

Stelle von ξ'' die amputierte Form (16), deren Determinante für $S_{12} = 1/\sqrt{2}$ nicht verschwindet. Daher treten in der für diesen Fall zuständigen Energieformel (2) unendliche Energiewerte auf. Das

gleiche ist auch der Fall, wenn man die H_{ik} empirisch bestimmt und dabei deren Abhängigkeit von den Kernkoordinaten nicht Rechnung trägt, wie es in der Literatur gelegentlich geschieht.

Die Wärmeleitfähigkeit von gasförmigen Para-Ortho-Wasserstoffgemischen bei 20°K

Von K. HEINZINGER *, A. KLEMM und L. WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 1338—1342 [1961]; eingegangen am 6. September 1961)

WERNER HEISENBERG zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit einer Differentialmethode wurden bei 20°K die relativen Differenzen der Wärmeleitfähigkeiten von Para-Wasserstoff und verschiedenen Gemischen von Para- und Ortho-Wasserstoff gemessen. Es ergab sich, daß Para-Wasserstoff eine um $(5,84 \pm 0,30)\%$ größere Wärmeleitfähigkeit besitzt als Normal-Wasserstoff, und daß die Wärmeleitfähigkeit der Gemische als Funktion des Ortho-Wasserstoffgehalts negative zweite Ableitung hat. Das Ergebnis stimmt mit entsprechenden Zähigkeitsmessungen von BECKER und STEHL überein und hat noch keine vollständige theoretische Erklärung gefunden.

Para- und Ortho-Wasserstoff, auf deren Existenz erstmals HEISENBERG in seiner grundlegenden Arbeit über Mehrkörperprobleme in der Quantenmechanik hingewiesen hatte¹, befinden sich bei 20°K praktisch in ihren Grundzuständen, in denen $p\text{-H}_2$ nicht rotiert und $o\text{-H}_2$ den inneren Bahndrehimpuls \hbar besitzt. Nimmt man an, daß die Wechselwirkungsenergie zweier H_2 -Moleküle, gleich welcher Art, ein und dieselbe Funktion nur des Abstandes der Molekülschwerpunkte ist, also nicht von den Bahndrehimpulsen und den Kernspins abhängt, so unterscheidet sich ein Zweierstoß im $p\text{-H}_2$ von einem im $o\text{-H}_2$ nur durch die Symmetrieforderungen, welche man an die jeweilige Zweiteilchen-Wellenfunktion zu stellen hat. Dieser Symmetrieunterschied allein sollte zu einem Unterschied der Transportkoeffizienten beider Gase bei tiefen Temperaturen führen. Auf die Möglichkeit dieses rein quantenmechanischen Effekts wurde von theoretischer Seite schon vor langem hingewiesen².

Ältere Messungen bei 20°K hatten weder für die Zähigkeit³, noch für die Wärmeleitfähigkeit^{4, 5} von $p\text{-H}_2$ und Normalwasserstoff ($25\% p\text{-H}_2$, $75\% o\text{-H}_2$) einen Unterschied ergeben. Dabei gelangten allerdings die zu untersuchenden Gase nacheinander in

die gekühlte Kapillare bzw. Wärmeleitfähigkeitszelle, was die Meßgenauigkeit wegen der zeitlichen Inkonsistenz der Temperatur beeinträchtigte. Offenbar muß sich die Meßgenauigkeit durch Anwendung einer Differentialmethode, bei der zwei möglichst gleich gebaute Kapillaren bzw. Wärmeleitfähigkeitszellen im Kältebad nebeneinander und gleichzeitig mit den zu vergleichenden Gasen beschickt werden, erheblich steigern lassen.

Zähigkeitsmessungen, die mit einer solchen Differentialmethode ausgeführt wurden⁶, ergaben, daß $p\text{-H}_2$ bei 20°K eine um $5,6\%$ größere Zähigkeit besitzt als Normal-Wasserstoff, und daß die Kurve, welche die Zähigkeit als Funktion des $o\text{-H}_2$ -Gehaltes darstellt, eine negative zweite Ableitung hat. In der vorliegenden Arbeit wird über entsprechende Messungen der Wärmeleitfähigkeit berichtet. Wie schon kurz mitgeteilt⁷, stimmen die Ergebnisse dieser Messungen gut mit denen der Zähigkeitsmessungen überein.

1. Die Apparatur

Abb. 1 zeigt den Plan der Apparatur. Wasserstoff aus einer Stahlflasche gelangt über eine Kapillare in den mit flüssigem Wasserstoff gekühlten und mit Aktiv-

* Dissertation Mainz 1961 (D 77).

¹ W. HEISENBERG, Z. Phys. 41, 239 [1927].

² O. HALPERN u. E. GWATHMEY, Phys. Rev. 52, 944 [1937].

³ P. HARTECK u. H. W. SCHMIDT, Z. phys. Chem. B 21, 447 [1933].

⁴ J. B. UBBINK, Physica 14, 165 [1948].

⁵ L. WALDMANN u. E. W. BECKER, Z. Naturforsch. 3a, 180 [1948].

⁶ E. W. BECKER u. O. STEHL, Z. Phys. 133, 615 [1952].

⁷ K. HEINZINGER, Z. Naturforsch. 15 a, 1022 [1960].



kohle (20 g) gefüllten Umwandler (2), wobei ein mit Öl gefülltes Blubberventil (1) für Atmosphärendruck sorgt und das Ende des Adsorptionsvorganges anzeigt. In (2) verwandelt sich der Normalwasserstoff unter der katalytischen Wirkung der Aktivkohle in Para-Wasserstoff, und außerdem werden dort Verunreinigungen des Wasserstoffes ausgefroren. Das Umwandlungsgefäß (2) besteht aus Quarz, um gefahrlos das Ausheizen der Aktivkohle bei 600 °C unter Vakuum und die anschließende Abkühlung zu ermöglichen, und ist über Schlitte, die mit Pizein abgedichtet sind, an die übrige Apparatur (Jenaer Geräteglas 20) angeschlossen. Zur Herstellung von Normal-Wasserstoff für die Messungen wird der Para-Wasserstoff im 1 l fassenden Rückumwandler (3) an einem glühenden Platinendraht (0,1 mm \varnothing) in Normalwasserstoff zurückverwandelt.

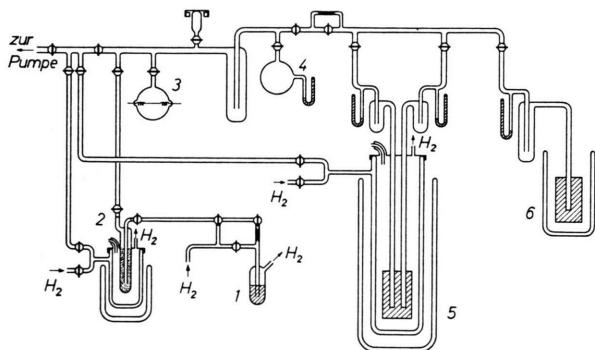


Abb. 1. Apparatur zur Wärmeleitfähigkeitsmessung bei 20 °K.
1 Blubberventil, 2 Umwandler zur Herstellung von $p\text{-H}_2$,
3 Rückumwandler, 4 Vorratsgefäß, 5 Meßzellenpaar,
6 Analysenzelle.

Das Pumpaggregat besteht aus einer rotierenden Ölzpumpe, einer Quecksilberdiffusionspumpe und einer Kühlfaile. Das Vakuum wird mit einem PENNING-Manometer gemessen. Vier verkürzte Quecksilbermanometer (20 cm), deren Hg-Dampf sich nur bis zu vier Kühlfallen ausbreiten kann, dienen zur Dosierung der Wasserstoffmengen. Um die Druckeinstellung beim Füllen der Leitfähigkeitszellen (5) und (6) zu erleichtern, strömt der Wasserstoff über eine Kapillare, die beim Evakuieren überbrückt wird.

Zur Kühlung des Umwandlers (2) und der Meßzellen (5) werden je zwei Dewar-Gefäße aus Duranglas verwendet, von denen das innere (Meßzellen-Dewar: lichte Weite 9 cm, Länge 72 cm) mit flüssigem H_2 und das äußere (lichte Weite 15 cm) mit flüssigem N_2 beschickt ist. Für die Analysenzelle (6) genügt Kühlung mit flüssigem N_2 . Die inneren Dewar-Gefäße werden wahlweise mit Wasserstoffgas gefüllt (zur Verbesserung des Wärmeüberganges beim Vorkühlen der Apparatur) oder evakuiert (bevor der flüssige Wasserstoff eingebracht wird). Sie tragen zum Schutz vor Explosionen Leidener Hauben.

Das Meßzellenpaar (Abb. 2) besteht aus einem Kupferzyylinder und zwei Einsätzen mit den Heizdrähten. Der Kupferzyylinder (Länge 15 cm, \varnothing 5 cm) hat zwei Bohrungen (\varnothing 6 mm) zur Aufnahme der Einsätze. Un-

ter Verwendung von Spezialgläsern mit geeigneten Ausdehnungskoeffizienten besorgen Anglasungen den Übergang vom Kupferzyylinder zum Jenaer Geräteglas der Rohrleitungen. Einige Zentimeter oberhalb der Anglasungen sind Kovarstifte für den elektrischen Anschluß eingeschmolzen.

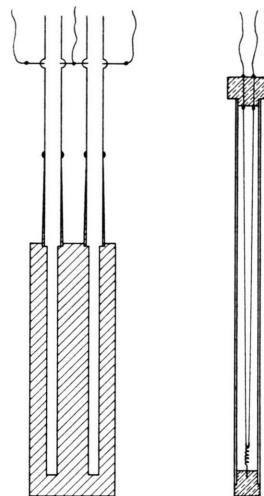


Abb. 2. Wärmeleitfähigkeitszellenpaar. Links der Kupferblock, rechts in größerem Maßstab einer der Einsätze.

Die Einsätze bestehen aus je einem Kupferrohr (äußerer Durchmesser 6 mm), dessen Seiten bis auf einige Millimeter oben und unten herausgefräst sind, so daß praktisch nur zwei Stege übrig blieben. Zur Führung der Zuleitungsdrähte (Kupferlackdraht, 0,5 mm \varnothing) und zum Aufhängen der Feder (Wolfram, 0,1 mm \varnothing) sind die Rohre oben und unten durch Teflonscheiben abgeschlossen. Dicke Löstellen unterhalb und je ein Tropfen Lötzinn oberhalb der oberen Teflonscheibe verhindern ein Zerreissen und ein Entspannen des Heizdrahtes.

Der Heizdraht (10 μ -Platinendraht) wurde als Wollastondraht geliefert. Das Ablösen der Silberhülle erfolgte nach dem Einspannen, wobei die Einsätze zum Schutz vor der Salpetersäure mit einer dünnen Paraffinschicht überzogen waren. Durch Messung des Drahtwiderstandes wurde der Ablösevorgang kontrolliert. Die Prozedur war beendet, wenn sich der Drahtwiderstand nicht mehr vergrößerte. Bei Zimmertemperatur hatte jede Zelle einen Widerstand von ca. 370 Ω . Die Einsätze wurden in leicht angewärmtem Benzol (40 bis 50 °C) von der Paraffinschicht befreit. Zum Einbau der Einsätze wurden die Glasrohre am Kupferblock ca. 3 cm oberhalb der Kovareinschmelzungen abgeschnitten. Die fertigen Einsätze wurden eingeschoben und die Zuleitungsdrähte mit den Kovarstiften verlötet.

Die Bestimmung des Widerstandsverhältnisses der beiden Heizdrähte erfolgt in einer WHEATSTONE-Brücke, die so geschaltet ist, daß die beiden Heizdrähte einen Zweig der Brücke bilden. Damit ist sichergestellt, daß beide Zellen vom gleichen Heizstrom durchflossen wer-

den. Die Widerstände der Heizdrähte bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs betragen ca. 28Ω . Durch Parallelschaltung wird erreicht, daß man den Meßwiderstand in Schritten von ca. $0,001 \Omega$ verändern kann. Als Nullinstrument dient ein Spiegelgalvanometer mit einer Empfindlichkeit von $10^{-9} \text{ A}/(\text{mm}/\text{m})$. Damit läßt sich das Widerstandsverhältnis mit einer Genauigkeit größer als $0,01\%$ angeben. In dieser Größenordnung liegt auch die Reproduzierbarkeit des Brückenabgleichs.

Die mit flüssigem Stickstoff gekühlte Analysenzelle zur Bestimmung des Ortho-Para-Wasserstoffverhältnisses ist ebenso gebaut wie die beiden Meßzellen.

2. Durchführung der Messungen

Für die vertikal stehende Wärmeleitfähigkeitszelle nach SCHLEIERMACHER gilt bei zentriertem Heizdraht

$$\lambda(T - T_0) = (I^2 R / 2 \pi L) \log(r_0/r),$$

wo T, T_0 = Temperatur des Heizdrahtes bzw. der Wand, r, r_0 = Radius des Heizdrahtes bzw. der Zelle, L = Länge des Heizdrahtes, I = Heizstrom, R = Widerstand des Heizdrahtes.

In den Zellen I und II des Meßzellenpaars ist der Heizdraht doppelt und nicht zentriert. Trotzdem wird es berechtigt sein, unter Einführung eines zunächst unbekannten Geometriefaktors G für das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten der Gase in den beiden Zellen anzusetzen:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = G \frac{I_1^2 R_1}{I_2^2 R_2} \frac{T_2 - T_{20}}{T_1 - T_{10}}.$$

Die Indizes 1, 2 bedeuten Zelle I bzw. Zelle II. Bei den Messungen ist $T_{10} = T_{20} = T_0$ wegen gleicher Temperatur im Kupferzylinder und $I_1 = I_2 = I$, weil die Zellen in Reihe geschaltet sind. Damit wird

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = G \frac{R_1}{R_2} \frac{T_2 - T_0}{T_1 - T_0}.$$

Mit der Annahme gleicher Temperaturkoeffizienten der Heizdrähte folgt:

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_2} = G \frac{R_1}{R_2} \frac{R_2 - R_{20}}{R_1 - R_{10}} \frac{R_{10}}{R_{20}}.$$

Dabei sind R_{10} und R_{20} die Widerstände der Heizdrähte in Zelle I und Zelle II bei Badtemperatur.

Der Geometriefaktor G kann mittels der beiden Gleichungen eliminiert werden, die sich ergeben, wenn einmal Zelle I mit Gas a und Zelle II mit Gas b und das andere Mal beide Zellen mit Gas a gefüllt sind. Man erhält:

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_b} = 1 + \left(\frac{R_{1a}}{R_{2a}} - \frac{R_{1a}}{R_{2b}} \right) / \left(\frac{R_{1a}}{R_{20}} - \frac{R_{1a}}{R_{2a}} \right).$$

Für Gase, deren Leitfähigkeiten sich wie die von $p\text{-H}_2$ und $o\text{-H}_2$ nur um Promille unterscheiden, gilt näherungsweise

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_b} = 1 + \left(\frac{R_{1x}}{R_{2x}} - \frac{R_{1a}}{R_{2b}} \right) / \left(\frac{R_1}{R_{20}} - \frac{R_1}{R_2} \right), \quad (1)$$

wo x eine der beiden Gasarten bezeichnet, und wo kein Symbol für die Gasart angegeben ist, wenn sie beliebig gewählt werden kann. Analog gilt

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_b} = 1 + \left(\frac{R_{2x}}{R_{1x}} - \frac{R_{2a}}{R_{1b}} \right) / \left(\frac{R_2}{R_{10}} - \frac{R_2}{R_1} \right). \quad (2)$$

In erlaubter Näherung können auch die Gleichungen

$$\frac{\lambda_a}{\lambda_b} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{R_{1b}}{R_{2a}} - \frac{R_{1a}}{R_{2b}} \right) / \left(\frac{R_1}{R_{20}} - \frac{R_1}{R_2} \right) \quad (3)$$

$$\text{und } \frac{\lambda_a}{\lambda_b} = 1 + \frac{1}{2} \left(\frac{R_{2b}}{R_{1a}} - \frac{R_{2a}}{R_{1b}} \right) / \left(\frac{R_2}{R_{10}} - \frac{R_2}{R_1} \right) \quad (4)$$

verwendet werden.

Die Widerstandsverhältnisse R_1/R_{20} und R_2/R_{10} sind nicht direkt meßbar, sondern müssen aus den Absolutbeträgen der Widerstände bestimmt werden. Dabei ist die Meßgenauigkeit nicht groß genug, um zu unterscheiden, ob die Zellen mit $p\text{-H}_2$ oder $n\text{-H}_2$ gefüllt sind. Ein Vergleich der Ergebnisse nach den Gl. (1) bis (4) ermöglicht eine Kontrolle der Genauigkeit der Absolutmessungen und erlaubt eine Anpassung innerhalb der Fehlergrenzen.

Messung der Widerstandsquotienten

Die Zellenwiderstandsquotienten wurden in der Regel nacheinander für folgende Füllungen bestimmt: 1. $n\text{-H}_2$ in beiden Zellen, 2. $p\text{-H}_2$ in Zelle I, $n\text{-H}_2$ in Zelle II, 3. $n\text{-H}_2$ in beiden Zellen, 4. $p\text{-H}_2$ in Zelle II, $n\text{-H}_2$ in Zelle I. Die Dauer einer solchen Meßreihe beträgt ca. $1\frac{1}{2}$ h, denn zwischendurch müssen auch die Gasanalysen gemacht werden.

Absolutmessung der Zellenwiderstände

Da die Verbindungsdrähte zwischen den Kovarstiften und den Heizdrähten (innere Zuleitungen) einen 2500-mal größeren Querschnitt als die Heizdrähte haben und mit abgekühlt sind, konnte ihr Widerstand vernachlässigt werden. Zur Bestimmung der Heizdrahtwiderstände bei Badtemperatur R_{10} und R_{20} wird bei sehr geringem Zellenstrom (0,8 mA) zunächst der Widerstand der hintereinander geschalteten Zellen einschließlich den äußeren Zuleitungen ermittelt. Anschließend wird der Widerstand jeder einzelnen Zelle, wiederum einschließlich der äußeren Zuleitungen, gemessen. Wegen der Sym-

metrie der Zuleitungen ergeben sich aus diesen drei Messungen die beiden Heizdrahtwiderstände bei Badtemperatur. Zur Bestimmung der gleichen Widerstände unter Meßbedingungen (Zellenstrom 15 mA) R_1 und R_2 wird die Brücke zunächst wie bei einer Relativmessung abgeglichen. Dann wird die eine Zelle durch einen veränderlichen Widerstand ersetzt. Unter Konstanthaltung aller übrigen Brückenteile wird mit dem Ersatzwiderstand allein die Brücke abgeglichen. Subtrahiert man von diesem Ersatzwiderstand noch die aus der R_0 -Messung bekannten Zuleitungswiderstände, so hat man den gesuchten Heizdrahtwiderstand unter Meßbedingungen.

Bestimmung der Gaszusammensetzung

Zur Herstellung von Gemischen von $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ wird zu dem im Vorratskolben befindlichen $p\text{-H}_2$ aus dem Rückumwandler $n\text{-H}_2$ zugegeben. Das manometrisch bestimmte Mischungsverhältnis wird in der Analysenzelle kontrolliert. Beide Ergebnisse stimmten gut überein. (Die Abweichungen betrugen höchstens 1%. In Anbetracht der Fehlergrenzen der relativen Wärmeleitfähigkeitsdifferenz fallen diese Abweichungen nicht ins Gewicht.)

Temperaturbestimmung

Zur Bestimmung der Temperatur der Heizdrähte während der Messung benötigt man den Temperaturkoeffizienten des Heizdrahtwiderstandes. Man lässt den flüssigen Wasserstoff unter vermindernden Drucken (bis zu 300 Torr herab) sieden und misst den jeweiligen Widerstand des Heizdrähtes. Um das Dewar-Gefäß nicht mechanisch zu belasten, wurde es dabei mit der Meßzelle in einem evakuierbaren Eisentopf gesetzt. Die Absolutbeträge der Widerstände während der $p-n\text{-H}_2$ -Messung und die Dampfdruckkurve des Wasserstoffs sind bekannt. Durch lineare Extrapolation erhält man die Heizdrahttemperatur.

Die Messung ergab, daß der Heizdraht gegenüber der Wand eine Übertemperatur von ca. $1,8^\circ\text{K}$ hatte. Die Wandtemperatur hängt vom Luftdruck an den einzelnen Meßtagen ab. Ein vernünftiger Mittelwert dürfte $20,5^\circ\text{K}$ sein.

3. Meßergebnisse

In all den Fällen, in denen aufeinanderfolgend sowohl R_{1a}/R_{2b} als auch R_{1b}/R_{2a} gemessen wurde, sind die relativen Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen

nach den Gln. (3) und (4) berechnet worden. Wenn nur eines der Widerstandsverhältnisse bestimmt werden konnte, wurden die Gln. (1) und (2) benutzt. Bei der Berechnung des Mittelwertes und des mittleren Fehlerquadrates ist zu berücksichtigen, daß die aus den Gln. (3) und (4) folgenden Werte gegenüber den Werten nach (1) und (2) doppeltes statistisches Gewicht haben, weil jedem dieser Werte zwei Einzelmessungen zugrunde liegen. Für die relative Wärmeleitfähigkeitsdifferenz von $n\text{-H}_2$ und $p\text{-H}_2$ bei $20,5^\circ\text{K}$ ergab sich so:

$$\frac{\lambda(p\text{-H}_2) - \lambda(n\text{-H}_2)}{\lambda(n\text{-H}_2)} \cdot 10^3 = 5,84 \pm 0,30.$$

Dieser Wert wurde aus 15 Einzelmessungen ermittelt. Er bedeutet eine geringfügige Korrektur des bereits veröffentlichten Wertes⁷ und eine wesentliche Einschränkung der Fehlergrenzen auf Grund weiterer Messungen.

Die Molenbruchabhängigkeit zeigt folgende Tabelle:

% $p\text{-H}_2$	100	86	70	61	53	50	47
$\frac{\lambda - \lambda(n\text{-H}_2)}{\lambda(n\text{-H}_2)} \cdot 10^3$	5,84	5,40	4,04	3,63	3,15	2,50	2,03

Die Werte bei den Molenbrüchen 86, 70 und 61% $p\text{-H}_2$ beruhen auf 4 Einzelmessungen gegenüber jeweils 2 bei den Molenbrüchen 53, 50 und 47% $p\text{-H}_2$. Die Ergebnisse sind in Abb. 3 graphisch dargestellt. (Zum besseren Vergleich mit der Theorie sind die Werte in Abb. 3 auf $p\text{-H}_2$ bezogen.)

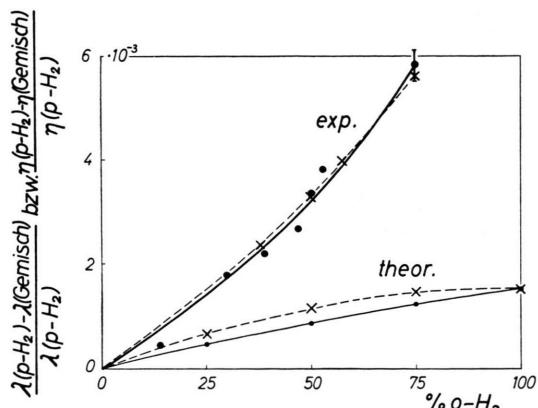


Abb. 3. Relative Wärmeleitfähigkeitsunterschiede (Punkte, ausgezogene Kurven) und relative Zähigkeitsunterschiede (Kreuze, gestrichelte Kurven) von $p\text{-H}_2$ - und $o\text{-H}_2/p\text{-H}_2$ -Gemischen bei 20°K . Abszisse $o\text{-H}_2$ -Gehalt der Gemische. Experimentelle Zähigkeitswerte nach BECKER und STEHL⁶, theoretische Kurven nach COHEN, OFFERHAUS, VAN LEUWEN, ROSS und DE BOER⁸.

Bei allen Messungen betrug der gesamte Brückenstrom 50 mA. Da die Heizdrähte einen Widerstand von je ca. 28Ω haben, bedeutet das bei einem Festwiderstand von 10Ω , daß etwa 15 mA durch die Zellen fließen. Ein einzelner Versuch mit 30 mA Gesamtstrom ergab zwar eine kleinere Verschiebung des Widerstandsverhältnisses, führte aber dann wegen der gleichzeitigen Verringerung der Absolutbeträge der Widerstände zum gleichen Wärmeleitfähigkeitsverhältnis. Sämtliche Messungen wurden bei einem Druck von 50 Torr gemacht. Versuche bei 20 und 100 Torr führten innerhalb der Fehlergrenzen zum gleichen Ergebnis. Da in diesem Druckbereich die Wärmeleitfähigkeit vom Druck unabhängig, die Konvektion dagegen druckabhängig ist, ist damit gezeigt, daß der gemessene Effekt allein durch die Wärmeleitfähigkeit hervorgerufen wird.

An einem Zahlenbeispiel sollen noch die Fehler diskutiert werden. Folgende Widerstandsverhältnisse werden gemessen:

$$\begin{aligned} n\text{-H}_2 \text{ in beiden Zellen: } & 1,010687, \\ p\text{-H}_2 \text{ in Zelle I, } n\text{-H}_2 \text{ in Zelle II: } & 1,010588, \\ p\text{-H}_2 \text{ in Zelle II, } n\text{-H}_2 \text{ in Zelle I: } & 1,010799. \end{aligned}$$

Alle 3 Werte sind mit einem Fehler von $\pm 0,000010$ behaftet. Für sämtliche Messungen ergab sich für das Verhältnis R_1/R_{20} als Mittelwert:

$$1,0293 \pm 0,0010.$$

Daraus folgt nach Gl. (3) :

$$\frac{\lambda(p\text{-H}_2) - \lambda(n\text{-H}_2)}{\lambda(n\text{-H}_2)} \cdot 10^3 = \frac{1}{2} \frac{1,010799 - 1,010588}{1,0293 - 1,0107} \cdot 10^3 = 5,67.$$

Man sieht daraus leicht, daß Zähler und Nenner ungefähr mit dem gleichen Fehler von ca. 5% behaftet sind. Eine Steigerung der Meßgenauigkeit bei einer der Größen wäre also nicht sinnvoll gewesen. Der Fehler ist der gleiche wie der, der sich aus der Streuung der Meßwerte ergibt.

Zur Kontrolle wurde auch einmal He gegen H₂ gemessen. Es ergab sich:

$$[\lambda(\text{He}) - \lambda(\text{H}_2)]/\lambda(\text{H}_2) = 0,655.$$

Die aus der Literatur bekannten Absolutbeträge ergeben 0,616. Da die He-Messung nur einmal durch-

geführt wurde, war die Übereinstimmung befriedigend.

Diskussion

Unter der Annahme eines nur vom Schwerpunktsabstand r der H₂-Moleküle abhängigen LENNARD-JONES-Potentials

$$\varphi(r) = 4 \varepsilon \left\{ (\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6 \right\}$$

mit $\varepsilon = 31,88 \cdot 10^{-4}$ eV und $\sigma = 2,928 \text{ \AA}$ und unter Berücksichtigung der eingangs erwähnten Symmetriforderungen bei den verschiedenen Zweierstößen haben COHEN et al.⁸ die in Abb. 3 eingezeichneten theoretischen Kurven erhalten. An diesen Kurven ist vielleicht eine kleine Änderung notwendig, weil für alle Zentralkraftansätze bei dem Gemisch mit 90% o-H₂ (Iso-Gemisch) die den Zähigkeiten und Wärmeleitfähigkeiten zugeordneten Ordinaten der Abb. 3 gleich, und zwar um den Faktor 81/80 größer als die Ordinaten bei 100% o-H₂ sind⁹. Durch diese Änderung würde der Unterschied zwischen den theoretischen η - und λ -Kurven vermindert. Möglicherweise würden sich bei einem anderen Zentralkraftansatz sogar theoretische Kurven ergeben, die mit den experimentellen Kurven einigermaßen zusammenfallen. Keinesfalls kann aber die hier betrachtete Theorie die beobachtete Krümmungsrichtung der experimentellen Kurven wiedergeben, weil die theoretischen Kurven, wenn sie ansteigen, stets nach oben durchgebogen sind¹⁰, was z. B. aus dem über das Iso-Gemisch Gesagten hervorgeht. Um diese Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu beheben, müßte die angenommene Kugelsymmetrie der Wechselwirkungsenergie zwischen den H₂-Molekülen in der Theorie aufgegeben werden.

Wir danken Herrn Professor WITTE für die gewährte Gastfreundschaft am Eduard-Zintl-Institut in Darmstadt und Herrn Dr. EICHENAUER von demselben Institut für die Herstellung des flüssigen Wasserstoffes und seine Ratschläge beim Aufbau der Tieftemperatur-Apparatur. Auch unseren Glasbläsern, den Herren KASPAR, GLEICHMANN und SCHMUCK, sowie den Herren NEHRING, JOSTEN und SPILL möchten wir für ihre geschickte Hilfe danken. Das Ministerium für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft hat die Arbeit finanziell unterstützt.

⁸ E. G. D. COHEN, M. J. OFFERHAUS, J. M. J. VAN LEUWEN, B. W. ROSS u. J. DE BOER, Physica **22**, 791 [1956].

⁹ E. G. D. COHEN u. M. J. OFFERHAUS, Physica **24**, 742 [1958]; L. WALDMANN, in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Sprin-

ger-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1958, Bd. 12, S. 466 ff.

¹⁰ G. FALK u. A. MANN, Z. Phys. **142**, 277 [1955].