

NOTIZEN

Über die Diffusion von Para- in Ortho-Wasserstoff

Von Ludwig Waldmann
und Erwin Willy Becker¹

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. **3a**, 180 [1948]; eingeg. am 20. April 1948)

Der Wirkungsquerschnitt beim elastischen Zusammenstoß von Teilchen gleicher Masse und Kräfte ist nach der Quantenmechanik noch davon abhängig, ob es sich um völlig gleichartige Teilchen handelt oder um solche, die durch ein sekundäres Merkmal als unterscheidbar zu gelten haben. Man nahm bisher an^{2,3}, daß dieser Fall bei den zwei Wasserstoffmodifikationen vorliegt: der Stoß zweier Paramoleküle gegeneinander ist nicht dasselbe wie der zwischen einem Para- und einem Orthomolekül oder zwischen zwei Orthomolekülen von verschiedenem Drehimpuls. Daraus würde für Gemischwasserstoff die Existenz der Thermodiffusion und Diffusionswärme folgen, und zwar ergibt sich aus dieser Vorstellung als Thermodiffusionsfaktor³

$$\alpha_{70^\circ\text{K}} = 0,013 \left(1 - \frac{10}{y} \gamma_0\right), \quad (1)$$

wenn man — was in Gl. (5) aus³ noch nicht geschehen ist — die 9 Orthokomponenten zusammennimmt (Gesamtolenbruch γ_0) und den Wasserstoff nachträglich als binäres Gemisch beschreibt. Das Vorzeichen von α ist so, daß sich der Parawasserstoff bei der Diffusion abkühlen bzw. im Temperaturgefälle die niedrige Temperatur bevorzugen sollte, falls $\gamma_0 < 0,9$ ist. Außerdem würde für die Para- und Orthomodifikation ein Unterschied der Wärmeleitkoeffizienten (und übrigens auch der Zähigkeiten) folgen selbst in dem Temperaturgebiet ($T \ll 70^\circ\text{K}$), wo die Molwärmen nicht mehr verschieden sind².

Von uns ausgeführte Versuche nach der schon kurz mitgeteilten Strömungsmethode⁴ ergaben nun folgende oberen Grenzen für den Thermodiffusionsfaktor:

20°K	90°K	195°K
$ \alpha < 0,01$	$ \alpha < 0,0006$	$ \alpha < 0,001$

Etwa 20 l 80-proz. Parawasserstoff wurden insgesamt benötigt und durch Adsorption hergestellt. Bei der Messung traten aus dem Vorratsgefäß zwei gleichstarke Parawasserstoffströme aus. Deren jeder konnte vor dem Eintritt in den Diffusionsapparat nach Belieben in Normalwasserstoff (d. h. 25% Paragehalt) zurückverwandelt werden, indem ein in jeder

¹ Jetzt am Physikalischen Institut der Universität Marburg.

² O. Halpern u. E. Gwathmey, Physic. Rev. **52**, 944 [1937].

³ L. Waldmann, Z. Naturforschg. **1**, 483 [1946].

⁴ L. Waldmann, Z. Naturforschg. **2a**, 358 [1947].

Gasleitung ausgespannter Platindraht elektrisch gegläht wurde. Die Verschiedenheit der Fehlergrenzen rührt daher, daß die Temperaturschwankungen in dem Bad aus flüssigem Wasserstoff und im Aceton-Kohlensäure-Gemisch größer waren als die im flüssigen Sauerstoff. Um bei 20°K Kondensation von Parawasserstoff im Diffusionsapparat zu vermeiden, hatten die Gasströme in diesem Fall etwa 20 mm Hg Unterdruck. Von dem richtigen Arbeiten der Diffusionswärmemethode auch bei 20°K überzeugten wir uns mittels einer qualitativen Messung an H₂/He; hierbei traten einwandfrei feststellbare Temperaturdifferenzen auf, entsprechend $\alpha \approx -0,06$ (H₂ kühlt sich ab). Bei 90°K fanden wir $\alpha_{\text{H}_2/\text{He}} \approx +0,1$ (H₂ erwärmt sich).

Das Ergebnis für Para-/Orthowasserstoff bei 90°K ist also in deutlichem Widerspruch zu dem theoretischen Wert (1). Aber auch das Ergebnis bei 195°K ist unerwartet im Hinblick auf Thermodiffusionsversuche mit dem Trennrohr, welche $\alpha \approx 0,01$ ergeben hatten, allerdings bei etwas niedrigerer Mitteltemperatur⁵.

Ferner stellten wir mittels einer Wärmeleitzelle fest, daß bei 20°K ein Unterschied der Wärmeleitkoeffizienten von Para- und Orthowasserstoff $< 1\%$ sein muß.

Die Versuche wurden im Physikalischen Institut der Universität Erlangen gemacht. Wir danken Hr. Prof. Hilsch für die überaus gastfreundliche Aufnahme und die gewährte Unterstützung.

⁵ K. Schäfer u. H. Corte, Naturwiss. **33**, 92 [1946], und private Mitteilung.

Berechnung der tiefsten Singulett- und Triplett-Zustände des Butadiens, Hexatriens und ihrer Isomeren

Von Fritz Seel

Chemische Abteilung der Techn. Hochschule München

(Z. Naturforschg. **3a**, 180—181 [1948]; eingeg. am 5. Mai 1948)

Mittels des Näherungsverfahrens von Slater-Hückel-Pauling sind vom Verf. bereits vor längerer Zeit die tiefsten Singulett- und Multipllett-Terme sämtlicher denkbarer Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6 π -Elektronen berechnet worden. Die inzwischen erfolgte Veröffentlichung¹ von Ergebnissen bei Butadien II und seinem (hypothetischen) Isomeren III veranlaßt zur Mitteilung der Rechenresultate für Hexatrien IV und seine Isomeren V—VII.

Aus dem in Abb. 1 wiedergegebenen Termschema ist zu entnehmen, daß ebenso wie beim Butadien auch

¹ H. Hartmann, Z. Naturforschg. **2a**, 684 [1947]. Die von Hartmann für Butadien angegebenen Termwerte können bestätigt werden; nicht aber trifft dies für die Triplettzustände von Trimethylenmethyl III zu.

