

(Schichtengitter mit homöopolarer Bindung in den Schichten und überwiegend van der Waalsschen Bindungskräften zwischen den Schichten), das eine starke Polarisierbarkeit der Ionen aufweist, hat Moss¹³ eine erhebliche Zunahme von n im Bereich der Absorptionskante beobachtet.

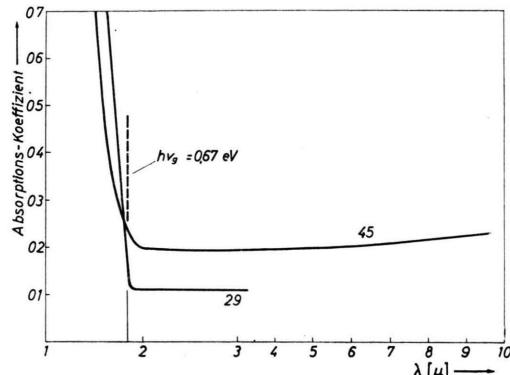


Abb. 23. Absorptionskoeffizient von β -Ag₂Te.

Den aus der transzendenten Gl. für T unter Zugrundelegung der interpolierten Werte für n berechneten Absorptionskoeffizienten zeigt die Abb. 23.

¹³ T. S. Moss, Photoconductivity, Butterworths Scientific Publications, London 1952.

Schicht Nr. 29 ist auf Quarz, Schicht Nr. 45 auf Steinsalz aufgedampft. Die für diese beiden Schichten berechneten Absorptionskoeffizienten zeigen eine deutliche Kante unterhalb 2μ . Da es keine Theorie der optischen Konstanten von Halbleitern gibt, nahmen wir die Kante dort an, wo die Transmission um etwa 25% (bezogen auf ihren Wert bei großen Wellenlängen) abgenommen hat. Danach beginnt die Grundgitterabsorption bei $1,85 \mu$, entsprechend einem $h\nu$ -Äquivalent von 0,67 eV. Dies ist der optisch gemessene Bandabstand von β -Ag₂Te bei Zimmertemperatur.

Für die Anregung zu diesen Untersuchungen, für die Möglichkeit ihrer Durchführung und für wertvolle Diskussionen danke ich Herrn Professor Dr. Justi, Herrn Professor Dr. Kohler danke ich für einige grundlegende Diskussionen. Herr Professor Dr. Krautz hat aus seinen eigenen Erfahrungen an Metall-Telluriden wesentliche Hinweise zur Struktur der untersuchten Legierungen gegeben. Herr Professor Dr. Inhoffen hat in dankenswerter Weise seinen registrierenden Ultrarot-Spektrographen zur Verfügung gestellt. Herrn Dr. Lautz gilt mein besonderer Dank, da er durch sein Interesse und zahlreiche Diskussionen mich stets unterstützt hat.

Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat durch die Bewilligung von Sachbeihilfen im Rahmen ihres Schwerpunktprogrammes Festkörper diese Experimente in dankenswerter Weise gefördert.

Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen

VON ERNST LIPPERT

Aus dem Laboratorium für Physikalische Chemie und Elektrochemie
der Technischen Hochschule Stuttgart

(Z. Naturforschg. 10a, 541—545 [1955]; eingegangen am 11. Mai 1955)

Es wird eine spektroskopische Methode angegeben, mit der das Dipolmoment des ersten angeregten Elektronenzustandes von fluoreszenzfähigen Molekülen in polaren Lösungsmitteln bestimmt werden kann. Einige Beispiele enthält Tab. 2. Der Anteil der polaren Resonanzstruktur am angeregten Zustand von 4-Dimethylamino-4'-Nitrostilben und 4'-Cyanostilben wird zu $\geq 50\%$ abgeschätzt.

Die Bestimmung des Dipolmomentes von Molekülen ermöglicht Aussagen über die Elektronenstruktur des Grundzustandes¹. Von ähnlichem Interesse sind Dipolmoment-Messungen an angeregten Molekülen. Mit den herkömmlichen Methoden lassen sich solche Messungen jedoch nicht ausführen, weil es wegen der kurzen Lebens-

dauer des angeregten Zustandes nicht möglich ist, hinreichend große und bekannte Konzentrationen angeregter Moleküle herzustellen und aufrechtzuhalten. Immerhin wären Dipolmoment-Messungen mit dielektrischen Methoden an angeregten Molekülen insofern denkbar, als die Relaxationszeiten in Flüssigkeiten normalerweise wesentlich kleiner sind als die mittlere Lebensdauer des angeregten Zustandes; die angeregten Moleküle können sich also in einem äußeren elektrischen Feld

¹ Vgl. z. B. F. Moll u. E. Lippert, Z. Elektrochem. 58, 853 [1954]; dort weitere Zitate.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

nach Maßgabe ihres Dipolmomentes und der Temperatur ausrichten, und die Orientierungspolarisation könnte gemessen werden.

In den Fällen, in denen die Substanz im angeregten Zustand ein sehr viel größeres Dipolmoment besitzt als im Grundzustand, kann man jedoch auch die Orientierung polarer Lösungsmittelmoleküle im Feld des stark polaren angeregten Moleküls messen. Diese Lösungsmittel-Orientierung ist der Messung zugänglich durch die Rotverschiebung der Fluoreszenz. Je größer die elektrostatische Wechselwirkungsenergie des angeregten Moleküls mit dem umgebenden Lösungsmittel infolge der Orientierungspolarisation ist, desto stärker ist auch die Erniedrigung des Energieniveaus des angeregten Zustandes. Während eines Elektronenüberganges bleibt der Orientierungszustand des Systems erhalten (Franck-Condon-Prinzip). Das Dipolmoment des angeregten Zustandes ist deshalb für die orientierungsbedingte Frequenzverschiebung des Fluoreszenzmaximums von ähnlicher Bedeutung wie das Dipolmoment des Grundzustandes für die Verschiebung des langwelligen Absorptionsmaximums.

Theorie

Zur exakten Berechnung des Dipolmomentes μ_e des angeregten Zustandes aus dem Dipolmoment des Grundzustandes μ_g und den Frequenzen v_A und v_F des langwelligen Absorptions- und des Fluoreszenzmaximums in Lösung bedarf es einer hinreichend strengen und allgemeingültigen Theorie, an der es unseres Wissens bis jetzt noch fehlt. Eine solche Theorie sollte das gelöste Molekül und das umgebende Lösungsmittel als ein einziges System behandeln und muß die verschiedenartigen Wechselwirkungen im Potential des quantenmechanischen Ansatzes berücksichtigen.

Ein erster Schritt in dieser Richtung wurde kürzlich von Ooshika mit einer Theorie über „die Absorptionsspektren von Farbstoffen in Lösung“ getan. Mit Hilfe einer Störungsrechnung 2. Ordnung werden die Energieänderungen der Elektronenzustände und die Frequenzdifferenz Δv_{A0} zwischen den (0—0)-Übergängen des freien und gelösten Moleküls für die langwellige Absorption berechnet². Außer den Dipolmomenten μ_e und μ_g gehen in die Rechnung folgende Größen ein: das Übergangsmoment μ_{ge} , der Halbmesser a und die Frequenz v_0 des (0—0)-Überganges des freien Mole-

küls³ sowie die Dielektrizitätskonstante D , der Brechungsexponent n , die Wellenlänge λ_s des langwelligsten intensiven Absorptionsmaximums des Lösungsmittels und die absolute Temperatur T .

Wenn man den zu Ooshikas Formel für Δv_{A0} analogen Ausdruck Δv_{F0} für die Fluoreszenzverschiebung ausrechnet und die Differenz bildet, so erhält man für polare Verbindungen in polaren Lösungsmitteln in erster Näherung

$$v_A - v_F = \frac{2}{\hbar c_0} \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1} \right) \frac{(\mu_e - \mu_g)^2}{a^3} + \text{const} + \text{kleinere Glieder.} \quad (1)$$

v_A und v_F sind die gemessenen Frequenzen der Bandenmaxima in den verschiedenen Lösungsmitteln, \hbar und c_0 bedeuten das Plancksche Wirkungsquantum bzw. die Vakuum-Lichtgeschwindigkeit. Die Konstante const ist vom Lösungsmittel unabhängig, während die kleineren Glieder von D , n_D und λ_s abhängen. Trägt man $v_A - v_F$ gegen den Ausdruck Δf in der großen Klammer auf,

$$\Delta f = \left(\frac{D-1}{2D+1} - \frac{n_D^2-1}{2n_D^2+1} \right), \quad (2)$$

so muß sich eine Gerade mit der Neigung

$$m = 2 (\mu_e - \mu_g)^2 / \hbar c_0 a^3 \quad (3)$$

ergeben, und man erhält (in Debye)

$$\mu_e = \mu_g \pm 0,010 \sqrt{ma^3}, \quad (4)$$

wenn man a in Å einsetzt und v in $\text{cm}^{-1} = \text{k}$ mißt. Δf ist bis auf den Faktor $2\mu/a^3$ der Anteil E der Orientierungspolarisation am Onsagerschen Reaktionsfeld⁴. Der ausgeschriebene Summand rechts in Gl. (1) ist die Summe der durch die Orientierungspolarisation bedingten Arbeiten A_{ge} und A_{eg} , die bei den mit dem Absorptions- und Emissionsprozeß verbundenen Momentänderungen geleistet, d. h. dem System zugeführt werden. Es ist nämlich

$$A_{ge} = - \int_{\mu_g}^{\mu_e} E_g \, d\mu = - \frac{2 \Delta f}{a^3} \mu_g (\mu_e - \mu_g),$$

$$A_{eg} = - \int_{\mu_e}^{\mu_g} E_e \, d\mu = + \frac{2 \Delta f}{a^3} \mu_e (\mu_e - \mu_g),$$

$$A_{ge} + A_{eg} = \frac{2 \Delta f}{a^3} (\mu_e - \mu_g)^2.$$

² Y. Ooshika, J. Phys. Soc., Japan **9**, 594 [1954].

³ Ooshika macht leider keinen Unterschied zwischen der Frequenz des Maximums der Absorptionsbande und des (0—0)-Überganges.

⁴ L. Onsager, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936].

Durch die Bildung der Differenz $\nu_A - \nu_F$ ist erreicht, daß die Summe aller weiteren Glieder, die von den Lösungsmittelkonstanten D , n , λ_s abhängen, unter den im folgenden genannten Voraussetzungen klein ist gegen den ersten Summanden rechts in Gl. (1). Das zeigt sowohl eine Abschätzung dieser kleinen Glieder, auf deren Wiedergabe hier verzichtet wird, als auch die nachstehende experimentelle Prüfung.

Die Näherung Gl. (1) ist am besten für stark polare Verbindungen in schwach polaren Lösungsmitteln erfüllt. In unpolaren Lösungsmitteln ist $D \approx n^2$, und die kleinen Glieder gewinnen an Gewicht, während in stark polaren Lösungsmitteln die Voraussetzungen der Theorie nur noch sehr unvollkommen erfüllt sind. Zu diesen Voraussetzungen gehört u. a., daß alle Moleküle kugelförmige Gestalt mit einem punktförmigen Dipol im Mittelpunkt besitzen, daß die Polarisierbarkeit der Lösungsmittelmoleküle isotrop ist und daß die Beschreibung der dielektrischen Polarisation in der Umgebung der gelösten Moleküle nach der Onsagerschen Theorie erfolgen kann⁵. Es soll weder Assoziation durch Nebenvalenzen noch Dissoziation noch Energie- oder Ladungsübergang stattfinden.

Ergebnisse und Diskussion

In früheren Arbeiten⁶ haben wir den Einfluß des Lösungsmittels auf die Frequenzen ν_A und ν_F des langwelligen Absorptions- bzw. des Fluoreszenzmaximums von einer größeren Anzahl von innermolekular-ionoiden aromatischen Verbindungen untersucht. Auf diese Messungen wird hier zurückgegriffen.

Unter den bisher von uns untersuchten Verbindungen sollten die folgenden drei die Forderung nach bevorzugt elektrostatischer Wechselwirkung mit dem Lösungsmittel besonders gut erfüllen: 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DNS, Abb. 1), 4-Dimethylamino-4'-cyanostilben (DCS, Abb. 2) und Dimethylnaphtheurhodin (d. i. 1,2-Benz-6-dimethylaminophenazin, DNR, Abb. 3). Sie haben ein großes Moment μ_g im Grundzustand (Tab. 2), mit Sicherheit ein noch wesentlich größeres Moment μ_e im angeregten Zustand und besitzen relativ geringe

Protonendonator- und -acceptor-Eigenschaften. Sie sind fluoreszenzfähig und fluoreszieren sowohl in indifferenten Lösungsmitteln (Cyclohexan) als auch in solchen mit hoher Dielektrizitätskonstante D (Acetonitril, Methanol usw.).

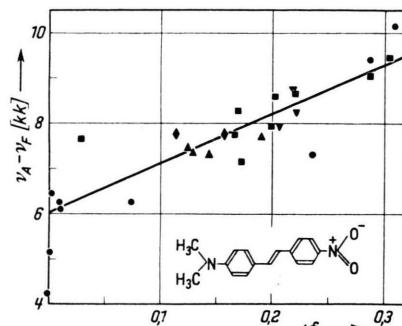


Abb. 1. Frequenzdifferenz zwischen dem langwelligen Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum für 4-Dimethylamino-4'-nitrostilben (DNS) als Funktion von Δf nach Gl. (2) in $2 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösungen.

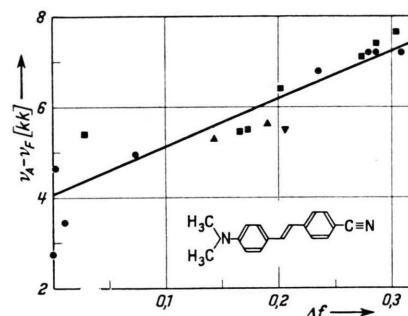


Abb. 2. Frequenzdifferenz zwischen dem langwelligen Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum für 4-Dimethylamino-4'-cyanostilben (DCS) als Funktion von Δf nach Gl. (2) in $2 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösungen.

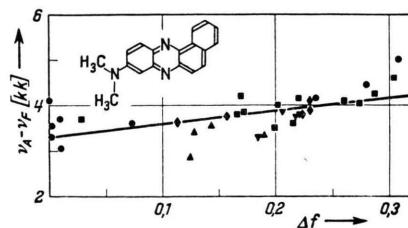


Abb. 3. Frequenzdifferenz zwischen dem langwelligen Absorptions- und dem Fluoreszenzmaximum für Dimethylnaphtheurhodin (DNR) als Funktion von Δf nach Gl. (2) in $2 \cdot 10^{-5}$ -m. Lösungen.

Theorie durch das Experiment und die Bestimmung weiterer Moleküldaten möglich sein.

⁵ E. Lippert, J. Phys. Radium **15**, 627 [1954]; E. Lippert u. F. Moll, Z. Elektrochem. **58**, 718 [1954].

⁶ Der Molekülstruktur wird also nicht Rechnung getragen, auch nicht in bezug auf die Molekülform und die Lage der Ladungsschwerpunkte. Die Theorie bedarf also vor allem in dieser Hinsicht einer Verbesserung. Dann wird auch eine ausführliche Prüfung der

Die Meßpunkte in den Abb. 1—3 legen in der Tat Geraden fest. Die Streuung der Meßpunkte für unpolare Lösungsmittel (vgl. Tab. 1 zu den Abb.) beruht auf der zunehmenden Bedeutung der kleinen Glieder in Gl. (1) bei abnehmendem D . Die große Abweichung der Meßpunkte für DNS und DCS in Dioxan von der Geraden hat ihre Ursache in der Konstitution des Dioxan-Moleküls. Die Momente der beiden stark polaren $O(CH_2)_2$ -Gruppen kompensieren sich gegenseitig im Molekül. In einem inhomogenen elektrischen Feld (z.B. im Feld des starken DNS^* -Dipols) geben sie jedoch Anlaß zu einer ausgeprägten Orientierungspolarisation, die der des Diäthyläthers offensichtlich ähnlich ist⁷. In Alkoholen sind die Voraussetzungen der Theorie wegen der Möglichkeit zur Wasserstoffbrückenbildung nur noch sehr unvollkommen erfüllt.

Bez. i. d. Abb.	Lösungsmittel	Δf ^{a)}	$\nu_A - \nu_F$ in $\text{kk} = 1000 \text{ cm}^{-1}$		
			DNS ^{b)}	DCS ^{c)}	DNR ^{b)}
●	Cyclohexan	— 0,001	4,25	2,75	4,1
●	Tetrachlorkohlenstoff	+ 0,010	6,1	3,45	3,05
●	Schwefelkohlenstoff	+ 0,001	5,15	—	3,3
●	Benzol	002	6,45	4,65	3,55
●	Toluol	009	6,25	—	3,7
●	Tetralin	073	6,25	4,9	3,6
▲	Trichloräthylen	124	7,45	—	2,85
▲	Chlorbenzol	143	7,3	5,3	3,55
▲	<i>o</i> -Dichlorbenzol	190	7,7	5,65	3,35
▲	Brombenzol	128	7,35	—	3,4
◆	Anisol	113	7,75	—	3,65
◆	Äthylbenzoat	157	7,75	—	3,75
◆	Acetophenon	223	—	—	3,8
◆	Benzylcyanid	23	—	—	4,1
◆	Pyridin	23	—	—	3,9
▼	Methylenchlorid	218	(8,75)	—	3,75
▼	Chloroform	185	—	—	3,3
▼	<i>n</i> -Butylchlorid	206	7,95	5,5	3,85
▼	Äthylbromid	221	8,25	—	3,8
■	Dioxan	028	7,65	5,4	3,7
■	Diäthyläther	166	7,75	5,45	3,8
■	Diäthylsulfid	173	7,15	5,5	3,85
■	Iso-Amylacetat	199	7,95	—	3,5
■	Äthylacetat	202	8,6	6,4	4,0
■	Methylacetat	220	8,65	—	4,15
■	Diäthylxalat	215	—	—	3,6
■	Acetanhydrid	26	—	—	4,1
■	Aceton	287	(9,05)	7,4	4,25
■	2-Butanon	273	—	7,1	4,05
■	Acetonitril	304	(9,45)	7,7	4,6
■	Piperidin	169	8,3	—	4,2
●	Methanol	308	(10,15)	7,2	5,0
●	Propanol	280	—	7,2	4,45
●	Iso-Propanol	286	(9,4)	7,2	4,25
●	Cyclohexanol	235	7,3	6,8	4,15

a) Aus den bei Lippert u. Möll⁶ zusammengestellten Literaturwerten berechnet. Dort ist zu korrigieren: Diäthyläther $D = 4,34$, Diäthylsulfid $D = 5,8$.

b) Eigene Messungen.

c) Entnommen aus F. Möll, Diplomarbeit Stuttgart 1954.

Tab. 1.

Bei den anderen Verbindungen, von denen wir den Einfluß des Lösungsmittels auf ν_A und ν_F bereits gemessen haben, tritt entweder eine systematische Abweichung der Meßpunkte von einer Geraden auf, oder es liegen zu wenig Meßpunkte vor.

Wenn man an Stelle der besten Geraden die beste Parabel durch die Meßpunkte in den Abb. 1—3 legt,

dann erhält man eine schwach konkav gekrümmte Kurve. Diese Krümmung ist aber im Vergleich zur Streuung der Meßpunkte und im Hinblick auf die Unvollkommenheiten der Theorie unwesentlich. Wenn man jedoch die Dimethylamino-Gruppe des DNS durch die Methoxy- oder die (nichtmethylierte) Amino-Gruppe ersetzt, nimmt die Krümmung erheblich zu. Das mag damit zusammenhängen, daß das Elektronendonator-Atom dieser Gruppen nicht mehr hinreichend sterisch abgeschirmt ist und hierdurch sowie über die H-Atome der Amino-Gruppe in erhöhtem Maße die Möglichkeit zu spezifischen Wechselwirkungen mit dem Lösungsmittel gegeben ist.

Wenn man den Stilben-Rest im DNS durch einen kleineren aromatischen Rumpf ersetzt (z.B. Diphenyl, Styrol oder Benzol), so fluoreszieren die entstehenden Verbindungen in dieser Reihenfolge bei immer höheren Frequenzen. Die Anregungsenergie reicht dann in weniger stark polaren Lösungsmitteln zur Spaltung der Bindung $R-NO_2$ aus⁸, und die Fluoreszenz wird durch diese konkurrierende Reaktion gelöscht. Lediglich in denjenigen Lösungsmitteln, in denen die Rotverschiebung der Fluoreszenz noch hinreichend stark ist, können diese Verbindungen noch fluoreszieren. Der Meßbereich wird daher durch die Spaltung eingengt und die Auswertung ungenau.

Substanz	m kk	a Å	$\Delta \mu$ D	μ_g D	μ_e D
DNS	11	8	24	7,6	32
DCS	10,5	8	23	6,1	29
DNR	3	7	10	2 e)	12

d) Möll u. Lippert¹, bzw. nach dem dort angegebenen Verfahren gemessen. e) Geschätzt.

Tab. 2.

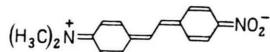
Tab. 2 enthält die aus den Abb. 1—3 entnommenen Neigungen m der Geraden und die nach Gl. (4) berechneten Momente des angeregten Zustandes. Als Radius a ist dabei der abgerundete Halbmesser der großen Molekülachse eingesetzt; längs dieser Achse ändert sich das Dipolmoment während des Überganges, und die momentbestimmenden Ladungen sind in der Nähe ihrer Endpunkte lokalisiert. Die Festlegung von a ist dennoch willkürlich. Mit $\Delta a = \pm 1 \text{ Å}$ sowie $\Delta m/m = \pm 15\%$ ergibt sich für $\Delta \mu$ ein Fehler von $\pm 6 \text{ D}$ (bei DNR $\pm 5 \text{ D}$) und für μ_e ein relativer Fehler von $\pm 20\%$ (bei DNR $\pm 40\%$). Da $\mu_e > \mu_g$, ist in Gl. (4) das positive Vorzeichen vor der Wurzel zu wählen (s. o.).

Das große Moment der angeregten Stilben-Derivate kann (im Gegensatz zu DNR) auf eine einzige

⁷ Aus diesem Grunde liefern auch DK-Messungen an verdünnten Lösungen in Dioxan als unpolarem Lösungsmittel keine befriedigenden μ_g -Werte.

⁸ E. Lippert, Z. phys. Chem., N. F. 2, 328 [1954].

polare Resonanzstruktur, nämlich die „zwitterionische“, zurückgeführt werden.



Wenn das Moment dieser Struktur gleich 62 D ist¹, dann beträgt ihr Anteil an der Elektronenstruktur des angeregten Zustandes etwa 50%. Infolge der Polarisation des Rumpfes zwischen den endständigen Ladungen ist das Moment der zwitterionischen Struktur vermutlich kleiner als 62 D und ihr prozentualer Anteil an der Elektronenstruktur daher eher größer als 50%. Unter den

verwendeten Näherungen lassen sich bis jetzt noch keine genaueren Angaben über diesen Anteil machen, und zwar weder für das freie noch für das gelöste Molekül. Die zur Deutung unserer früheren fluoreszenzspektroskopischen Messungen gemachte Annahme, daß die polare Struktur am angeregten Zustand von Molekülen vom Typ des DNS überwiegend beteiligt sei, ist jedoch hiermit bestätigt worden.

Herrn Prof. Dr. Th. Förster möchte ich auch an dieser Stelle für sein Interesse und für wertvolle Diskussionen herzlich danken.

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung XIV. Die Atom- und Elektronenwärme des Rhodiums und Iridiums zwischen 10° und 273°K

Von KLAUS CLUSIUS und CELSO GUTIERREZ LOSA

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforsch. **10a**, 545—551 [1955]; eingegangen am 1. Juni 1955)

An einem Rhodium- und einem Iridiumzylinder wird die Atomwärme konstanten Druckes C_p zwischen 10°K und 0°C gemessen. Die Normalentropien bei 25°C ergeben sich zu

$$S_{\text{Rh}} = 7,56 \text{ Clausius und } S_{\text{Ir}} = 8,50 \text{ Clausius.}$$

Unterhalb von 14°K läßt sich die Atomwärme als Summe der Gitterwärme C_g , die dem T^3 -Gesetz folgt, und der Elektronenwärme C_e , die linear mit T verläuft, darstellen:

$$\begin{aligned} \text{Rhodium: } C_p &= C_v = C_g + C_e = (T/450)^3 + 10,0 \cdot 10^{-4} T, \\ \text{Iridium: } C_p &= C_v = C_g + C_e = (T/430)^3 + 7,6 \cdot 10^{-4} T. \end{aligned}$$

Die Elektronenwärme zeigt also einen für die Metalle der Übergangselemente charakteristischen hohen Wert.

Deshalb läßt sich auch oberhalb von 20°K die Atomwärme nicht ohne weiteres als Funktion eines bestimmten Debyeschen Θ_D -Wertes darstellen. Zieht man von den auf C_v korrigierten C_p -Werten jedoch die Elektronenwärme ab, wobei für Iridium besser $C_e = 8,4 \cdot 10^{-4} T$ an Stelle des oben angegebenen Wertes gesetzt wird, so läßt sich von etwa 50°K ab die Atomwärme ($C_v - C_e$) mit den konstanten Θ_D -Werten 346° beim Rhodium und 289° beim Iridium darstellen.

Der Verlauf der Atomwärme des Rhodiums und Iridiums bei tiefen Temperaturen ist bisher unbekannt, wenn man von einer vereinzelten Bestimmung ihrer mittleren Atomwärme zwischen den Temperaturen des flüssigen Stickstoffs und flüssigen Wasserstoffs durch Dewar absieht, der sie zu 1,38 bzw. 1,92 cal/° fand¹. Beide Elemente gehören zu den Übergangsmetallen, bei denen man erwarten muß, daß sich die unvollständig besetzte d-Schale ihres N-Niveaus bzw. O-Niveaus in einer

abnorm großen Elektronenwärme des Metalls bemerkbar macht. Wir konnten daher hoffen, durch eine analoge Analyse den Anteil der Elektronen an der Atomwärme bis zur Zimmertemperatur hinauf nachzuweisen, wie sie früher bei den Ferromagnetica und dem Indium gelungen war². Dies ist tatsächlich möglich. Außerdem läßt sich der Parameter für die Elektronenwärme wegen seiner Größe und wegen des relativ hohen Θ -Werts dieser Elemente einigermaßen genau bei den Temperaturen

¹ J. Dewar, Proc. Roy. Soc. A **89**, 158 [1913]; s. a. Collected Papers, Cambridge University Press, 1927 II, S. 1112 und 1403.

² K. Clusius u. L. Schachinger, Z. Naturforschg. **2a**, 90 [1947] und Z. angew. Phys. **4**, 442 [1952].