

# Beitrag zur Bestimmung von Spin und Statistik des Deutons aus thermischen Daten

Von

FRANZ PATAT und HANS HOCH

Aus dem I. Chemischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Mit 2 Textfiguren)

(Vorgelegt in der Sitzung am 3. Mai 1934)

Die Physik der Kerne ist in den letzten Jahren immer mehr in den Vordergrund des wissenschaftlichen Interesses gerückt und steht augenblicklich mit der Entdeckung der künstlichen Radioaktivität im Brennpunkt desselben. Im gleichen Maße ist der Aufbau der Kerne durch die Entdeckung der neuen Massenteilchen, Neutron und Positron, zu denen sich das hypothetische Neutrino gesellt, problematischer geworden. Der Schlüssel zur Klärung liegt sicher in der genauen Kenntnis des Aufbauplanes der einfachen Kerne und daher bedeutet auch in dieser Beziehung das vor kurzem entdeckte Wasserstoffisotop der Masse  $2^1$  ein wertvolles Objekt der Forschung.

Im Prinzip sind zwei charakteristische Größen jedes Kerns experimentell bestimmbar: Spin und magnetisches Moment. Wenn es sich um einen Kern eines gleichatomigen Moleküls handelt, kommt als dritte charakteristische Größe die Symmetrie der Kerneigenfunktion, die Statistik des Kernes dazu. Die experimentellen Methoden liegen im allgemeinen, wenn wir von der direkten Bestimmung des magnetischen Moments nach der Molekularstrahlmethode absehen, auf optischem Gebiet. Die Analyse der Hyperfeinstruktur gibt das mechanische Kernmoment, den sogenannten Spin und angenähert auch das damit gekoppelte magnetische Moment. Die Statistik der Kerne zusammen mit ihrem Kernspin liefert die Analyse der betreffenden Bandenspektren.

Für das Deuteron aber ergeben sich noch zwei Bestimmungsmöglichkeiten von Spin und Statistik, die wohl dieselbe

---

<sup>1</sup> H. C. UREY, F. G. BRICKWEDDE a. O. M. MURPHY, Physical Rev. 39, 1932, S. 164.

Wurzel wie die bandenspektroskopische Methode besitzen, in experimenteller Hinsicht aber grundverschieden sind und daher eine schöne Ergänzung der optischen Methoden bedeuten. Es sind dies die Bestimmung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion  $H_2 + D_2 = 2 HD$  bei möglichst tiefer Temperatur<sup>2</sup> und die Bestimmung der Umwandlung von Para- in Ortho-Deuterium<sup>3</sup>. Beide Möglichkeiten sind durchgerechnet<sup>2,3</sup> und zum Großteil schon experimentell ausgewertet worden<sup>4</sup>.

Die folgenden Ausführungen sollen den Grad der Brauchbarkeit der beiden Methoden an Hand von Kurven näher diskutieren. Dabei haben wir für das Deuton unseren Berechnungen einen Spin von 1 und die Gültigkeit der Bose-Statistik zugrunde gelegt, da diese Befunde aus der Analyse der  $\alpha$ -Serie des Fulcherspektrums von  $D_2$  folgen<sup>5</sup> und wir bei unseren Betrachtungen vor allem die Bestätigung dieser Angaben im Auge haben<sup>6</sup>.

Ferner wollen wir voraussetzen, daß die Bestimmung der Umwandlung bzw. des Gleichgewichtes durch direkte oder indirekte (Wärmeleitfähigkeit) Messung der spezifischen Wärme des betrachteten Gasgemisches erfolgt und wollen daher immer untersuchen, wie sich die spezifische Wärme bzw. die Rotationswärme in den verschiedenen möglichen Fällen ändert.

Die Rotationswärme von  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $HD$  und den Ortho- und Paramodifikationen von  $H_2$  und  $D_2$ .

Solange die Schwingungsbewegung nicht angeregt ist, ist die Idealisierung einer zweiatomigen Molekel als starres Hantel einwandfrei. Wir erhalten so die Rotationswärme zu

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

wobei  $T$  die absolute Temperatur,  $l$  die Rotationsquantenzahl,  $I$  das Trägheitsmoment,  $R$  die Gaskonstante,  $k$  die BOLTZMANNSCHE Konstante und  $h$  die PLANCKSCHE Konstante bedeutet. Das Trägheits-

<sup>2</sup> H. C. UREY und D. RITTENBERG, J. chim. phys. 1, 1933, S. 137.

<sup>3</sup> HANS MOTZ und FRANZ PATAT, Monatsh. Chem. 64, 1934, S. 17, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (Ib) 142, 1933, S. 671; FRANZ PATAT, Verh. d. Deutsch. Phys. Ges., Wien, 6. II. 1934.

<sup>4</sup> A. u. L. FARKAS und P. HARTECK, Proc. Royal Soc. London, Serie A 144, 1934, S. 481. K. CLUSIUS und E. BARTHOLOMÉ erscheint Z. Elektrochem.

<sup>5</sup> G. N. LEWIS und M. F. ASHLEY, Physical. Rev. 43, 1933, 837.

<sup>6</sup> H. C. UREY und D. RITTENBERG, l. c. geben die Konstante des Gleichgewichts  $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$  auch für andere mögliche Fälle an.

moment von  $D_2$  und HD berechnet sich aus dem Moment von  $H_2$  von  $4.67 \cdot 10^{-41} g \cdot cm^2$  für  $D_2$  zu  $9.33 \cdot 10^{-41} g \cdot cm^2$  und für HD zu  $6.22_5 \cdot 10^{-41} g \cdot cm^2$ , wenn das Atomgewicht von  $D_2$   $m = 2.01363^7$  und der Abstand der Kerne in den 3 Molekeln gleich ist<sup>8</sup>. Das Gleichgewichtsverhältnis von Ortho- und Para-Deuterium ergibt sich als Verhältnis ihrer Zustandssummen.

$$\frac{D_2 \text{ ortho}}{D_2 \text{ para}} = \frac{Q \text{ ortho}}{Q \text{ para}}^9$$

Die Zustandssummen selbst sind gegeben durch

$$Q = \sum g \cdot (2l + 1) \cdot e^{-\frac{\sigma}{T}}$$

wobei  $\sigma = \frac{h^2 l(l+1)}{8\pi^2 I k}$  und  $g$  den vom Kernspin herrührenden Beitrag zum statistischen Gewicht bedeutet. Da der Grundzustand aller 3 Molekelarten ein  $1\Sigma_g^+$ -Zustand ist, beträgt  $g$  für die Molekel HD, die aus ungleichen Atomen besteht  $(2t_1 + 1)(2t_2 + 1)$ , wenn  $t_1$  den Kernspin des Protons und  $t_2$  den des Deutons bedeutet, für die Molekel  $H_2$  und  $D_2$  mit identischen Kernen, für  $D_2$  bei Gültigkeit der Bose-Statistik für den Kern  $(2t_2 + 1)(t_2 + 1)$  für gerade und  $(2t_2 + 1)t_2$  für ungerade Rotationszustände und für  $H_2$  bei Gültigkeit der Fermi-Statistik für den Kern  $(2t_1 + 1)(t_1 + 1)$  für ungerade und  $(2t_1 + 1)t_1$  für gerade Rotationszustände. Der Faktor  $g$  ist also für HD 6, für die Parazustände von  $H_2$  ( $l = 0, 2, 4, \dots$ ) 1 und die Orthozustände 3, für die Parazustände von  $D_2$  ( $l = 1, 3, 5, \dots$ ) 3 und die Orthozustände 6. Der Temperaturverlauf der Rotationswärme von  $H_2$  und  $D_2$  ergibt sich nach der Mischungsformel von DENNISON<sup>10</sup>.

$$C_r = \frac{\text{für } H_2}{4} \frac{3 C_r \text{ ortho} + C_r \text{ para}}{\quad} \quad \text{für } D_2 \quad C_r = \frac{2 C_r \text{ ortho} + C_r \text{ para}}{3}$$

Im Diagramm I ist der Abfall der Rotationswärme für HD,  $H_2$  und  $D_2$  und deren Ortho- und Paramodifikationen gezeichnet<sup>11</sup>.

<sup>7</sup> K. T. BAINBRIDGE, Physical. Rev. 44, 1933, S. 57.

<sup>8</sup> Siehe diesbezüglich die Bemerkung über die Nullpunktsenergie auf S. 5.

<sup>9</sup> Die numerischen Werte siehe bei H. MOTZ und F. PATAT l. c.

<sup>10</sup> Proc. Royal Soc. London 115, 1927, S. 483.

<sup>11</sup> Die Werte für  $H_2$  sind der Arbeit von H. BEUTLER, Ztschr. Physik 50, 1928, S. 594, die Werte für  $D_2$  der Arbeit von H. MOTZ und FRANZ PATAT l. c. entnommen. Der dort bei  $60^\circ$  für  $\frac{C_r \text{ para}}{R}$  angegebene Wert soll nicht 0.0400, sondern 0.0980 sein, und der Wert für  $\frac{1}{R} \frac{2 C_r \text{ ortho} + C_r \text{ para}}{3}$  wird somit 0.776.

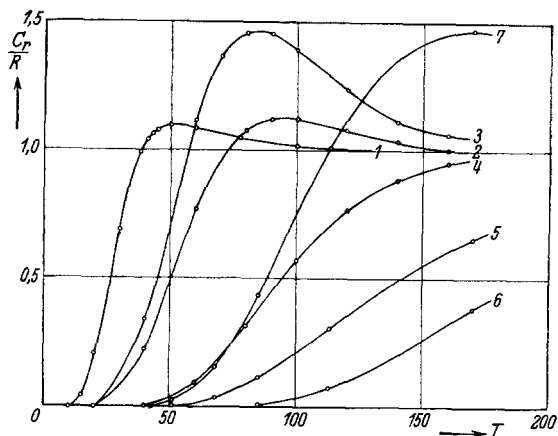


Fig. 1.

## Rotationswärme.

Kurve 1 von HD

Kurve 2 von D<sub>2</sub>Kurve 3 von Ortho-D<sub>2</sub>Kurve 4 von Para-D<sub>2</sub>Kurve 5 von H<sub>2</sub>Kurve 6 von Ortho-H<sub>2</sub>Kurve 7 von Para-H<sub>2</sub>

In Tabelle I sind die neu berechneten Werte des Temperaturverlaufs der Rotationswärme von HD eingetragen.

| $T$ | $\frac{C_r}{R}$ | $T$  | $\frac{C_r}{R}$ |
|-----|-----------------|------|-----------------|
| 15° | 0·0445          | 43°  | 1·063           |
| 20° | 0·206           | 45°  | 1·078           |
| 30° | 0·719           | 50°  | 1·097           |
| 38° | 0·985           | 60°  | 1·085           |
| 41° | 1·040           | 100° | 1·016           |

Das Gleichgewicht  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HD}$ .

Die Gleichgewichtskonstante  $K$  ist gegeben durch folgenden Ausdruck

$$- RT \ln K = \Delta E_0 - \frac{3}{2} RT \ln \frac{M_{\text{HD}}^2}{M_{\text{H}_2} \cdot M_{\text{D}_2}} - RT \ln \frac{Q_{\text{HD}}^2}{Q_{\text{H}_2} \cdot Q_{\text{D}_2}}$$

worin  $M$  die Massen und  $Q$  die Zustandssummen bedeuten.  $\Delta E_0$  ist die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien. Die Nullpunktsschwingungsenergien von D<sub>2</sub> und HD wurden aus den bekannten Molekülkonstanten von H<sub>2</sub> und der Masse von D<sub>2</sub><sup>12</sup> errechnet unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß der einfache Kraftansatz

<sup>12</sup> Siehe H. C. UREY und D. RITTENBERG l. c. Diese Forscher rechnen noch mit dem Atomgewicht für D<sub>2</sub> von 2·01353, so daß die von ihnen angegebenen Molekülkonstanten um ein Geringes zu groß sind.

$\nu = \text{const.} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$  ( $\kappa$ -Federkraft,  $\mu$  red. Masse) für alle diese Fälle gilt und  $\kappa$  denselben Wert hat<sup>13</sup>.

Die für unsere Betrachtungen wichtigen Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle II angegeben<sup>14</sup>.

Tabelle II.

| $T$   | $K$               | $T$    | $K$               |
|-------|-------------------|--------|-------------------|
| 20·4° | 0·151             | 60°    | 1·61 <sub>3</sub> |
| 42·5° | 1·05 <sub>7</sub> | 77·39° | 1·99 <sub>6</sub> |
| 50°   | 1·343             | 100°   | 2·265             |

### Die Auswertung experimenteller Daten.

Im Prinzip wird man experimentell so vorgehen, daß man die spezifische Wärme eines Gasgemisches von bekannter Zusammensetzung bei günstiger Temperatur vor und nach Einstellung des Gleichgewichtes bestimmt und die ermittelten Werte mit den theoretisch berechneten vergleicht, um so zu entscheiden, ob die den theoretischen Berechnungen zugrunde gelegten Annahmen über Spin und Statistik zu Recht bestehen oder nicht. Grundbedingung dafür ist die Einstellung der betrachteten Gleichgewichte.

Die Umwandlung von Para- in Ortho-Deuterium ist eindeutig festzustellen. Tritt überhaupt eine Änderung der spezifischen Wärme auf, so hat sich dieses Gleichgewicht eingestellt.

Zieht man hingegen das Gleichgewicht  $\text{H}_2 + \text{D}_2 \rightleftharpoons 2 \text{HD}$  zur Entscheidung heran, so kommen folgende Möglichkeiten in Betracht: Eine beobachtete Änderung der spezifischen Wärme kann in diesem Fall durch Einstellung des Ortho-Paragleichgewichtes allein, des HD-Gleichgewichtes allein, wie auch durch Einstellung beider verursacht sein. Nun handelt es sich aber um zwei wesensverschiedene Reaktionen, die zum Gleichgewicht zwischen  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  und zum Gleichgewicht zwischen Para- und Ortho-Deuterium führen. Im ersten Fall haben wir eine Reaktion vor uns, bei der Atombindungen gelöst werden und die daher zum Ablauf einer

<sup>13</sup> Nach vorläufigen Versuchen von G. H. DIEKE und R. W. BLUE, *Nature* 133, 1934, S. 612, scheint dies auch der Fall zu sein. Über den Unterschied, der bei AID auftritt und die Möglichkeit seiner Erklärung siehe W. HOLST und E. HULTHÉN, *Nature*, 133, 1934, S. 496 und S. 796.

<sup>14</sup> Für höhere Temperaturen siehe H. C. UREY und D. RITTENBERG l. c.

bestimmten Aktivierungsenergie bedarf<sup>15</sup>, so daß mit sinkender Temperatur die Reaktionsgeschwindigkeit und damit die Wahrscheinlichkeit, einen Katalysator zu finden, rasch abnimmt und bei den hier in Betracht kommenden tiefen Temperaturen fast ausgeschlossen erscheint. Bei Einstellung des Ortho-Paragleichgewichtes hingegen handelt es sich um ein Umklappen des Kernspins, das, wie Versuche an  $H_2$  gezeigt haben, auf verschiedene Art zu erreichen ist<sup>16</sup>, um eine Reaktion also, bei der sicher keine Atombindungen gelöst werden und die auch keine Temperaturabhängigkeit zeigt<sup>17</sup>.

Tatsächlich konnten A. und L. FARKAS und P. HARTECK<sup>18</sup> kürzlich zeigen, daß sich die Ortho-Paraumwandlung von  $D_2$  eben so wie die von  $H_2$  leicht und rasch an Kohle vollzieht, während dieselbe Kohle die Reaktion  $H_2 + D_2 \rightarrow HD$  nicht katalysiert.

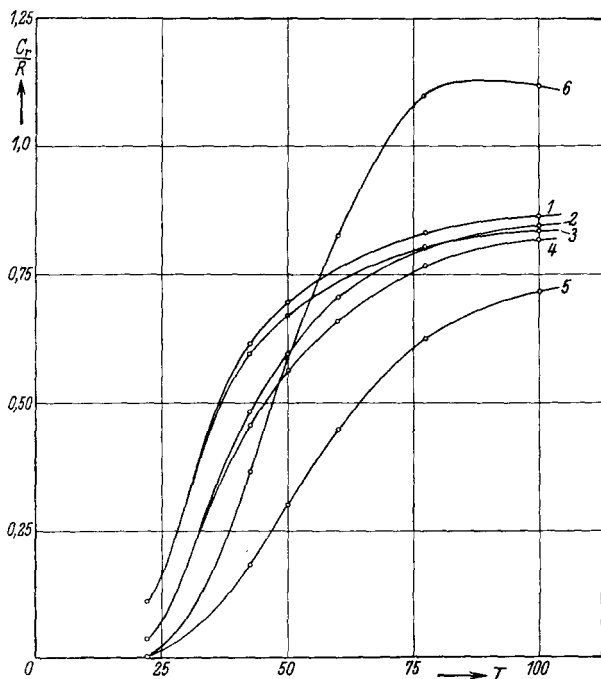


Fig. 2.

<sup>15</sup> Nach A. und L. FARKAS, Nature, 132, 1933, S. 894, beträgt die Aktivierungsenergie der homogenen Reaktion  $H_2 + D_2 = 2 HD$  mehr als 60 Kcal.

<sup>16</sup> Siehe darüber die Zusammenfassung von L. FARKAS, Ergeb. der exakten Naturwiss. XII, 1933, S. 163 ff.

<sup>17</sup> E. CREMER und M. POLANYI, Z. physikal. Chem. 21, 1933, S. 459.

<sup>18</sup> l. c.

$$\frac{C_r}{R} \text{ Werte für Diagramm II.}$$

| T      | Kurve 1            | Kurve 2             | Kurve 3            | Kurve 4             | Kurve 5             | Kurve 6             |
|--------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| 20·4°  | 0·112 <sub>5</sub> | 0·0389 <sub>8</sub> | 0·112              | 0·0382 <sub>2</sub> | 0·0028 <sub>7</sub> | 0·0057 <sub>4</sub> |
| 42·5°  | 0·61 <sub>5</sub>  | 0·48                | 0·59 <sub>8</sub>  | 0·46                | 0·184               | 0·365               |
| 50°    | 0·695 <sub>6</sub> | 0·594 <sub>3</sub>  | 0·668 <sub>8</sub> | 0·562 <sub>1</sub>  | 0·303 <sub>0</sub>  | 0·590 <sub>9</sub>  |
| 60°    |                    | 0·70 <sub>5</sub>   |                    | 0·66 <sub>0</sub>   | 0·44 <sub>8</sub>   | 0·826               |
| 77·39° | 0·832 <sub>3</sub> | 0·799 <sub>0</sub>  | 0·803 <sub>7</sub> | 0·765 <sub>7</sub>  | 0·624               | 1·098               |
| 100°   | 0·86 <sub>4</sub>  | 0·845               | 0·835              | 0·817 <sub>6</sub>  | 0·716               | 1·125 <sub>3</sub>  |

Wir sehen daraus, daß vorläufig für die experimentelle Bestätigung der Berechnungen nur die Para-Orthoumwandlung von  $D_2$  in Frage kommt. In welcher Weise die Anwesenheit von  $H_2$  und HD den Temperaturverlauf der Rotationswärme beeinflusst, sollen die Kurven der Fig. 2 demonstrieren. Wir denken uns das Gleichgewicht von gleichen Teilen  $H_2$  und  $D_2$  an heißem Nickeldraht eingestellt ( $T = 700^\circ$ ) und kühlen diese Mischung ab. Kurve 1 gibt den Temperaturverlauf der Rotationswärme für den wahrscheinlichsten Fall, daß sich nur die Ortho-Paragleichgewichte einstellen. Kurve 2 gibt die Einstellung beider Gleichgewichte. Kurve 3 gibt die Einstellung keines der beiden Gleichgewichte. Kurve 4 zeigt den Temperaturverlauf für den Fall, daß sich nur  $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$ , nicht aber die Ortho-Paragleichgewichte einstellen. Kurve 5 zeigt den Abfall der Rotationswärme für eine Mischung von gleichen Teilen  $H_2$  und  $D_2$ , die keine HD-Molekel enthält, wenn sich die Ortho-Paragleichgewichte einstellen, und sollen den Einfluß der Rotationswärme des HD auf die Meßergebnisse veranschaulichen. Kurve 6 endlich zeigt den Abfall der Rotationswärme von  $D_2$  allein, wenn sich das Ortho-Paragleichgewicht durchwegs einstellt.

Sofern es also nicht gelingt, einen Katalysator für die Gleichgewichtseinstellung  $H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2 HD$  bei den in Betracht kommenden tiefen Temperaturen zu finden und man auf die Bestimmung der Para-Orthoumwandlung von  $D_2$  angewiesen ist, wird das Ergebnis um so eindeutiger und damit aufschlußreicher werden, je weniger HD-Molekel im Gasgemisch vorhanden sind; mit anderen Worten, man wird von an D möglichst hochprozentigem Wasser zur Darstellung der Gasmischung ausgehen. Die Messung von reinem Deuterium  $D_2$  wird immer eindeutig Spin und Statistik zu bestimmen gestatten.