

Wir möchten Herrn W. Seelmann-Eggebert für die Anregung zu dieser Arbeit und seine Mithilfe danken, wie auch den Herren Ing. E. Galloni und W. Scheuer und ihren Mitarbeitern für die Durchführung der Neutronenbestrahlungen mit dem Zyklotron und dem Kaskaden-generator.

Die Bestimmung der Halbwertszeit des Tc-105 wurde als Dissertation von J. Flegenheimer der „Facultad de Ciencias Exactas y Naturales der Universidad Nacional de Buenos Aires“ vorgelegt. Die vollständige Arbeit erscheint in den „Publicaciones de la Comisión Nacional de la Energía Atómica de la República Argentina, Serie Química“.

## Die Dichte von schwerem Wasser zwischen 95° C und 160° C

Von U. Grossmann-Doerth

Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 10a, 799–800 [1955]; eingeg. am 5. September 1955)

Während die Dichte von schwerem Wasser bis zum Siedepunkt von Chang und Tung<sup>1</sup> und von Schrader und Wirtz<sup>2</sup> mit einer Genauigkeit von einigen Einheiten der 5. Dezimale gemessen worden ist, liegen keine veröffentlichten Arbeiten vor, in denen die Dichte des flüssigen D<sub>2</sub>O oberhalb des Siedepunktes mit entsprechender Genauigkeit bestimmt wurde. Von Heiks und Mitarbeitern<sup>3</sup> ist die Dichte des Deuteriumoxyds zwischen 30° C und 250° C mit einem Quarzschwimmer, von Hardy und Mitarbeitern<sup>4</sup> zwischen 90° C und 125° C mit einem Dilatometer gemessen worden; beide Autorengruppen erreichten Genauigkeiten von einigen Einheiten der 3. Dezimale.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Dichteverhältnis von schwerem zu normalem Wasser derselben Temperatur mit Pyknometern zwischen 95° C und 160° C gemessen, bei einem Fehler von  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$ .

Die verwendeten (Überlauf-)Pyknometer aus Quarz oder Duranglas waren im wesentlichen die gleichen, die z.B. Wirtz bei der genauen Bestimmung der Dichte von D<sub>2</sub>O unterhalb des Siedepunktes benutzte und beschrieben hat<sup>5</sup>. Das mit der Flüssigkeitsprobe bei Zimmertemperatur ganz gefüllte Pyknometer wurde in ein Aluminiumdruckgefäß eingeschlossen und im Thermostaten auf die gewünschte Temperatur gebracht. Nach etwa 40 min ist der Temperaturausgleich zwischen der Thermostatenflüssigkeit (Paraffinöl) und dem Wasser im Pyknometer bis auf einige 0,001° C erreicht. Die Flüssigkeitsprobe im Pyknometer dehnt sich während der Erwärmung aus und tritt teilweise oben aus der engen Kapillaröffnung heraus. Der nach dem Temperaturausgleich auf dem Pyknometerschliff stehende Tropfen wurde von der das Pyknometer bei dieser Temperatur vollständig ausfüllenden Flüssigkeitsmenge durch einen Stift aus Gold oder Platin getrennt. Dieser von außerhalb bewegte Stift wird von oben in die durch einen 1 mm-Kugelschliff erweiterte Kapillarenöffnung eingepreßt und schließt diese wasser- und luftdicht ab. Dann wurde das Druckgefäß abgekühlt, geöffnet und das Pyknometer mit Inhalt gewogen. Dieses Verfahren wurde mit normalem Wasser ebenso wie mit den Proben

schweren Wassers bei genau denselben Temperaturen mit demselben Pyknometer durchgeführt. Division der so bestimmten Massen der das Pyknometervolumen bei der fraglichen Temperatur genau ausfüllenden Flüssigkeitsmengen lieferte  $S_T^T$ , das Verhältnis der Dichte der Schwerwasserprobe zu der von normalem Wasser derselben Temperatur. Ein Satz entsprechend eingestellter Beckmann-Thermometer gestattete zusammen mit dem (elektronisch regulierten) Thermostaten die Meßtemperaturen auf wenige 0,001° C genau zu reproduzieren. Dabei genügte es wegen der relativ geringen Abhängigkeit des Dichteverhältnisses von der Temperatur, die letztere absolut nur auf etwa 0,1° C genau zu kennen. Da das Druckgefäß mit dem Pyknometer bei Zimmertemperatur unter normalem Luftdruck verschlossen wurde, standen die Flüssigkeitsproben zusätzlich zu dem Sättigungsdampfdruck unter etwa 1,4 Atm. Luftdruck. Die Meßresultate wurden jedoch auf den jeweiligen Sättigungsdampfdruck korrigiert.

Die Bestimmung der Masse der das Pyknometervolumen ausfüllenden Wassermenge wurde zunächst mehrmals bei allen interessierenden Temperaturen (zwischen 95° C und 160° C in Abständen von je 5° C) mit normalem Wasser durchgeführt. An diese „Eichmessungen“ schlossen sich die Meßreihen mit den Schwerwasserproben an. Vier derartige Meßreihen mit Proben, deren Konzentrationen 96,80, 99,54, 99,55 und 99,87 Molprozent betragen, wurden durchgeführt und die Ergebnisse auf 100 Molprozent extrapoliert. Das angewandte Extrapolationsverfahren ist z.B. in der oben genannten Arbeit von Schrader und Wirtz<sup>2</sup> erklärt; es beruht darauf, daß die Größe  $p(T) = S_T^T / S_{30}^{30}$  (wobei  $S_T^T$  das Dichteverhältnis einer Probe bei der Temperatur  $T$ ,  $S_{30}^{30}$  dieselbe Größe bei 30° C genommen, bedeutet) bei den hier verlangten Genauigkeiten unabhängig von der Konzentration der Probe ist, solange 99,0 Molprozent nicht unterschritten werden. Eine demnach weiterhin notwendige, geringe Korrektur für die Ergebnisse der Meßreihe mit der Probe von 96,8 Molprozent wurde ausgerechnet und angebracht.

Die erforderliche Messung bei 30° C ist in demselben Pyknometer vor Beginn der eigentlichen Meßreihe vorgenommen worden.

Dem Verfahren muß der Dichtewert des reinen Deuteriumoxyds bei 30° C zugrundegelegt werden. Dieser Bezugswert,  $S_{30}^{30} = 1,10804$  (Dichteverhältnis von reinem Deuteriumoxyd zu normalem Wasser derselben Temperatur bei normaler Zusammensetzung der O-Isotopen), wurde der Arbeit von Isberg und Lundberg<sup>6</sup> entnommen.

<sup>1</sup> T. L. Chang u. L. H. Tung, Nature, Lond. 163, 737 [1949].

<sup>2</sup> R. Schrader u. K. Wirtz, Z. Naturforschg. 6a,

220 [1951].

<sup>3</sup> J. R. Heiks, M. K. Barnett, L. v. Jones u. E. Orban, J. Phys. Chem. 58, 488 [1954].

<sup>4</sup> R. C. Hardy u. R. L. Cottington, J. Res. Natl. Bur. Stand. 42, 573 [1949].

<sup>5</sup> K. Wirtz, Phys. Z. 43, 465 [1942].

<sup>6</sup> P. Isberg u. L. Lundberg, Z. Naturforschg. 9a, 472 [1954].



Aus den auf reines D<sub>2</sub>O extrapolierten Ergebnissen der vier Meßreihen wurden die Mittelwerte gebildet und diese schließlich noch graphisch interpoliert. Als Fehler der sich so ergebenden Werte wurde  $\pm 3 \cdot 10^{-5}$  angenommen, ein Wert, der aus dem Grad der Reproduzierbarkeit der Eichmessungen und den Abweichungen der Dichtewerte vom Mittelwert gefolgt worden ist.

Ein Vergleich der Resultate mit denen anderer Autoren ist, wie eingangs erwähnt, nur bei 95°C und 100°C möglich. Bei 100°C liegen die Werte von Ch a n g - T u n g um  $11 \cdot 10^{-5}$ , die von S c h r a d e r - W i r t z um  $8 \cdot 10^{-5}$  über den hier bestimmten (die Werte der genannten Autoren sind dabei auf den von I s b e r g und L u n d b e r g angegebenen Wert von  $S_{20}^{20}$  des reinen Deuteriumoxyds umgerechnet worden). Bei 95°C sind die entsprechenden Unterschiede  $+8 \cdot 10^{-5}$  und  $+5 \cdot 10^{-5}$ . Diese Diskrepanzen liegen am Rand des durch die angegebenen Fehlergrenzen erlaubten Bereiches (Ch a n g - T u n g und S c h r a d e r - W i r t z geben beide  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$  als Fehler an). Nach den vorliegenden Messungen zu schließen liegt das Maximum des Dichteverhältnisses etwa bei 100°C, während man aus den genannten Arbeiten jeweils auf ein Maximum bei etwa 110°C schließen könnte. Auf diese Diskrepanzen wird in anderem Zusammenhang eingegangen werden.

<sup>7</sup> F. G. K e y e s , Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **68**, 505 [1933]; L. B. S m i t h , F. G. K e y e s u. H. F. G e r r y , Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **69**, 137 [1934].

T° C	$S_T^T$	$\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ g cm <sup>-3</sup>	$\rho_{\text{D}_2\text{O}}$ g cm <sup>-3</sup>	Molvolumen cm <sup>3</sup>
95,0	1,10958	0,961975	1,06739	18,7691
100,0	958	58425	6345	18,8386
105,0	958	54761	5938	18,9110
110,0	956	50990	5518	18,9863
115,0	954	47104	5085	19,0645
120,0	950	43112	4639	19,1457
125,0	946	39012	4180	19,2301
130,0	941	34807	3708	19,3176
135,0	935	30495	3224	19,4062
140,0	928	26081	2728	19,5019
145,0	920	21560	2220	19,5988
150,0	912	16936	1699	19,6992
155,0	903	12206	1167	19,8028
160,0	894	07370	0622	19,9101

Tab. 1. Spalte 2 der Tabelle enthält das Dichteverhältnis  $S_T^T$  von reinem schwerem Wasser (normale Zusammensetzung der O-Isotopen) zu normalem Wasser derselben Temperatur, jeweils bei Sättigungsdampfdruck. In Spalte 3 sind die Werte der Dichte von normalem Wasser,  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ , aufgeführt, die den Veröffentlichungen von K e y e s und Mitarbeitern<sup>7</sup> entnommen wurden. Multiplikation von  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  mit  $S_T^T$  lieferte die in der vierten Spalte aufgeführten (absoluten) Dichtewerte  $\rho_{\text{D}_2\text{O}}$  des schweren Wassers in g · cm<sup>-3</sup>. Infolge der an dem Dichtewert des normalen Wassers haftenden Unsicherheit ist der Fehler von  $\rho_{\text{D}_2\text{O}}$  etwas größer als der von  $S_T^T$ , er dürfte jedoch  $\pm 1 \cdot 10^{-4}$  nicht überschreiten. Die letzte Spalte enthält das Molvolumen des schweren Wassers, das aus der Dichte unter Zugrundelegung des Wertes  $M=20,03391$  g/Mol (vgl. S c h r a d e r - W i r t z) für das Molekulargewicht von D<sub>2</sub>O berechnet worden ist.

## Fluoreszenz- und Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin<sup>1</sup>

Von H a n s C h r i s t o p h W o l f

Physikalisch-Chemisches Institut der Technischen Hochschule  
München

(Z. Naturforschg. **10 a**, 800—801 [1955]; eingeg. am 5. September 1955)

Übergang I			Fluoreszenz				
Absorption			Nr.	cm <sup>-1</sup>	Int.		
Nr.	cm <sup>-1</sup>	log ε	Zuordnung	Nr.	Zuordnung		
1	31 150	3,4	0,0	1	31 070	sst	0,0
2	31 740	3,0	0,0+590	2	30 510	st	0,0 — 560
3	32 140	3,05	0,0+990	3	30 290	Schu	0,0 — 780
4	32 560	3,25	0,0+1410	4	29 960	zst	0,0 — 1110
				5	29 690	Max	0,0 — 1380
				6	ca. 29 510	Schu	5 — 180
				7	29 170	zst	5 — 520
				8	ca. 28 950	Schu	5 — 740
				9	28 640	zst	5 — 1050
				10	28 350	st	5 — 1340
				11	ca. 27 910	schw	10 — 440
				12	ca. 27 650	schw	10 — 700
				13	27 320	schw	10 — 1030
				14	27 060	schw	10 — 1290

Übergang II  
0,0 bei 33 550 (?) mit  $\log \epsilon = 3,75$

Tab. 1. Spektren von 1,8-Dimethylnaphthalin in Äthanol, ca.  $5 \cdot 10^{-4}$  mol., glasartig erstarrt bei ca. 100°C. Bezeichnungen wie in der vorgehenden Arbeit<sup>1</sup>.

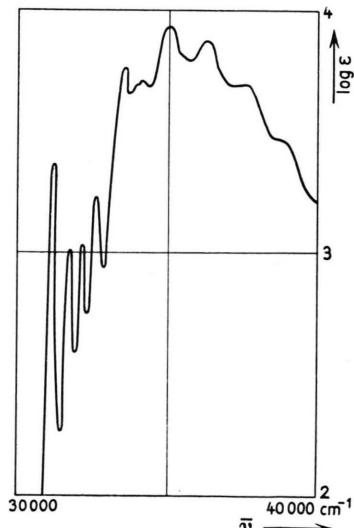


Abb. 1. Absorptionsspektrum von 1,8-Dimethylnaphthalin in Äthanol (96-proz.), glasartig erstarrt bei ca. 100°C.

Kürzlich (vergl.<sup>1</sup>) wurde hier über die Spektren fast aller Dimethylnaphthaline berichtet. Die Verschiebung der Elektronenübergänge in der Frequenzskala gegenüber den gleichen Übergängen des unsubstituierten Naphthalinmoleküls<sup>2</sup> konnte mit der Theorie der „Spektroskopischen Momente“ verstanden werden. Analoge Elektronenübergänge