

# Die Wärmeleitfähigkeiten von Normal- und Ortho-Deuterium bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes

Von K. HEINZINGER \*, W. EICHENAUER und A. KLEMM

Aus dem Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt und dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. 18 a, 762—764 [1963]; eingegangen am 20. Februar 1963)

Die Messung der relativen Wärmeleitfähigkeits-Differenz von Normal- und Ortho-Deuterium bei  $(21,7 \pm 1,3)^\circ\text{K}$  ergab für o-D<sub>2</sub> eine um  $(1,7 \pm 0,3)\%$  größere Wärmeleitfähigkeit als für n-D<sub>2</sub>. Im Gegensatz zu Ortho-Para-Wasserstoff-Gemischen, bei denen die relativen Differenzen der Wärmeleitfähigkeiten und der Viskositäten bei diesen Temperaturen innerhalb der Fehlergrenzen übereinstimmen, ist bei den Deuteriummodifikationen ein erheblicher Unterschied vorhanden. Dieser kann nur zum Teil mit der von Null verschiedenen Rotationswärme von o-D<sub>2</sub> erklärt werden.

Für Gemische von Ortho- und Para-Wasserstoff bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes stimmen die relativen Wärmeleitfähigkeits-Differenzen nach Messungen von HEINZINGER, KLEMM und WALDMANN<sup>1</sup> innerhalb der Fehlergrenzen mit den von BECKER und STEHL<sup>2</sup> gemessenen relativen Viskositäts-Differenzen überein. Diese Übereinstimmung war zu erwarten, weil bei  $20,4^\circ\text{K}$  praktisch alle Wasserstoffmoleküle im Grundzustand sind. Das ist jedoch nicht mehr bei Gemischen von Ortho- und Para-Deuterium der Fall, wo sich wegen des größeren Trägheitsmoments der Moleküle schon bei  $20,4^\circ\text{K}$  merklich viele Ortho-Moleküle im ersten Anregungszustand ihrer Rotation befinden. Um den Unterschied näher zu untersuchen, haben wir im Anschluß an die Viskositätsmessungen von BECKER, MISENTA und STEHL<sup>3</sup> Wärmeleitfähigkeits-Messungen an Normal- und Ortho-Deuterium durchgeführt. Unsere vorhandene Apparatur<sup>4</sup> brauchte zu diesem Zwecke nur an wenigen Stellen verändert und ergänzt zu werden.

## Darstellung und Reinigung des Deuteriums

Vorversuche hatten ergeben, daß bereits bei geringfügiger Verunreinigung des Deuteriums durch Wasserstoff bzw. Deuteriumhydrid die Meßergebnisse nicht reproduziert werden konnten. Vermutlich stellte sich infolge Rektifikation in dem mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Umwandler ein geringer, mit jeder Entnahme sich verschiebender Unterschied im H<sub>2</sub>-Gehalt der zu vergleichenden Proben ein. Somit mußte eine

sorgsame Reinigung des Deuteriums den Messungen vorausgehen. Ausgangsmaterial war schweres Wasser (99,7%), von dem etwa 250 Gramm einer Elektrolyse unterzogen wurden. Das entwickelte Deuterium, das als wesentliche Verunreinigungen Sauerstoff und Wasser enthielt, wurde mehrmals mit alkalischer Pyrogallol-Lösung, Calciumchlorid und Phosphorpentoxyd behandelt. Nach dieser Vorreinigung wurde das Rohgas bei  $70^\circ\text{K}$  über Aktivkohle geleitet und anschließend in der Blase einer Rektifikationskolonne bei  $20^\circ\text{K}$  kondensiert. Der Fortschritt der Reinigung wurde laufend mit der Gaswaage kontrolliert.

Zur Rektifikation bedienten wir uns einer mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Kolonne, die, ebenso wie die zugehörigen Nebenanlagen, im Aufbau und Betrieb der von CLUSIUS und STARKE<sup>4</sup> beschriebenen Apparatur sehr ähnlich war. Nach der Abtrennung von Wasserstoff und Deuteriumhydrid verblieb in der Kolonne, wie spätere Messungen der Gasdichte ergaben, Deuterium mit einem Reinheitsgrad von 99,90 bis 99,95%. Das Gas wurde in Glaskolben von 20 Litern Inhalt aufbewahrt.

## Die Apparatur

Im Prinzip bestand die Apparatur aus 2 Wärmeleitzellen nach SCHLEIERMACHER, deren Heizdrähte (Platindraht mit  $10\mu$  Durchmesser) den einen Zweig einer WHEATSTONESchen Brücke bildeten. Ein mit Aktivkohle gefülltes und mit flüssigem Wasserstoff gekühltes Quarzgefäß diente zur Umwandlung des Normal-Deuteriums (33,3% p-D<sub>2</sub> und 66,7% o-D<sub>2</sub>) in Ortho-Deuterium. Im Rückumwandler, einem mit einem heizbaren Platindraht versehenen Glaskolben, konnte die Umwandlung rückgängig gemacht werden. Gasschleusen, Pumpen und eine Analysenzelle vervollständigten die Anlage. Einzelheiten der Apparatur und des Versuchsablaufs wurden

\* z. Zt. Brookhaven National Laboratory, Upton, Long Island, N. Y., USA.

<sup>1</sup> K. HEINZINGER, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforschg. 16 a, 1338 [1961].

<sup>2</sup> E. W. BECKER u. O. STEHL, Z. Phys. 133, 615 [1952].

<sup>3</sup> E. W. BECKER, R. MISENTA u. O. STEHL, Z. Phys. 136, 457 [1953].

<sup>4</sup> K. CLUSIUS u. K. STARKE, Z. Naturforschg. 4 a, 549 [1949].



bereits ausführlich beschrieben<sup>1</sup>, so daß wir uns hier mit der Erörterung der Abänderungen begnügen können.

1. Von vornherein beschränken wir uns auf die Messung der relativen Differenz der Wärmeleitfähigkeiten von o- und n-D<sub>2</sub>. Auf Messungen in Abhängigkeit vom Molenbruch des Ortho-Deuteriums mußte wegen der vorauszusehenden sehr kleinen Effekte verzichtet werden. Somit wurde der Analysenteil der Anlage nicht benutzt.

2. Auch der Einlaß-Teil wurde nicht benutzt. Der Deuterium-Vorratskolben wurde unmittelbar an den Umwandler angeschlossen. Hierdurch wurde der Verbrauch an Deuterium weitgehend eingeschränkt. Der zeitliche Ablauf des Einfüllens konnte am Manometer des Vorratskolbens abgelesen werden. Anschließend wurde der Kolben vom Umwandler abgetrennt und die Umwandlung in o-D<sub>2</sub> abgewartet.

Nach unserer Erfahrung genügt hierfür, einschließlich Sicherheitszuschlag, eine Verweilzeit im Umwandler von rund einer halben Stunde. Durch den Versuchsablauf bedingt wurde diese Zeit bei jeder Messung um den zwei- bis dreifachen Betrag überschritten. Da unabhängig von der Verweilzeit des Gases im Umwandler alle Ergebnisse innerhalb der Fehlergrenzen lagen, kann geschlossen werden, daß in jedem Falle eine restlose Umsetzung stattgefunden hatte.

3. Das in der einen Wärmeleitzelle als Vergleichsgas dienende Normal-Deuterium wurde vorsorglich vor jeder Messung im Rückumwandler behandelt, um eine eventuelle Verschiebung des Ortho-Para-Gleichgewichtes bei Darstellung und Rektifikation mit Sicherheit ausschließen zu können.

### Meßergebnis

Die Berechnung der relativen Wärmeleitfähigkeitsdifferenz aus den gemessenen Widerstandsverhältnissen erfolgte in der bereits früher<sup>1</sup> eingehend beschriebenen Weise. Aus insgesamt 14 Einzelmessungen, die bei Deuterium-Drucken zwischen 28 und 57 Torr ausgeführt wurden, ergibt sich für den Unterschied der Wärmeleitfähigkeit von Ortho- und Normal-Deuterium

$$\frac{\lambda(o-D_2) - \lambda(n-D_2)}{\lambda(n-D_2)} = (1,7 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}. \quad (1)$$

Während der Messungen betrug der Strom durch die Heizdrähte der Zellen rund 11 mA, was einer Übertemperatur der Drähte von  $(2,5 \pm 0,2)^\circ$  entsprach. Es war nicht möglich, die Meßgenauigkeit durch Erhöhung des Brückenstromes und damit des Heizstromes zu vergrößern. Bereits bei einem Zellenstrom von 16 mA, der eine Drahtübertemperatur von  $6^\circ$  zur Folge hatte, konnte eine schwache Druckabhängigkeit sowie eine merklich verzögerte Einstel-

lung des Brückenabgleichs beobachtet werden. Beides weist auf Konvektion innerhalb der Meßzellen hin.

### Diskussion

Rechnungen oder Abschätzungen über Vorzeichen und Betrag der Differenzen der Viskositäten und Wärmeleitfähigkeiten von Ortho- und Normal-Deuterium bei tiefen Temperaturen liegen nicht vor. Nach BECKER, MISENTA und STEHL<sup>3</sup> beträgt die relative Viskositätsdifferenz bei  $21,7^\circ\text{K}$

$$\frac{\eta(o-D_2) - \eta(n-D_2)}{\eta(n-D_2)} = 0,57 \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Nach EUCKEN<sup>5</sup> sind  $\lambda$  und  $\eta$  durch die Beziehung

$$\lambda/\eta = (1/M) (3,75 R + C_{\text{intra}}) \quad (3)$$

miteinander verknüpft, wo  $M$  = Molmasse,  $R$  = molare Gaskonstante,  $C_{\text{intra}}$  = innere Molwärme. Für unseren Vergleich setzen wir  $C_{\text{intra}}$  als molare Rotationswärme  $C_{\text{rot}}$  an und erweitern (3) durch einen verfügbaren Faktor  $F$ :

$$\lambda/\eta = (F/M) (3,75 R + C_{\text{rot}}). \quad (4)$$

Für Deuterium bei  $20^\circ\text{K}$  ist  $C_{\text{rot}} \ll R$ , und die differentielle Form von (4) heißt demnach

$$\frac{d\lambda}{\lambda} - \frac{d\eta}{\eta} = \frac{dF}{F} + \frac{dC_{\text{rot}}}{3,75 R}. \quad (5)$$

Durch Einsetzen von (1) und (2) in (5) ergibt sich

$$\frac{F(o-D_2) - F(n-D_2)}{F(D_2)} + \frac{C_{\text{rot}}(o-D_2) - C_{\text{rot}}(n-D_2)}{3,75 R} = (1,13 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}. \quad (6)$$

Nun ist

$$C_{\text{rot}}(n-D_2) = \frac{2}{3} C_{\text{rot}}(o-D_2) + \frac{1}{3} C_{\text{rot}}(p-D_2) \quad (7)$$

und folglich

$$C_{\text{rot}}(o-D_2) - C_{\text{rot}}(n-D_2) = \frac{1}{3} [C_{\text{rot}}(o-D_2) - C_{\text{rot}}(p-D_2)]. \quad (8)$$

Die Rotationswärmen  $C_{\text{rot}}$  ergeben sich aus den Zustandssummen der Rotation  $Q_{\text{rot}}$  gemäß

$$C_{\text{rot}} = R \frac{d}{dT} T^2 \frac{d \ln Q_{\text{rot}}}{dT}, \quad (9)$$

wobei

$$Q_{\text{rot}}(o-D_2) = 6 \sum_{l=0,2,4,\dots} (2l+1) \exp[-l(l+1)\sigma]$$

und

$$Q_{\text{rot}}(p-D_2) = 3 \sum_{l=1,3,5,\dots} (2l+1) \exp[-l(l+1)\sigma].$$

Dabei ist  $\sigma = \hbar^2/2 \Theta k T$  und  $\Theta$  = Trägheitsmoment.

<sup>5</sup> A. EUCKEN, Phys. Z. **14**, 324 [1913].

Bei 20 °K sind beim o-D<sub>2</sub> näherungsweise nur die Niveaus  $l=0$  und  $l=2$  besetzt, und beim p-D<sub>2</sub> nur das Niveau  $l=1$ . Es ist dann nach (9) näherungsweise

$$C_{\text{rot}}(\text{o-D}_2) = 180 R \sigma^2 e^{-6\sigma} \text{ und } C_{\text{rot}}(\text{p-D}_2) = 0. \quad (10)$$

Aus (8) und (10) folgt

$$\frac{C_{\text{rot}}(\text{o-D}_2) - C_{\text{rot}}(\text{n-D}_2)}{3,75 R} \equiv a(T) = 16 \sigma^2 e^{-6\sigma}. \quad (11)$$

Für D<sub>2</sub> im Grundzustand ist <sup>6</sup>

$$B = h/8 \pi^2 c \Theta = 30,429 \text{ cm}^{-1} \quad (12)$$

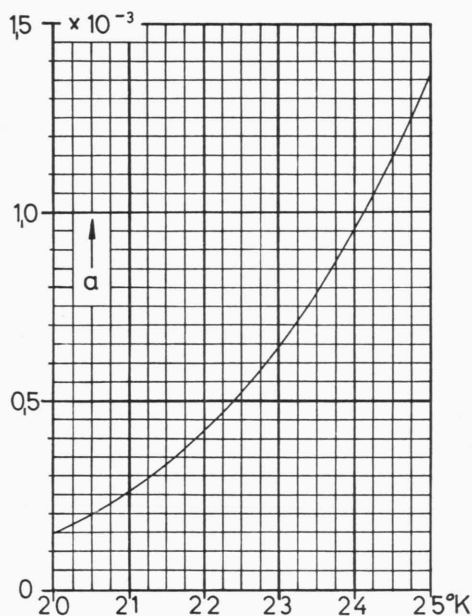


Abb. 1.  $a \equiv \{C_{\text{rot}}(\text{o-D}_2) - C_{\text{rot}}(\text{n-D}_2)\}/3,75 R$  als Funktion der absoluten Temperatur.

<sup>6</sup> G. HERZBERG, Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand Co., New York 1950. Die dem Zustand  $l=2$  entsprechende Vergrößerung von  $\Theta$  beträgt nur 2,3‰ und kann unberücksichtigt bleiben.

( $c$  = Lichtgeschwindigkeit), und folglich

$$\sigma = 43,77/T. \quad (13)$$

Durch Einsetzen von (13) in (11) erhält man den in Abb. 1 gezeigten Verlauf von  $a$  als Funktion von  $T$ <sup>7</sup>. In der Meßzelle betrug die Temperatur an der Wand 20,4 °K (Siedetemperatur des flüssigen H<sub>2</sub>) und am Heizdraht 22,9 °K, entsprechend der gemessenen Übertemperatur des Heizdrahtes von  $(2,5 \pm 0,2)$  °K. Nach Abb. 1 war demnach

$$0,19 \cdot 10^{-3} < \frac{C_{\text{rot}}(\text{o-D}_2) - C_{\text{rot}}(\text{n-D}_2)}{3,75 R} < 0,62 \cdot 10^{-3}, \quad (14)$$

und es folgt durch Vergleich mit (6)

$$0,21 \cdot 10^{-3} < \frac{F(\text{o-D}_2) - F(\text{n-D}_2)}{F(\text{D}_2)} < 1,24 \cdot 10^{-3}. \quad (15)$$

Unsere Messungen ergeben also eine Abweichung von der EUCKENSchen Beziehung. Der relative Unterschied der Wärmeleitfähigkeiten von o-D<sub>2</sub> und n-D<sub>2</sub> ist größer als man nach der EUCKENSchen Beziehung und dem relativen Unterschied der Viskositäten erwarten sollte. In weiteren Untersuchungen wäre u. a. zu prüfen, ob diese Abweichung beim Senken der Temperatur verschwindet, was man erwarten sollte, da sie für p-H<sub>2</sub> und n-H<sub>2</sub> bei 20,4 °K nicht vorhanden ist.

Herrn Prof. L. WALDMANN danken wir für sein Interesse an dieser Arbeit und Herrn Dr. W. LÖSER für zahlreiche Gasdichte-Bestimmungen. Die Arbeit wurde vom Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung und von der Deutschen Forschungsgemeinschaft durch Beihilfen unterstützt.

<sup>7</sup> Die Angaben von H. L. JOHNSTON und E. A. LONG (J. Chem. Phys. 2, 389 [1934]) sind für unsere Zwecke nicht genau genug.