

## NOTIZEN

## Über die Diffusion von Para- in Ortho-Wasserstoff

Von Ludwig Waldmann  
und Erwin Willy Becker<sup>1</sup>

Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(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<sup>2,3</sup>, 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 Thermodiffusionsfaktor<sup>3</sup>

$$\alpha_{70^\circ\text{K}} = 0,013 \left(1 - \frac{10}{9} \gamma_0\right), \quad (1)$$

wenn man — was in Gl. (5) aus<sup>3</sup> noch nicht geschehen ist — die 9 Orthokomponenten zusammennimmt (Gesamtmoelenbruch  $\gamma_0$ ) und den Wasserstoff nachträglich als binäres Gemisch beschreibt. Das Vorzeichen von  $\alpha$  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 sind<sup>2</sup>.

Von uns ausgeführte Versuche nach der schon kurz mitgeteilten Strömungsmethode<sup>4</sup> ergaben nun folgende oberen Grenzen für den Thermodiffusionsfaktor:

$20^\circ\text{K}$	$90^\circ\text{K}$	$195^\circ\text{K}$
$ \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

<sup>1</sup> Jetzt am Physikalischen Institut der Universität Marburg.

<sup>2</sup> O. Halpern u. E. Gathmey, Physic. Rev. 52, 944 [1937].

<sup>3</sup> L. Waldmann, Z. Naturforschg. 1, 483 [1946].

<sup>4</sup> L. Waldmann, Z. Naturforschg. 2a, 358 [1947].

Gasleitung ausgespannter Platindraht elektrisch geheizt wurde. Die Verschiedenheit der Fehlertgrenzen röhrt daher, daß die Temperaturschwankungen in dem Bad aus flüssigem Wasserstoff und im Aceton-Kohlensäure-Gemisch größer waren als die im flüssigen Sauerstoff. Um bei  $20^\circ\text{K}$  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  $20^\circ\text{K}$  überzeugten wir uns mittels einer qualitativen Messung an  $\text{H}_2/\text{He}$ ; hierbei traten einwandfrei feststellbare Temperaturdifferenzen auf, entsprechend  $\alpha \approx -0,06$  ( $\text{H}_2$  kühlt sich ab). Bei  $90^\circ\text{K}$  fanden wir  $\alpha_{\text{H}_2/\text{He}} \approx +0,1$  ( $\text{H}_2$  erwärmt sich).

Das Ergebnis für Para-/Orthowasserstoff bei  $90^\circ\text{K}$  ist also in deutlichem Widerspruch zu dem theoretischen Wert (1). Aber auch das Ergebnis bei  $195^\circ\text{K}$  ist unerwartet im Hinblick auf Thermodiffusionsversuche mit dem Trennrohr, welche  $\alpha \approx 0,01$  ergeben hatten, allerdings bei etwas niedrigerer Mitteltemperatur<sup>5</sup>.

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

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

<sup>5</sup> 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 Multiplett-Terme sämtlicher denkbaren Kohlenwasserstoffe mit 2 bis 6  $\pi$ -Elektronen berechnet worden. Die inzwischen erfolgte Veröffentlichung<sup>1</sup> 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

<sup>1</sup> 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 Trimethylmethylen III zu.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.