mitberücksichtigung des Infrarotgliedes zu erwartende Wechselwirkungsenergie tatsächlich von dem bei alleiniger Berücksichtigung der Elektronenpolarisierbarkeit zu erwartenden Betrage wenig verschieden ist.

Wenn wir auch der in Punkt 2 von Fig. 4 befindlichen Molekel ausser der UV.-Absorption eine IR.-Absorption von derselben Frequenz und Intensität zuordnen, wie wir es für das in Punkt 1 befindliche Teilchen getan haben, so erhalten wir anstatt (16a) in erster Näherung

$$U_{11} = - \frac{3h}{4} \frac{\alpha_{10}^2 \nu_{10}}{d^6} \left(1 + 4 \frac{\nu_{IR} \alpha_{IR}}{\nu_{10} \alpha_{10}} \right). \quad (16b)$$

(Energie der Dispersionswechselwirkung für den Fall, dass beide in Wechselwirkung stehenden Teilchen neben der UV.- eine je identische IR.-Absorption besitzen.)

Wenn wir unter ν_{IR} und α_{IR} die Frequenz der IR.-Absorption und die von dieser Absorption herrührende Polarisierbarkeit der leichten Molekelspezies, beispielsweise von CCl_4 , verstehen, so gibt (16b) die Energie an, welche wir aufwenden müssen, um die Schwerpunkte von 2 Molekeln der leichten Spezies von CCl_4 aus dem Unendlichen auf den Abstand d zu bringen. Bezeichnet sodann ν_{sR} und α_{sR} die Frequenz der IR.-Absorptionen und die von dieser herrührende Polarisierbarkeit der schweren Molekelspezies, so beachten wir, dass wegen (10b)

$$\alpha_{sR} = \alpha_{1R} \quad (17)$$

ist. Wir beachten weiter, dass der Schwerpunkt der Frequenz der UV.-Absorption ν_{10} und die dieser Absorption entsprechende Elektronen-Polarisierbarkeit α_{10} für die schwere und für die leichte Molekelspezies mit sehr grosser Näherung übereinstimmen. Bezeichnen wir mit U_{ss} den von der Dispersionswechselwirkung herrührenden Anteil der Energie, welche wir aufwenden müssen, um die Schwerpunkte von 2 Molekeln der schweren Spezies von CCl_4 aus dem Unendlichen auf den Abstand d zu bringen, so wird daher analog zu (16b) und (16b')

$$U_{ss} = - \frac{3h}{4} \frac{\alpha_{10}^2 \nu_{10}}{d^6} \left[1 + 4 \frac{\nu_{sR} \alpha_{1R}}{\nu_{10} \alpha_{10}} \right]. \quad (17a)$$

(Beitrag der Dispersionswechselwirkung; schwere Molekelspezies.)

4. Auswirkung des Unterschiedes der Dispersionswechselwirkungsenergie auf Lage und Tiefe der Potentialminima.

Der Vergleich von (16b) mit (17a) zeigt sofort, dass die Energie der *Van der Waals'schen* Anziehungsenergie wegen $\nu_{sR} < \nu_{1R}$ [siehe Gl. (10a)] von zwei Molekeln der schweren Spezies bei gleichem Abstand d der Molekelschwerpunkte kleiner als für zwei Molekeln der leichten Spezies ist. Die kleinere Anziehungsenergie (und damit die kleinere Anziehungskraft) zwischen den Molekeln der schweren Spezies hat ihrerseits zur Folge, dass der Gleichgewichtsabstand d_0 , in welchem die Anziehungskraft durch die bei starker Annäherung der Molekelschwerpunkte auftretende Abstossung kompensiert wird, im Falle der schweren Molekelspezies etwas grösser wird als im Falle der leichten Molekelspezies. Dies heisst, dass das Minimum der ausgezogenen Kurve in Fig. 2 und 3 nicht nur etwas weniger tief ist, sondern dass es auch bei etwas grösseren Werten von d liegt als das Minimum der gestrichelten Kurve von Fig. 2 und 3. Dieser Unterschied ist in den schematischen Fig. 2 und 3 bereits zum Ausdruck gebracht.

Für die quantitative Abschätzung der Ausweitung ist zu berücksichtigen, dass das Abstossungspotential als eine von der Elektronenverteilung der Molekeln herrührende Grösse für die leichten und für die schweren Molekelspezies identisch und proportional d^{-12} ist.

Die Berücksichtigung dieses mit d^{-12} laufenden Abstossungspotentials einerseits und des etwas verschiedenen Gleichgewichtsabstandes zwischen schweren Molekeln und leichten Molekeln andererseits führt zu folgendem Ausdruck für den relativen Unterschied der Dispersionswechselwirkungsenergien E_{11} und E_{ss} (für die jeweiligen Gleichgewichtsabstände):

$$(E_{11} - E_{ss})/E_{ss} = 8 (\nu_{1R} - \nu_{sR}) \cdot \alpha_{1R}/\nu_{10}\alpha_{10}. \quad (18)$$

Ohne Berücksichtigung von Abstossungspotential und Unterschied der Gleichgewichtslage ergäbe sich aus (16b) und (17a) mit $E_{11} = U_{11}$ bzw. $E_{ss} = U_{ss}$:

$$(E_{11} - E_{ss})/E_{ss} = 4 (\nu_{1R} - \nu_{sR}) \cdot \alpha_{1R}/\nu_{10}\alpha_{10}. \quad (18a)$$

also die Hälfte des Wertes von (18).

5. Auswirkung auf den Unterschied der Verdampfungswärmen und der Dampfdrucke.

Aus Fig. 2 und Gl. (18) ist sofort ersichtlich, dass

$$(E_{11} - E_{ss})/E_{ss} = (A_{01}' - A_{0s}')/A_{0s}' = 8 (\nu_{1R} - \nu_{sR}) \cdot \alpha_{1R}/\nu_{10}\alpha_{10}. \quad (19)$$

ist. Die Differenz der von den Minima der Potentialkurven aus gerechneten Verdampfungswärmen A_0' wird damit:

$$A_{01}' - A_{0s}' = 8 A_{0s}' (\nu_{1R} - \nu_{sR}) \cdot \alpha_{1R}/\nu_{10}\alpha_{10}. \quad (20)$$

Um die Differenz der wirklichen Verdampfungswärmen bei endlicher Versuchstemperatur, also die Grösse $A_1 - A_s$ zu erhalten, müssen wir ausser der Verschiedenheit der Potentialminima noch die Nullpunktenergien der isotopen Molekeln im Feld der *Van der Waals'schen*

Kräfte sowie die Unterschiede der Energieinhalte von Dampf und Flüssigkeit berücksichtigen. Allgemein ist [vgl. (6)]:

$$A = A_0' - \frac{3}{2} N_L h \nu_m + \int_0^T (C_{pD} - C_{pfl}) dT \quad (21)$$

und damit

$$A_1 - A_s = A_{01}' - A_{0s}' - \frac{3}{2} N_L h (\nu_{m1} - \nu_{ms}) + \int_0^T (C_{pD,1} - C_{pD,s} - C_{pfl,1} + C_{pfl,s}) dT. \quad (22)$$

Wie bereits im Anschluss an (9) bzw. (9a) in Abschnitt 1 festgestellt wurde, kompensieren sich die zu $A_{01}' - A_{0s}'$ in Gl. (22) hinzutretenden Glieder praktisch vollständig bei Temperaturen, die wesentlich über der Debye-Temperatur Θ des „Flüssigkeitsgitters“ ($\Theta = h\nu_m/k$) liegen. Dasselbe gilt für die zu $(A_{01}' - A_{0s}')/RT$ in (7) hinzutretenden Glieder. Für das Beispiel des CCl_4 ($\Theta \simeq 80^\circ \text{K}$) hat dies zur Folge, dass in dem für einen Vergleich mit der Erfahrung in Frage kommenden Temperaturbereich von $30 - 80^\circ \text{C}$ mit guter Näherung gilt:

$$\ln p_1/p_s \simeq -(A_{01}' - A_{0s}')/RT. \quad (23a)$$

Bei der Stofftrennung durch Destillation ist

$$\ln p_1/p_s = \delta \quad (23b)$$

der für die Trennung massgebende Trennparameter, mit dessen Hilfe man die zur Erzielung einer gewünschten Anreicherung erforderliche Trennstufenzahl berechnen kann. Für das Beispiel von CCl_4 sind in (20) und (23) folgende Stoffdaten einzusetzen:

$$\begin{array}{ll} A_0' = 6700 \text{ cal/Mol} & \nu_{10} \simeq 2 \cdot 7 \cdot 10^{15} \\ \alpha_{10} = 1,0 \cdot 10^{-23} \text{ cm}^3 & \nu_{1R} - \nu_{sR} = 8 \cdot 5 \cdot 10^{11} \quad 14) \\ \alpha_{1R} = 1,0 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^3 & T = 308^\circ \text{K} \end{array}$$

Durch Einsetzen der Daten in (20) erhält man zunächst

$$A_{01}' - A_{0s}' = 8 \cdot 6700 \cdot 0,1 \cdot 8,5 \cdot 10^{11} / 2,7 \cdot 10^{15} = 1,7 \text{ cal/Mol} \quad (23c)$$

und damit gemäss (23a)

$$\ln p_1/p_s = \delta = -1,7/2 \cdot 308 = -2,8 \cdot 10^{-3}, \quad (23d)$$

während experimentell

$$\delta = -2,03 \cdot 10^{-3} \quad (23e)$$

beobachtet wurde.

Die in diesem Vergleich zutage tretende Übereinstimmung zeigt, dass der Infraroteffekt tatsächlich eine Grösse besitzt, welche zur Erklärung von Vorzeichen und Betrag des bei der Destillation von CCl_4 gefundenen Dampfdruckunterschiedes der Verbindungen mit schwerem und leichtem Kohlenstoff ausreicht.

In qualitativer Übereinstimmung mit dem Experiment liefert ferner der Infraroteffekt einen verschwindend kleinen δ -Wert (ca. 60mal kleiner) für den isotopen Ersatz eines Cl-Atomes.

¹⁴⁾ Das IR.-Spektrum von CCl_4 liefert eine sehr starke isotrope Normalschwingung $\tilde{\nu} = 776 \text{ cm}^{-1}$ ($\nu_{1R} = 2 \cdot 3 \cdot 10^{13} \text{ sec}^{-1}$), bei welcher das zentrale C-Atom im Gitter der 4 Cl-Atome schwingt. Für den isotopen Ersatz des ^{12}C durch ^{13}C ergibt sich $\nu_{1R} - \nu_{sR} = 8,5 \cdot 10^{11} \text{ sec}^{-1}$, während für den Ersatz von ^{35}Cl durch ^{37}Cl eine 60mal kleinere Frequenzdifferenz resultiert.

Wenn wir berücksichtigen, dass nach der Regel von *Trouton* A/T_s ungefähr gleich 21,5 ist, wenn T_s die absolute Siedetemperatur bei Atmosphärendruck ist, dass ferner

$$(\nu_{\text{IR}} - \nu_{\text{SR}})/\nu_{\text{IR}} \simeq (m_{\text{SR}} - m_{\text{IR}})/2 m_{\text{SR}}$$

ist, wenn m_{SR} und m_{IR} die für die Infrarotschwingung der schweren und der leichten Molekelspezies massgebenden reduzierten Massen sind, so können wir auf Grund von (19) und (23a) für den Beitrag δ_{IR} des Infraroteffektes zum Trennparameter δ (23b) allgemein als rohe Näherung schreiben:

$$\delta_{\text{IR}} = -43 \frac{\alpha_{\text{IR}}}{\alpha_{10}} \frac{\nu_{\text{IR}}}{\nu_{10}} \frac{m_{\text{SR}} - m_{\text{IR}}}{m_{\text{SR}}}. \quad (23f)$$

[Näherung für den Infrarotbeitrag zum Trennparameter δ bei Siededruck, die von Atmosphärendruck nicht allzuweit entfernt liegen; α_{IR} und α_{10} von der Infrarotschwingung und von den UV.-Absorptionsbanden herrührende statische Polarisierbarkeit. ν_{IR} , und ν_{10} Frequenz der Infrarotschwingung bzw. des Schwerpunktes der UV.-Absorption; die Beziehung ist als Näherung gültig, solange $T < h\nu_{\text{IR}}/k$ ist; siehe hierzu den nachfolgenden § 6.]

6. Über die Temperaturabhängigkeit der den relativen Dampfdruckunterschied von Isotopen beeinflussenden Effekte.

Wir haben bemerkt, dass bei Annahme identischer Potentialkurven die Verschiedenheit der Nullpunktenergien (Fig. 1) eine grössere Flüchtigkeit der leichten Molekelspezies ergibt, dass dieser Effekt bei tiefer Temperatur besonders gross ist, dass er aber mit steigender Temperatur kleiner wird. Er nimmt, wie wir bereits bemerkten, bei höherer Temperatur, und zwar oberhalb von $T = \Theta = h\nu_{\text{ml}}/k$ proportional mit $1/T^2$ ab (Kurve „n“ in Fig. 5a und 5b).

Demgegenüber bemerken wir, dass der auf dem Beitrag der Infrarotschwingungen beruhende Beitrag zur *Van der Waals'schen* Anziehung gegen eine Erhöhung der Temperatur weniger empfindlich ist. Er nimmt, solange $T < h\nu_{\text{IR}}/k$ ist, bei steigender Temperatur proportional mit $1/T$, also weniger rasch als der „normale“, von der Nullpunktenergie der Schwingungen der Gesamtmolekel im Flüssigkeitsgitter herrührende Effekt ab. Bei Temperaturen oberhalb $T = h\nu_{\text{IR}}/k$ sinkt allerdings auch der vom Infraroteffekt herrührende Beitrag zu $\ln p_i/p_s$ proportional mit $1/T^2$ ab, wie man sich auf Grund der in § 3 skizzierten Überlegungen klarmachen kann¹⁵⁾.

¹⁵⁾ Auch oberhalb der Temperatur $h\nu_{\text{IR}}/k$ bleibt zwar der in § 3 beschriebene Einfluss der Koppelung auf die Frequenz der im Innern der Molekel stattfindenden Infrarotschwingungen bestehen. Es bleibt also jene Frequenz die in den Gleichungen (11d) angegebene Funktion des Schwerpunktsabstandes d . Für Temperaturen oberhalb $h\nu_{\text{IR}}/k$ ist aber die mittlere Energie des Infrarotoszillators praktisch genommen gleich $3kT$, unabhängig davon, ob seine Frequenz durch die Koppelung geändert wird oder nicht. Oberhalb dieser Temperatur trägt somit der Infrarotresonator zur Energie der Dispersionswechselwirkung praktisch genommen nichts mehr bei, und damit verschwindet der Infrarotbeitrag zum Isotopieeffekt der *Van der Waals'schen* Anziehung.

Insbesondere dann, wenn die Masse des die Infrarotschwingung ausführenden Atoms (z. B. C oder H) klein gegenüber der Gesamtmasse der Molekel ist, wird die Infrarotfrequenz ν_{IR} viel grösser als die Frequenz ν_{m1} der Schwingung der Gesamtmolekel im Flüssigkeitsgitter sein. In diesem Falle wird ein weites Temperaturgebiet existieren, nämlich der Temperaturbereich $h\nu_{m1}/k < T < h\nu_{IR}/k$, in welchem der „normale“ Effekt proportional $1/T^2$, der Infraroteffekt proportional $1/T$ ist.

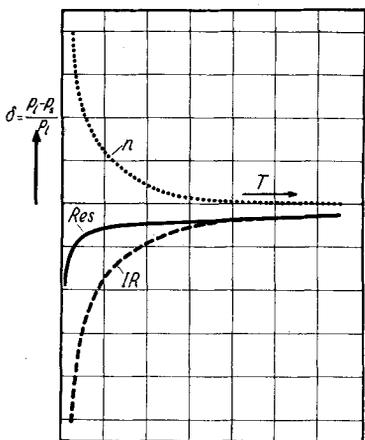


Fig. 5a.

Falls schon bei tiefer Temperatur der (immer negative) „IR“-Anteil quantitativ überwiegt, ist die resultierende relative Dampfdruckdifferenz (mit „Res“ bezeichnete Kurve) im ganzen Temperaturbereich negativ.

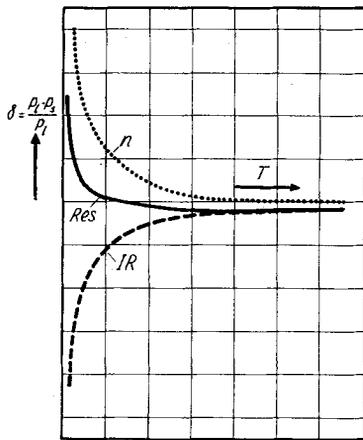


Fig. 5b.

Falls bei sehr tiefer Temperatur der „n“-Anteil überwiegt, so ist die resultierende relative Dampfdruckdifferenz (mit „Res“ bezeichnete Kurve) bei tiefer Temperatur positiv, bei hoher Temperatur dagegen [wegen des stärkeren Abklings der „n“-Kurve] negativ. [Änderung des Vorzeichens der relativen Flüchtigkeit in dem Sinne, dass bei höherer Temperatur die schwere Molekelspezies den höheren Dampfdruck besitzt.]

Fig. 5a und b.

Temperaturabhängigkeit der relativen Dampfdruckdifferenz $(p_1 - p_s)/p_1$ zwischen leichter und schwerer Molekelspezies infolge von Überlagerung eines mit „n“ bezeichneten „normalen“ und eines von der Dispersionswechselwirkung der Infrarotbanden herrührenden, mit „IR“ bezeichneten Anteiles. Schematisch. Bei tiefer Temperatur sind beide Anteile proportional $1/T$; bei höherer Temperatur nehmen der „normale“ Anteil wie $1/T^2$ und die IR.-Anteile wie $1/T$ ab.

Zusätzlich ist zu bemerken, dass sowohl der „normale“ als auch der Infraroteffekt bei steigender Temperatur eine zusätzliche, im Vorigen nicht berücksichtigte Abnahme infolge der bei steigender Temperatur erfolgenden Wärmeausdehnung erfahren. Da sich die Wärmeausdehnung auf beide Effekte in ähnlicher Weise im Sinne einer Erniedrigung des absoluten Betrages auswirkt, bleibt es bei der

grundsätzlichen Feststellung, dass sich bei relativ hoher Temperatur der Infraroteffekt, d. h. der Unterschied der Potentialkurven, stärker als der „normale“ Effekt der Nullpunktsenergie der Schwingung der Gesamtmolekel bemerkbar macht.

Es sind auf Grund dieser Feststellung Fälle vorauszusehen, bei welchen bei sehr tiefer Temperatur der „normale“ Effekt der Nullpunktsenergie im Betrage etwas grösser als der Infraroteffekt ist. Ein solcher Fall ist schematisch in Fig. 5 b wiedergegeben. In einem solchen Falle wird bei tiefer Temperatur der die Flüchtigkeit der leichten Molekelspezies begünstigende „normale“ Effekt der Nullpunktsenergie, bei höherer Temperatur der die Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies begünstigende Effekt der Verschiedenheit der Potentialkurven den Ausschlag geben. D. h. es wird in diesem Falle bei tiefer Temperatur die Molekelspezies mit dem niedrigen Molekulargewicht, bei hoher Temperatur die mit dem hohen Molekulargewicht die leichter flüchtige sein. Es kommt in diesem Falle zu einer Umkehr im Vorzeichen des Trennparameters bei steigender Temperatur. Im Falle des Verbindungspaares $^{12}\text{CCl}_4/^{13}\text{CCl}_4$ scheint die Verschiedenheit der Potentialkurven den „normalen“ Effekt auch bei tiefer Temperatur zu überwiegen (Fall gemäss Fig. 5 a). Es ist aber interessant, dass es eine erhebliche Zahl von andern Fällen, beispielsweise den Fall des Gemisches von H_2O und D_2O , gibt, bei welchen eine Umkehr des Vorzeichens des Trennparameters bei steigender Temperatur erfolgt, und zwar eine Umkehr des Vorzeichens im vorausgesagten Sinne, d. h. im Sinne einer grösseren Flüchtigkeit der leichten Molekelspezies bei tiefer, der schweren Molekelspezies bei hoher Temperatur.

Wir halten es aus solchen Gründen für wahrscheinlich, dass der Beitrag der Infrarotschwingungen zur Dispersionswechselwirkung bei vielen Verbindungen, insbesondere natürlich bei solchen, welche aktive Infrarotabsorptionsbanden, an denen isotope Atomarten beteiligt sind, besitzen, wesentlich zur unterschiedlichen Flüchtigkeit der isotopen Verbindungen beiträgt, und zwar stets in dem Sinne, dass die Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies erhöht wird, und in solcher Weise, dass dieser Effekt den „normalen“ Effekt ganz besonders bei mittleren und höheren Temperaturen übertrifft.

Zusammenfassung.

Die Untersuchung des Beitrages der im Infraroten liegenden innermolekularen Schwingungen zu den von der Dispersionswechselwirkung herrührenden *Van der Waals'schen* Anziehungskräften zeigt, dass diese Infrarotwechselwirkung stets eine grössere Flüchtigkeit der die schweren Isotopen enthaltenden Molekelspezies begünstigt. Der Effekt kommt dadurch zustande, dass der von den Infrarotabsorptionsbanden herrührende Anteil der Anziehungskräfte für die leichte Molekelspezies einen grösseren Betrag als für die

schwere Molekelspezies besitzt. Es ist als Folge dieses Effektes die Energie als Funktion des Abstandes zweier (oder mehrerer) Molekeln für die leichte und schwere Molekelspezies nicht dieselbe.

Für die in konkreten Fällen zu beobachtende relative Flüchtigkeit der leichten und schweren Molekelspezies sind neben der Dispersionswechselwirkung weitere Effekte, insbesondere die Nullpunktsenergie der Schwingung der Gesamtmolekel um eine Lage minimaler potentieller Energie in der Flüssigkeit oder im festen Stoff zu berücksichtigen. Die Nullpunktsenergie der Schwingung der Gesamtmolekel liefert in bekannter Weise stets eine Tendenz zu erhöhter Flüchtigkeit der leichten Molekelspezies. Der letztgenannte „normale“, die Flüchtigkeit der leichten Molekelspezies begünstigende Effekt nimmt bei steigender Temperatur rascher ab als der von der Dispersionswechselwirkung herrührende, die Flüchtigkeit der schweren Molekelspezies begünstigende Effekt. Bei steigender Temperatur kann infolgedessen ein in vielen Fällen tatsächlich beobachteter Vorzeichenwechsel in der relativen Flüchtigkeit eintreten, und zwar in dem Sinne, dass bei höherer Temperatur die schwere Molekelspezies die grössere Flüchtigkeit besitzt.

Im Falle von Tetrachlorkohlenstoff wurde experimentell eine grössere Flüchtigkeit der das schwere Kohlenstoffisotop ^{13}C enthaltenden Molekel festgestellt. Das Vorzeichen und die ungefähre Grösse des Effektes sind in guter Übereinstimmung mit dem Zahlenwert, welcher sich aus der Lage und der Intensität der von der Schwingung des C-Atoms im CCl_4 herrührenden Infrarotabsorptionsbande mit Hilfe der Theorie der Dispersionswechselwirkung ergibt.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Basel.

Errata.

Helv. **40**, 745 (1957), Abhandlung Nr. 91 von *L. Kuss & P. Karrer*, Textzeile 15 von oben, lies: $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$, anstatt: LiAlH_4 . – Bei Formel XVI fehlen zwei Kohlenstoffdoppelbindungen im Pyridinring. – Bei Formel XV fehlt eine Kohlenstoffdoppelbindung im Pyridinring.

Helv. **40**, 859–860 (1957), Abhandlung Nr. 99 von *M. Häring & T. Wagner-Jauregg*: Die Seite 860 gehört auf Seite 859 zwischen Absatz 1 und 2 des Textes.
