

NOTIZEN

Über die Diffusion von Para- in Ortho-Wasserstoff

Von Ludwig Waldmann
und Erwin Willy Becker¹

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^{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

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

wenn man — was in Gl. (5) aus³ noch nicht geschehen ist — die 9 Orthokomponenten zusammennimmt (Gesamtmolesbruch 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. Gathmey, 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 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°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 H_2/He ; hierbei traten einwandfrei feststellbare Temperaturdifferenzen auf, entsprechend $\alpha \approx -0,06$ (H_2 kühlt sich ab). Bei 90°K fanden wir $\alpha_{\text{H}_2/\text{He}} \approx +0,1$ (H_2 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 Hrn. 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 Multiplett-Terme sämtlicher denkbaren 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.

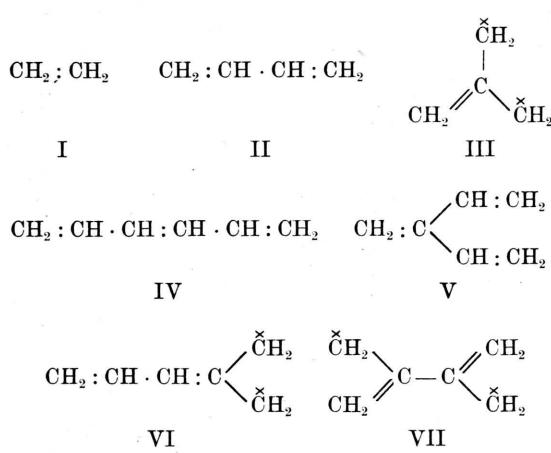


Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

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.



beim Hexatrien IV und 2-Vinyl-butadien V der erste Tripletzustand noch weit über dem Singulett-Grundterm liegt, wenn auch seine Anregungsenergie bei den Trienen etwas niedriger ist als bei dem Dien. Die Nichtexistenz der bereits klassisch nicht mehr mit abgesättigten Valenzen formulierbaren Kohlen-

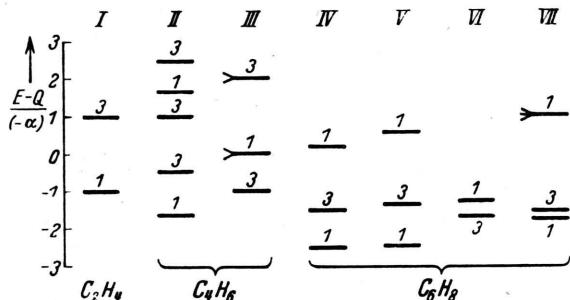


Abb. 1. Termschema der Kohlenwasserstoffe I bis VII. E ist die Termenergie, Q das für die relative Termlage belanglose „Coulombintegral“, α das (negative) „Austauschintegral“, welches etwa 40 kcal/Mol entspricht. Die Ziffern geben die Multiplizität der Terme an.

wasserstoffe III, VI, VII ergibt sich vom Standpunkt der Rechnung daraus, daß die Bildungsenergie ihres Grundterms (bei III und VI ein Tripletzustand) wesentlich — um etwa 30 kcal/Mol² — kleiner ist als bei den bekannten „stabilen“ Verbindungen³. Nach einer erstmalig vom Verf. gegebenen genaueren Definition⁴ sind diese Verbindungen (sofern sie

² Klassisch, d. h. ohne Berücksichtigung des Mesomerie-Effektes, würde dieser Unterschied etwa 60 kcal/Mol sein, nämlich gleich der Energiedifferenz einer doppelten und einfachen Kohlenstoffbindung.

³ Vgl. hierzu insbesondere F. Seel, Z. Naturforschg. **3a**, 35 [1948].

⁴ Chem. Colloquium der Universität Frankfurt a. M. am 21. Jan. 1944; vgl. auch F. Seel, Naturwiss. **33**, 61 [1946]. Eine ausführliche Arbeit über das Problem der Biradikale, welche in der Z. Elektrochem. erscheinen soll, befindet sich z. Zt. im Druck.

koplanar gebaut sind) keine „Biradikale“, weil sie im Hinblick auf Zahl und Art der Singulett- und Tripletz-Valenzzustände nicht entartet sind⁵. (Für Hexatrien und seine Isomeren sind z. B. in jedem Fall 5 Singulett- und 9 Tripletzvalenzzustände zu berücksichtigen.)

⁵ Die von Hartmann¹ gegebene Definition ist (in diesem Sinne) unvollständig. Nach ihr müßte auch der Stoff VII infolge der Fastentartung von tiefstem Singulett- und Tripletz-Term als Biradikal bezeichnet werden, obwohl er denselben Bautyp besitzt wie III und VI.

Die Abscheidung strömender Apiezonölnebel im Thermodiffusionsrohr. Einfluß der Teilchengröße

Von Richard Weber¹

(Z. Naturforschg. **3a**, 181—182 [1948]; eingeg. am 5. Januar 1948)

In einer früheren Arbeit² wurde die Abscheidung strömender Apiezonölnebel in einem Rohr mit axialem Heizdraht (Thermodiffusionsrohr) als Funktion des Temperaturgradienten, des Strömungsvolumens und der Nebelkonzentration untersucht. Im Rahmen dieser Arbeit wurden auch Versuche über den Einfluß der Teilchengröße ausgeführt, die aber nicht mehr zum Abschluß gebracht werden konnten. Da vorerst keine Möglichkeit zur Fortsetzung der Versuche besteht, wird das bisher erhaltene Ergebnis mitgeteilt.

Der früher² untersuchte Apiezonölnebel war mit Hilfe eines Regener-Zerstäubers mit Spirale³ erzeugt worden, der bei einem Druck von 2,5 Atm. arbeitete, wobei die Strömungsgeschwindigkeit des abgeblasenen Nebels 25 l/min betrug. Für diesen Nebel waren auf Grund von Streulicht-Intensitätsmessungen und auf Grund der intensiven Brownschen Bewegung der Nebelteilchen unter dem Ultramikroskop die Teilchengrößen kleiner als die Wellenlänge des sichtbaren Lichtes und um 0,35 μ liegend angenommen worden. Diese Annahme wurde erhärtet durch bereits vorliegende Teilchengrößenmessungen an einem mit Hilfe eines Zerstäubers gleicher Bauart erzeugten Ölnebel⁴. In diesem Ölnebel wurden kleinste Teilchengrößen von 0,14 μ , größte von 0,41 μ und am häufigsten solche von 0,33 μ festgestellt.

Mit Hilfe von Zerstäubern dürfte es kaum möglich sein, die Dispersion noch weiter zu treiben als oben angegeben. Um den Einfluß der Teilchengröße zu studieren, mußte daher versucht werden, einen Zerstäubernebel mit größeren Teilchen zu erzeugen. Dies

¹ (16) Dickschied über Bad Schwalbach (Taunus). Die in vorliegender Arbeit mitgeteilten Versuche wurden im Laboratorium der Auer-Gesellschaft, Oranienburg bei Berlin, durchgeführt.

² R. Weber, Z. Naturforschg. **2a**, 48 [1947]; diese Veröff. ist beim Studium der hier unternommenen Versuche mit heranzuziehen.

³ H. Freundlich, Kapillarchemie, II. Bd., 1932, S. 787.

⁴ G. Stampfle, Z. Instrumentenkunde **51**, 400 [1931].