

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

¹ 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 Temperatur² und die Bestimmung der Umwandlung von Para- in Ortho-Deuterium³. Beide Möglichkeiten sind durchgerechnet^{2,3} und zum Großteil schon experimentell ausgewertet worden⁴.

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 α -Serie des Fulcherspektrums von D_2 folgen⁵ und wir bei unseren Betrachtungen vor allem die Bestätigung dieser Angaben im Auge haben⁶.

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-

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

³ 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.

⁴ 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.

⁵ G. N. LEWIS und M. F. ASHLEY, Physical. Rev. 43, 1933, 837.

⁶ 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 ist⁸. 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 DENNISON¹⁰.

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

Im Diagramm I ist der Abfall der Rotationswärme für HD, H_2 und D_2 und deren Ortho- und Paramodifikationen gezeichnet¹¹.

⁷ K. T. BAINBRIDGE, Physical. Rev. 44, 1933, S. 57.

⁸ Siehe diesbezüglich die Bemerkung über die Nullpunktsenergie auf S. 5.

⁹ Die numerischen Werte siehe bei H. MOTZ und F. PATAT l. c.

¹⁰ Proc. Royal Soc. London 115, 1927, S. 483.

¹¹ 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° 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.

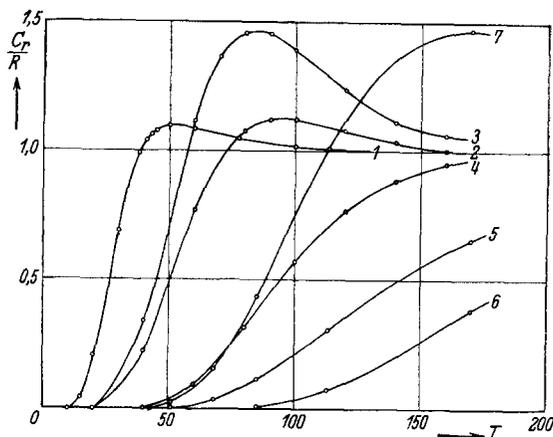


Fig. 1.

Rotationswärme.

Kurve 1 von HD

Kurve 2 von D₂Kurve 3 von Ortho-D₂Kurve 4 von Para-D₂Kurve 5 von H₂Kurve 6 von Ortho-H₂Kurve 7 von Para-H₂

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. ΔE_0 ist die Differenz der Nullpunktsschwingungsenergien. Die Nullpunktsschwingungsenergien von D₂ und HD wurden aus den bekannten Molekülkonstanten von H₂ und der Masse von D₂¹² errechnet unter der wahrscheinlichen Voraussetzung, daß der einfache Kraftansatz

¹² Siehe H. C. UREY und D. RITTENBERG l. c. Diese Forscher rechnen noch mit dem Atomgewicht für D₂ von 2·01353, so daß die von ihnen angegebenen Molekülkonstanten um ein Geringes zu groß sind.

$\nu = \text{const.} \sqrt{\frac{\kappa}{\mu}}$ (κ -Federkraft, μ red. Masse) für alle diese Fälle gilt und κ denselben Wert hat¹³.

Die für unsere Betrachtungen wichtigen Gleichgewichtskonstanten sind in Tabelle II angegeben¹⁴.

Tabelle II.

T	K	T	K
20·4°	0·151	60°	1·61 ₃
42·5°	1·05 ₇	77·39°	1·99 ₆
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 H_2 und 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

¹³ 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.

¹⁴ Für höhere Temperaturen siehe H. C. UREY und D. RITTENBERG l. c.

bestimmten Aktivierungsenergie bedarf¹⁵, 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 ist¹⁶, um eine Reaktion also, bei der sicher keine Atombindungen gelöst werden und die auch keine Temperaturabhängigkeit zeigt¹⁷.

Tatsächlich konnten A. und L. FARKAS und P. HARTECK¹⁸ 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.

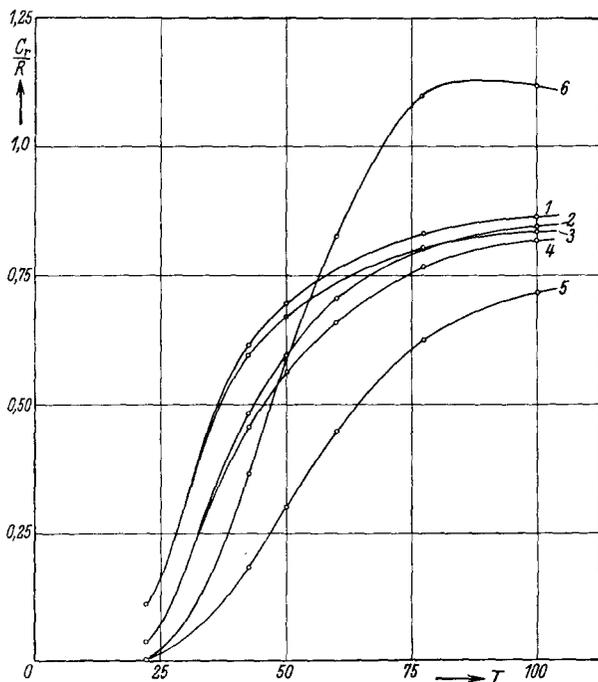


Fig. 2.

¹⁵ 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.

¹⁶ Siehe darüber die Zusammenfassung von L. FARKAS, *Ergeb. der exakten Naturwiss.* XII, 1933, S. 163 ff.

¹⁷ E. CREMER und M. POLANYI, *Z. physikal. Chem.* 21, 1933, S. 459.

¹⁸ 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 ₅	0·0389 ₈	0·112	0·0382 ₂	0·0028 ₇	0·0057 ₄
42·5°	0·61 ₅	0·48	0·59 ₈	0·46	0·184	0·365
50°	0·695 ₆	0·594 ₃	0·668 ₈	0·562 ₁	0·303 ₀	0·590 ₉
60°		0·70 ₅		0·66 ₀	0·44 ₈	0·826
77·39°	0·832 ₃	0·799 ₀	0·803 ₇	0·765 ₇	0·624	1·098
100°	0·86 ₄	0·845	0·835	0·817 ₆	0·716	1·125 ₃

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.