

Über die Ortho- und Parazustände von Wasserstoff der Masse 2

Der Temperaturverlauf der Rotationswärme von H_2^2

Von

HANS MOTZ und FRANZ PATAT

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Mit 1 Textfigur)

(Vorgelegt in der Sitzung am 16. November 1933)

G. N. LEWIS und M. F. ASHLEY¹ schließen aus der Beobachtung des Intensitätswechsels in der α -Serie des Fulcherspektrums von H^2H^2 auf einen Wert von 1 für den Kernspin des schweren Wasserstoffatoms.

Setzen wir zwei solche Atome mit dem Kernspin $t = 1$ zu einem Molekül zusammen, so gehören zu den in den Kernen symmetrischen Spinfunktionen die Kernspinquantenzahlen $T = 2$ und 0, zu den in den Kernen antisymmetrischen die Quantenzahl 1. Da jede Spinfunktion $(2T + 1)$ fach entartet ist, lassen sich die symmetrischen Spinfunktionen auf $5 + 1 = 6$ fache, die antisymmetrischen auf dreifache Weise realisieren. Die gerade Protonenzahl läßt erwarten, daß die Kerne der Bosestatistik gehorchen, das heißt, daß im Gegensatz zu H_2^1 nur *symmetrische* Gesamteigenfunktionen auftreten. Diese Gesamteigenfunktionen werden sich daher aus symmetrischen Spin- und symmetrischen Rotationseigenfunktionen bzw. antisymmetrischen Spin- und antisymmetrischen Rotations-eigenfunktionen zusammensetzen.

Das H_2^2 -Molekül hat offenbar denselben $^1\Sigma$ -Zustand als Grundzustand wie das H_2^1 -Molekül. Für einen solchen Zustand² sind die den geraden Rotationsquantenzahlen entsprechenden spinfreien Eigenfunktionen symmetrisch, die den ungeraden entsprechenden antisymmetrisch. Wenn nun die Gesamteigenfunktionen symmetrisch sind, muß das Orthosystem mit seinen symmetrischen

¹ Physical. Review 43, 1933, S. 837.

² Siehe dazu E. WIGNER und E. E. WITMER, Ztschr. Physik 51, 1928, S. 859.

Spinfunktionen gerade, das Parasystem mit seinen antisymmetrischen ungerade Rotationsquantenzahlen haben. Daher müssen die geraden Rotationslinien im Spektrum intensiver erscheinen als die ungeraden, was tatsächlich von LEWIS und ASHLEY gefunden wurde. Der Wasserstoff der Masse 2 muß also bei Zimmertemperatur aus der Ortho- und der Paramodifikation im Verhältnis $6 : 3 = 2 : 1$ bestehen und wenn ein ebenso strenges Übergangsverbot zwischen den beiden Modifikationen gilt, wie beim gewöhnlichen Wasserstoff, eine analoge Anomalie des Abfalls der Rotationswärme zeigen. Tatsächlich ändert sich die Übergangswahrscheinlichkeit, die von E. WIGNER in einer Arbeit von K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK über Ortho-Parawasserstoff (H_2)³ abgeschätzt wurde, für den Fall des H_2 nur wenig. Im folgenden soll daher der Abfall der Rotationswärme und das Gleichgewicht der beiden Modifikationen bei verschiedenen Temperaturen berechnet werden, um so das Temperaturgebiet festzulegen, in dem die katalytische Umwandlung der Para- in die Orthomodifikation so weit erfolgt, daß sie meßbar wird.

Die spezifische Wärme für ein starres Hantelmolekül ergibt sich bei konstantem Volum zu

$$C_r = \frac{3}{2} R + R \frac{d}{dT} \left(T^2 \frac{d}{dT} \ln \Sigma (2K+1) e^{-\frac{h^2}{8\pi^2 I k T} K \cdot (K+1)} \right)$$

wobei T die absolute Temperatur, K die Rotationsquantenzahl, I das Trägheitsmoment, das im vorliegenden Fall als $2 \cdot 4 \cdot 67 \cdot 10^{-41} g \cdot cm^2$ (doppelt so groß, als das von H_2) angenommen wurde, R die Gaskonstante, k die BOLTZMANNSCHE und h die PLANCKSCHE Konstante bedeutet.

Durch einfache Rechnung findet man für die Rotationswärme des Orthowasserstoffes

$$\begin{aligned} \frac{C_r \text{ ortho}}{R} &= \frac{1}{T^2} \frac{3 \cdot 25 \cdot 10^5 \cdot e^{-\frac{255}{T}} + 6 \cdot 5 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{850}{T}} + 4 \cdot 15 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{1785}{T}}}{1 + 25 e^{-\frac{2 \cdot 255}{T}} + 81 \cdot e^{-\frac{2 \cdot 850}{T}} + \dots} \\ &+ \frac{1 \cdot 592 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{1105}{T}} + 1 \cdot 52 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{2040}{T}} + 9 \cdot 37 \cdot 10^9 \cdot e^{-\frac{2635}{T}} + \dots}{+ 10 e^{-\frac{255}{T}} + 18 e^{-\frac{850}{T}} + 90 e^{-\frac{1105}{T}} + \dots} \end{aligned}$$

³ Z. physikal. Chem. B 4, 1929, S. 113.

und für die Rotationswärme des Parawasserstoffes

$$\frac{C_r \text{ para}}{R} = \frac{1}{T^2} \frac{3 \cdot 8 \cdot 10^6 \cdot e^{-\frac{595}{T}} + 4 \cdot 69 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{1360}{T}} + 9 \cdot e^{-\frac{170}{T}} + 49 \cdot e^{-\frac{1020}{T}} + 2 \cdot 37 \cdot 10^8 \cdot e^{-\frac{2465}{T}} + 4 \cdot 5 \cdot 10^7 \cdot e^{-\frac{1785}{T}} + \dots}{+ 42 \cdot e^{-\frac{595}{T}} + 66 \cdot e^{-\frac{1360}{T}} + \dots}$$

Der Temperaturverlauf der Rotationswärme ergibt sich nach der Mischungsformel von D. M. DENNISON⁴ zu $C_r = \frac{2 C_r \text{ ortho} + C_r \text{ para}}{3}$.

In Fig. 1 und Tabelle 1 sind die Ergebnisse eingetragen.

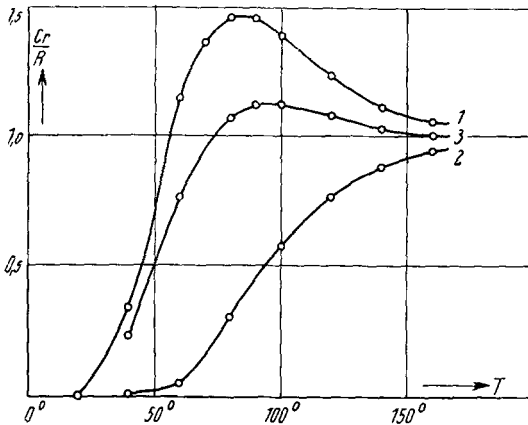


Fig. 1.

Die Rotationswärme des Wasserstoffes H₂².

Kurve 1 Ortho-Modifikation; Kurve 2 Para-Modifikation;
Kurve 3 2/3 Ortho + 1/3 Para-Modifikation.

Tabelle 1.

T	$\frac{C_r \text{ ortho}}{R}$	$\frac{C_r \text{ para}}{R}$	$\frac{1}{3} \frac{2 C_r \text{ ortho} + C_r \text{ para}}{R}$
20°	0·00239	1·15 10 ⁻⁷	0·00156
40°	0·3398	0·00640	0·224
60°	1·115	0·0400	0·760
70°	1·365	—	—
80°	1·456	0·317	1·076
90°	1·453	—	(1·12)
100°	1·390	0·57	1·12
120°	1·236	0·765	1·079
140°	1·11	0·882	1·034
160°	1·060	0·948	1·002

⁴ Proc. Royal Soc. London 115, 1927, S. 483.

Aus der Zustandsumme für Orthowasserstoff

$$Q_{\text{ortho}} = 1 \cdot e^{-\left(\frac{1}{2}\right)^2 \cdot \frac{\sigma}{T}} + 5 e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \frac{\sigma}{T}} + 9 e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 \cdot \frac{\sigma}{T}} + \dots$$

und für Parawasserstoff

$$Q_{\text{para}} = 3 \cdot e^{-\left(\frac{3}{2}\right)^2 \cdot \frac{\sigma}{T}} + 7 e^{-\left(\frac{5}{2}\right)^2 \cdot \frac{\sigma}{T}} + 11 \cdot e^{-\left(\frac{7}{2}\right)^2 \cdot \frac{\sigma}{T}} + \dots$$

wobei $\sigma = \frac{h^2}{8\pi^2 I \cdot k} = 42 \cdot 5$ ist, ergeben sich durch einfache Rechnung die in Tabelle 2 verzeichneten Gleichgewichtsverhältnisse.

Tabelle 2.

T	Orthowasserstoff in %	Parawasserstoff in %
10°	99·7	0·3
20°	97·9	2·1
40°	84·9	15·1
60°	74·7	25·3
90°	68·4	31·6
110°	67·2	32·8

Versuche, die unsere Berechnungen experimentell bestätigen sollen, sind im Gange. Allerdings steht uns zur Tiefkühlung nur flüssige Luft zur Verfügung. Bei der damit erreichbaren Temperatur wird das Gleichgewicht nur so wenig (siehe Tabelle 2) verschoben, daß der Nachweis mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode versagen kann.