

Die Wärmeleitfähigkeiten von reinem Para- und Ortho-Wasserstoffgas und ihren Gemischen bei 21 °K

K. H. MÜLLER, W. EICHENAUER, K. HEINZINGER und A. KLEMM

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

(Z. Naturforsch. **25 a**, 247–251 [1970]; eingegangen am 4. Dezember 1969)

The Thermal Conductivities of Pure Para and Pure Ortho Hydrogen Gas and Their Mixtures at 21 °K

Measurements on gases at 21 °K in the whole concentration range from pure p-H₂ to pure o-H₂ result in the equation

$$\lambda/\lambda_p = 1 - 3.61 \cdot 10^{-3} \gamma - 5.66 \cdot 10^{-3} \gamma^2.$$

λ and λ_p are the thermal conductivity coefficients of a mixture with the molar fraction γ of o-H₂ and of pure p-H₂ respectively. Existing theories assuming a spherical interaction potential can account for only about half the differences in thermal conductivities found experimentally.

Aus dem Unterschied der Kernspin- und Rotationszustände von Ortho- und Parawasserstoff (die Rotationsquantenzahlen von o-H₂ sind ungeradzahlig, die von p-H₂ geradzahlig) ergibt sich auch dann ein Unterschied der Wärmeleitfähigkeiten, wenn sich die Moleküle im Grundzustand der Rotation befinden, was bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffes praktisch der Fall ist. In einer früheren Arbeit¹ hatten wir die Wärmeleitfähigkeit von gasförmigen o-p-H₂-Gemischen bei dieser Temperatur im Konzentrationsbereich von 0 bis 75% o-H₂ gemessen. Diese Bereichsgrenzen entsprechen den thermodynamischen Gleichgewichtskonzentrationen bei tiefsten und höchsten Temperaturen. Neuerdings haben nun DEPATIE und MILLS² auf Grund der Arbeiten von CUNNINGHAM und Mitarbeitern^{3, 4} ein auf Verdrängungs-Gas-Chromatographie beruhendes Verfahren zur Anreicherung von o-H₂ angegeben, mit dem wir die für unsere Messungen benötigten Mengen an Gemischen mit mehr als 75% o-H₂ herstellen konnten. Wir berichten nunmehr über die Wärmeleitfähigkeit der Gemische im ganzen Konzentrationsbereich von 0 bis 100% o-H₂. Es ergab sich, daß o-H₂ bei 21 °K um 0,92% schlechter leitet als p-H₂.

Die Apparatur

Die Apparatur, die in ähnlicher Weise auch bei unseren früheren Messungen^{1, 5, 6} verwendet wurde, ist in Abb. 1 dargestellt. Die Herstellung der Gasgemische mit 0 bis 75% o-H₂ geschah in den Elementen 1 bis 9. Aus

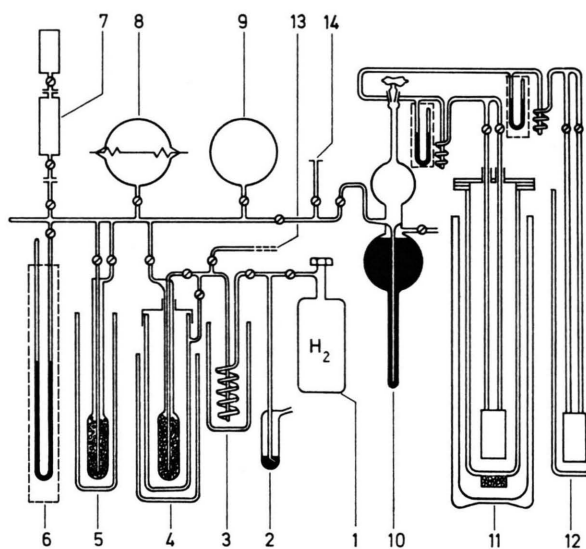


Abb. 1. Gesamtübersicht über den experimentellen Aufbau. Einzelheiten im Text.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. KLEMM, Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), D-6500 Mainz, Saarstraße 23.

¹ K. HEINZINGER, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **16 a**, 1338 [1961].

² D. A. DEPATIE u. R. L. MILLS, Rev. Sci. Instr. **39**, 105 [1968].

³ C. M. CUNNINGHAM u. H. C. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2377 [1958].

⁴ C. M. CUNNINGHAM, D. CHAPIN u. H. C. JOHNSTON, J. Am. Chem. Soc. **80**, 2382 [1958].

⁵ K. HEINZINGER, W. EICHENAUER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **18 a**, 762 [1963].

⁶ W. ÜEBELHACK, W. EICHENAUER, K. HEINZINGER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **22 a**, 1528 [1967].



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 digitalized 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.

der Vorratsflasche 1 und dem Quecksilberventil 2 wurde das Gas über die Kühlfalle 3 in das Umwandlungsgefäß 4, das Aktivkohle enthält, eingelassen. Hier wurde die Herstellung von Parawasserstoff durch Gleichgewichtseinstellung bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs vorgenommen (heterogene Tieftemperaturkatalyse). Das Dewargefäß für flüssigen Wasserstoff war in ein zweites Dewargefäß für flüssigen Stickstoff eingebaut. Zur Vorkühlung des Umwandlungsgefäßes auf die Temperatur des flüssigen Stickstoffs wurde der Vakuumraum des Wasserstoff-Dewargefäßes mit Wasserstoffgas geflutet.

Für die Gleichgewichtseinstellung an der gut ausgeheizten Aktivkohle erwies sich eine halbe Stunde als ausreichend. Das zweite Umwandlungsgefäß 5, das ebenfalls Aktivkohle enthält, diente in analoger Weise zur Gleichgewichtseinstellung bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs ($[o-H_2] : [p-H_2] \approx 1$). Normalwasserstoff als Meßgas wurde im Umwandler 8 hergestellt (heterogene Hochtemperaturumwandlung), einem Zweiliter-Rundkolben, in dem ein 0,1 mm starker Platindraht, angepunktet an Wolfram-Einschmelzelektroden, ausgespannt ist. Die Umwandlung des Wasserstoffes geschah bei Rotglut des Platindrahtes (Heizstrom ca. 1 A). Für die Umwandlungen in den Gefäßen 5 und 8 wurde als Gas stets Parawasserstoff aus dem Gefäß 4 verwendet, um gleiche Reinheit der Gase sicherzustellen. Weitere Zusammensetzungen wurden unter Zuhilfenahme des Quecksilbermanometers 6 durch Mischen in den kalibrierten Zylindern 7 erhalten. Die Molenbrüche ergaben sich so genauer als auf $\pm 0,01$. Der Schliff 14 diente zum Einfüllen der $o-H_2$ -angereicherten Gemische (Molenbruch γ des $o-H_2 > 0,75$) in die Meßzellen.

Diese Gase wurden nach CUNNINGHAM, CHAPIN und JOHNSTON⁴ durch Ausnutzung der bevorzugten Tieftemperaturadsorption der Orthowasserstoffmoleküle gegenüber den Paramolekülen an geeigneten Adsorbentien hergestellt. Die Bevorzugung beruht im wesentlichen auf der Rotationsbehinderung der rotierenden Orthomoleküle gegenüber den nichtrotierenden Paramolekülen. Der Trennfaktor an granuliertem $\gamma-Al_2O_3$ ist nach CUNNINGHAM und JOHNSTON³ bei 20°K von der Größenordnung 14. Entsprechend der technischen Verbesserung dieses Anreicherungsprinzips durch DEPATIE und MILLS² war der Kryostat für flüssigen Wasserstoff auf eine um einen Meter vertikal verschiebbare Plattform montiert. In diesem Kryostat befand sich, jedoch räumlich fixiert, die Trennsäule, ein mit 146 g $\gamma-Al_2O_3$ -Granulat (Lieferfirma: Aluminium Company of America) lose gefülltes, unten geschlossenes Edelstahlrohr von 130 cm Länge, 15 mm Durchmesser und 0,5 mm Wandstärke mit einem coaxialen, bis zum Boden reichenden, unten offenen Edelstahlrohr (ϕ 3 mm) als Säulenausgang. Eine Rundschnurdichtung im Kryostatendeckel um die Säule verhinderte das Eindringen von Luft in das Wasserstoffbad. Beim Trennprozeß wird zunächst die in flüssigen Wasserstoff tauchende Säule bei einem mittleren Druck von 50 Torr (Druckabfall über der Säule 20 Torr) mit Bombenwasserstoff gespült, bis das laufend analysierte Gas am Säulenausgang nach der anfänglichen Ortho-Wasserstoff-Verarmung wieder

Normalzusammensetzung zeigt. Dann wird der Säuleneingang geschlossen und der Kryostat mit einer Geschwindigkeit von 8 cm pro Minute gesenkt. Dabei findet, ausgehend von der Stelle, wo der Wasserstoff durch die Temperaturerhöhung desorbiert wird, eine Anreicherung von Orthowasserstoff statt, so daß im letzten Säulendrittel mit einem mittleren $o-H_2$ -Molenbruch von $> 0,9$ gerechnet werden konnte. Das Gas wurde in Kolben aufgefangen, wobei der Gasdruck weiter durch ein Überdruckventil auf 50 Torr gehalten wurde.

Die Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen wurden in einer Schleiermacher-Doppelzelle gemessen (Abb. 2). Die Widerstandsdrähte der Zellen waren in den einen Zweig einer stromstabilisierten Wheatstonebrücke geschaltet, so daß sie beim Brückenabgleich vom gleichen Strom

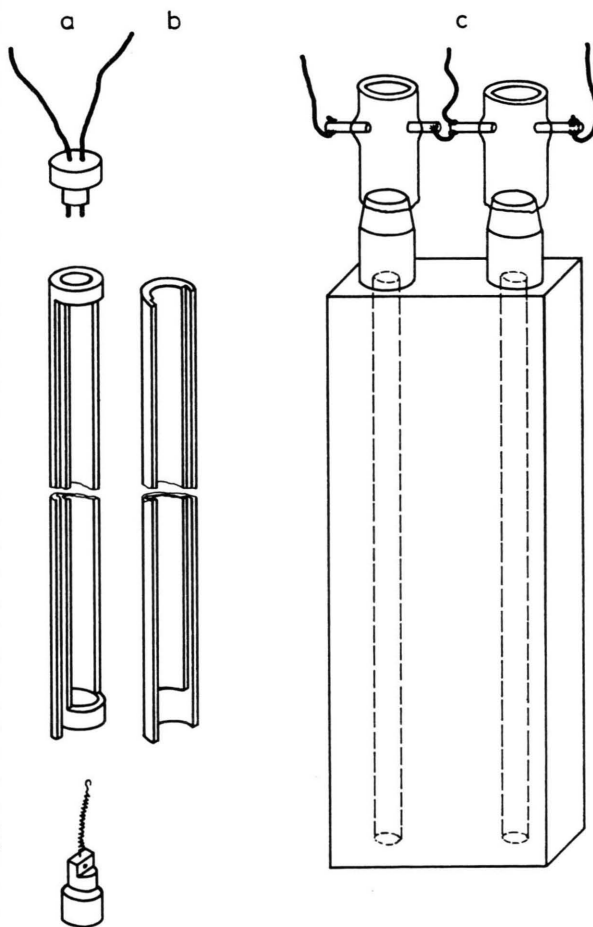


Abb. 2. Schleiermacher-Doppelzelle. a und b Meßzelle, c Kupferblock mit Kovaranglasungen.

durchflossen wurden. Damit war es möglich, die Wärmeleitfähigkeit des Meßgases in Bezug auf ein Vergleichsgas als Funktion von Widerstandsverhältnissen des anderen Brückenzeuges zu ermitteln¹. Zur Aufnahme der beiden Meßzellen diente ein Kupferblock c ($155 \times 60 \times 23$ mm³) mit zwei Bohrungen (ϕ 7 mm, Länge 150

mm). Jede Meßzelle besteht aus zwei Kupferteilchen a und b und zwei in Teil a sitzenden Teflonstopfen für die Drahtalterung. Der Meßdraht (Platin, ϕ 10 μ) ist an zwei durch den oberen Stopfen führenden Kupferdrähten weich angelötet und wird durch eine am unteren Stopfen befestigte Wolframfeder (ϕ 800 μ , Länge 10 mm) V-förmig gespannt. Am Kopfende des Kupferblockes c sind zwei dünnwandige, nach oben konisch abgedrehte Kovarröhren von 20 mm Länge hart eingelötet, an die zwei Glasrohre angeschmolzen sind, welche ihrerseits eingeschmolzene Kovarstäbe für die elektrische Verbindung nach außen tragen. Da Kovar als Eisen-Nickel-Legierung stark umwandlungskatalysierend wirkt, wurde es an den Innenseiten galvanisch verkupfert. Der Widerstand einer Meßzelle betrug bei Zimmertemperatur ca. 500 Ω , bei 20 °K noch 40 Ω .

Die Meßzellen waren, wie in Abb. 1 angedeutet, in einen Metallkryostaten eingebaut. Der Kupferblock war mit Perlonschnüren am Kryostatendeckel aufgehängt. Der Gasdruck in den Zellen wurde über die Toepler-Pumpe 10 (Abb. 1) eingestellt.

Die Meßgase wurden in der Schleiermacher-Doppelzelle 12 bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffes analysiert. Bei dieser Temperatur hängt λ stark und fast linear von γ ab, weil der Gang im wesentlichen auf dem Unterschied der Rotationswärmen von o-H₂ und p-H₂ beruht.

Eichgase mit bekanntem o-H₂-Gehalt wurden durch katalysierte Gleichgewichtseinstellung bei den Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes, des flüssigen Stickstoffes und des Glühdrahtes hergestellt. Die Analyse der Eichgase mit dem Molenbruch an o-H₂ $\gamma > 0,75$ erfolgte nach gezielter Zugabe von p-H₂ durch Messung im Bereich $\gamma < 0,75$. Mit der fast linearen Eichkurve (Galvanometerausgang gegen Molenbruch), die nur ein kleines in γ quadratisches Zusatzglied enthält, konnten Molenbrüche auf $\pm 0,01$ genau bestimmt werden.

Ausführung der Messungen

Das Verhältnis der Wärmeleitfähigkeiten zweier Gase a und b ergibt sich bei der Schleiermacher-Doppelzelle aus den gemessenen Widerstandsverhältnissen unter der Voraussetzung kleiner Wärmeleitfähigkeitsunterschiede durch folgende Beziehungen¹:

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

oder

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

Die Indizes beziehen sich auf Zelle und Füllung. Es bedeutet z. B. R_{1b}/R_{2a} das Widerstandsverhältnis, wenn sich Gas b in Zelle 1 und Gas a in Zelle 2 befindet. R_{10} und R_{20} sind die Widerstände von Zelle 1

und Zelle 2 bei Badtemperatur. Die Verhältnisse R_1/R_{20} und R_2/R_{10} sind nicht direkt meßbar. Sie müssen aus den Absolutwiderständen errechnet werden.

Die Messung der Absolutwiderstände R_1 und R_2 unter Meßbedingungen ist nicht genau genug, um zwischen Ortho- und Parawasserstoff zu unterscheiden. Es fehlt deshalb Index a oder b. Durch die dadurch bedingte Ungenauigkeit im Widerstandsverhältnis ist es gleich, ob sich bei Messung der Widerstandsverhältnisse R_1/R_2 und R_2/R_1 Gas a oder Gas b in beiden Zellen befindet; wichtig ist nur, daß sich in beiden Zellen das gleiche Gas befindet. Die Ungenauigkeit im Nenner ist nicht entscheidend, denn der Fehler im Zähler ist wesentlich größer, weil hier die Differenz zweier Zahlen steht, die in unserem Falle nur sehr wenig voneinander verschieden sind.

Die obigen Beziehungen legen folgende Reihenfolge für die Messungen nahe: Zuerst werden beide Zellen mit Gas a gefüllt (R_1/R_2 bzw. R_2/R_1), dann wird in Zelle 1 Gas a durch Gas b ersetzt (R_1/R_{2a} bzw. R_{2a}/R_{1b}). Zur Kontrolle werden beide Zellen erneut mit Gas a gefüllt. Endlich wird in Zelle 2 Gas a durch Gas b ersetzt (R_{1a}/R_{2b} bzw. R_{2b}/R_{1a}).

Einzelheiten bei der Ausführung der Messungen sind der Arbeit¹ zu entnehmen.

Meßergebnisse

In Tab. 1 sind die gemessenen Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen, bezogen auf die Wärmeleitfähigkeit von Parawasserstoff, in Abhängigkeit vom Molenbruch γ des Orthowasserstoffes zusammengestellt, und in Abb. 3 sind die Meßpunkte graphisch dargestellt. Die durchgezogene Kurve ist eine Ausgleichskurve zweiter Ordnung aus den in Tab. 1 angegebenen Meßwerten. Sie hat die Form

$$\lambda/\lambda_p - 1 = - (3,61 \gamma + 5,66 \gamma^2) \cdot 10^{-3}. \quad (2)$$

Das mittlere Residuum dieser Ausgleichskurve beträgt $0,15 \cdot 10^{-3}$. Die je vier Meßwerte für die Konzentrationen $\gamma = 0,5$ und $\gamma = 0,75$, welche sich ohne Mischprozeß einstellen lassen, sind ein Maß für die Genauigkeit der Wärmeleitfähigkeitsmessung. Danach erhält man folgende Mittelwerte mit einer mittleren quadratischen Fehlerabweichung:

$$\lambda_{(0.5)}/\lambda_p - 1 = - (3,18 \pm 0,15) \cdot 10^{-3}, \quad (3)$$

$$\lambda_{(0.75)}/\lambda_p - 1 = - (5,98 \pm 0,07) \cdot 10^{-3}. \quad (4)$$

| | | | | | | | | | | | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| γ | 0,15 | 0,22 | 0,27 | 0,31 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,50 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,75 | 0,92 | 0,92 | 0,96 | 1,00 |
| $-(\lambda/\lambda_p - 1) \cdot 10^3$ | 0,59 | 1,12 | 1,42 | 1,83 | 3,22 | 3,32 | 2,93 | 3,26 | 5,92 | 5,94 | 5,95 | 6,10 | 8,15 | 8,05 | 8,41 | 9,31 |

Tab. 1. Ergebnisse der Einzelmessungen.

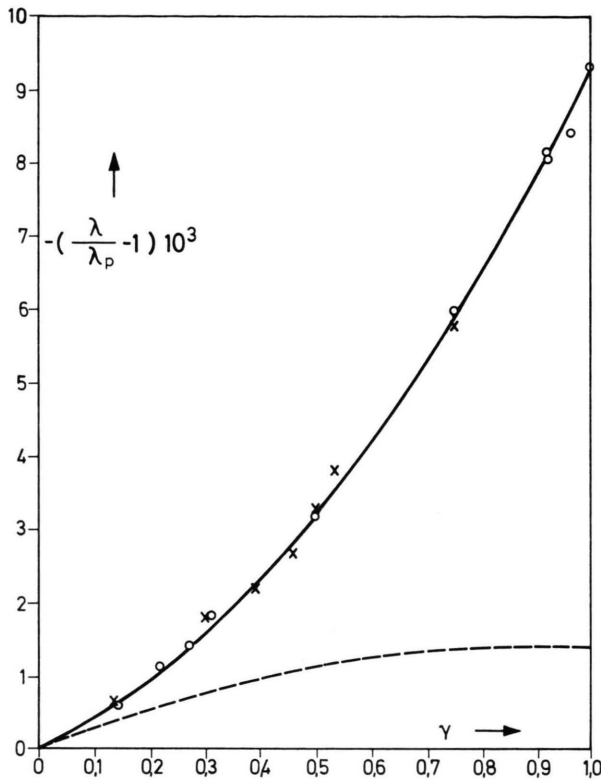


Abb. 3. Relative Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen von o-p-H₂-Gemischen bezogen auf p-H₂ in Abhängigkeit vom Molenbruch γ des o-H₂ bei 21 °K. Meßergebnisse: o diese Arbeit, x HEINZINGER, KLEMM und WALDMANN¹, ———— Ausgleichskurve nach Gl. (2), — — — — Theorie nach COHEN et al.⁸ gemäß Gl. (11).

In der Arbeit¹ ist für $\gamma = 0,75$ angegeben:

$$\lambda_{(0,75)}/\lambda_p - 1 = -(5,81 \pm 0,3) \cdot 10^{-3}. \quad (5)$$

Die weiteren Meßpunkte der Arbeit¹ sind ebenfalls in Abb. 3 eingetragen (x). Innerhalb der dort angegebenen Fehlergrenzen zeigt sich eine gute Übereinstimmung mit den Meßpunkten der vorliegenden Arbeit.

Im Druckbereich 30–80 Torr hängen die Meßergebnisse erwartungsgemäß nicht vom Druck ab. Mit dem Temperaturkoeffizienten der Heizdrähte, der zu $0,417 \Omega/\text{grad}$ bestimmt wurde, ergibt sich

während der Messung eine Übertemperatur der Heizdrähte gegenüber der Badtemperatur von $1,2^\circ$. Der durch die Zellen fließende Strom beträgt 10 mA. Als Meßtemperatur wird das arithmetische Mittel aus Heizdrahttemperatur und Badtemperatur, also 21°K , angenommen. Die scheinbare Abhängigkeit der relativen Wärmeleitfähigkeitsdifferenz vom Zellenstrom zeigt den in diesem Temperaturbereich zu erwartenden Verlauf, nämlich die Zunahme der Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen mit abnehmender Zellenstromstärke. Für die relative Differenz von Normalwasserstoff gegen Parawasserstoff ergibt sich eine Abnahme von $0,27 \cdot 10^{-3}/\text{mA}$. Mit der Festlegung der Meßtemperatur als dem arithmetischen Mittel aus Draht und Badtemperatur entspräche dies einem Temperaturfaktor von rund $0,5 \cdot 10^{-3}/\text{grad}$. In diesem Sinne wirkt sich die obengenannte Unsicherheit der Kenntnis der Meßtemperatur auf den Meßwert selbst aus. Eine wesentliche Verkleinerung der Stromstärke und damit der Übertemperatur der Heizdrähte ist nicht möglich, weil das eine unverhältnismäßig starke Zunahme des Meßfehlers zur Folge hätte.

Diskussion

In älteren theoretischen Arbeiten zu unserem Problem^{7–9} wird wegen der Nichtanregbarkeit höherer Rotationszustände bei Temperaturen des flüssigen Wasserstoffes vorausgesetzt, daß das Wechselwirkungspotential der H₂-Moleküle zentralsymmetrisch sei. Um Ergebnisse dieser Theorie mit denen unserer Experimente zu vergleichen, berechnen wir aus unseren Messungen Verhältnisse von Stoßintegralen bei zentralsymmetrischer Wechselwirkung.

In der ersten Näherung der Chapman-Enskog'schen Theorie kann die Wärmeleitfähigkeit eines binären Gemisches aus isobaren, einatomigen Gasen in der Form

$$\lambda = \frac{25 k T c_v}{16} \cdot \frac{1 + A_k Z}{\Omega + A_k \bar{\Omega}} \quad (6)$$

geschrieben werden¹⁰. Nur Ω , $\bar{\Omega}$ und Z hängen vom Mischungsverhältnis ab. Bezeichnet man die Part-

⁷ G. FALK u. A. MANN, Z. Phys. **142**, 277 [1955].

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

⁹ H. F. P. KNAPP u. J. J. M. BEENAKKER, Physica **27**, 523 [1961].

¹⁰ L. WALDMANN, Physica **30**, 914 [1964].

ner des Gemisches mit o und p, und ist λ_p die Wärmeleitfähigkeit des reinen Gases p, so gilt

$$\frac{\lambda}{\lambda_p} = \frac{\Omega_{pp}^{(2,2)} (1 + A_i Z)}{\Omega + A_i \bar{\Omega}}. \quad (7)$$

Ω , $\bar{\Omega}$ und Z sind Funktionen der Stoßintegrale $\Omega_{oo}^{(2,2)}$, $\Omega_{op}^{(2,2)}$ und $\Omega_{pp}^{(2,2)}$, und A_i der Stoßintegrale $\Omega_{op}^{(1,1)}$, $\Omega_{op}^{(1,2)}$, $\Omega_{op}^{(1,3)}$ und $\Omega_{op}^{(2,2)}$. Die Entwicklung von (7) nach relativen Differenzen der Stoßintegrale ergibt in linearer Näherung

$$-\left(\frac{\lambda}{\lambda_p} - 1\right) = 2 \left(\frac{\Omega_{op}^{(2,2)}}{\Omega_{pp}^{(2,2)}} - 1 \right) \gamma + \left[\left(\frac{\Omega_{oo}^{(2,2)}}{\Omega_{pp}^{(2,2)}} - 1 \right) - 2 \left(\frac{\Omega_{op}^{(2,2)}}{\Omega_{pp}^{(2,2)}} - 1 \right) \right] \gamma^2, \quad (8)$$

wo γ der Molenbruch des Partners o ist. Andererseits genügt die Wärmeleitfähigkeit von o-p-H₂-Gemischen bei 21 °K nach unseren Messungen der Beziehung

$$-\left(\frac{\lambda}{\lambda_p} - 1\right) = 3,61 \cdot 10^{-3} \gamma + 5,66 \cdot 10^{-3} \gamma^2. \quad (9)$$

Durch Vergleich von (8) und (9) ergibt sich

$$\Omega_{oo}^{(2,2)}/\Omega_{pp}^{(2,2)} = 1,00927; \quad \Omega_{op}^{(2,2)}/\Omega_{pp}^{(2,2)} = 1,00181. \quad (10)$$

Wenn man der Theorie ein zentralsymmetrisches Wechselwirkungspotential zugrundelegt, sind zwei „reine“ Fälle zu unterscheiden. Entweder das Wechselwirkungspotential bei den oo-, op- und pp-Zweierstößen wird als gleich angenommen, aber der Unterschied der Symmetrieforderungen, welche die Zweiteilchenwellenfunktionen bei den verschiedenen Zweierstößen zu erfüllen haben, wird berücksichtigt (Symmetrieeffekt). Oder diese Symmetrieunterschiede werden vernachlässigt, aber der Unterschied in den Wechselwirkungspotentialen bei den verschiedenen Zweierstößen wird berücksichtigt (Potentialeffekt).

Beim reinen Symmetrieeffekt ist, wie FALK und MANN⁷ gezeigt haben, der Faktor vor γ^2 in (8) negativ. Insbesondere ergibt sich aus einer Arbeit

von COHEN, OFFERHAUS, VAN LEEUWEN, ROOS und DE BOER⁸, die ein aus der Hochtemperaturabhängigkeit des zweiten Virialkoeffizienten gewonnenes (6; 12)-Lennard-Jones-Potential verwenden, bei konsistenter Auswertung der in der Arbeit⁸ angegebenen Stoßintegrale, für H₂ bei 21 °K.

$$-\left(\frac{\lambda}{\lambda_p} - 1\right) = 3,11 \cdot 10^{-3} \gamma - 1,74 \cdot 10^{-3} \gamma^2 \quad (11)$$

also $\Omega_{oo}^{(2,2)}/\Omega_{pp}^{(2,2)} = 1,00137$, $\Omega_{op}^{(2,2)}/\Omega_{pp}^{(2,2)} = 1,00156$. Wir haben die sich aus (11) ergebende theoretische Kurve in Abb. 3 mit eingezeichnet. Sie hat, wie es beim reinen Symmetrieeffekt sein muß, ein Extremum bei $\gamma = 0,9$, dem Isogemisch.

Den reinen Potentialeffekt haben KNAAP und BEENAKKER⁹ berechnet, indem sie der Rotationsaufweitung der o-H₂-Moleküle gegenüber den nicht rotierenden p-H₂-Molekülen durch einen entsprechenden Unterschied im (6; 12)-Lennard-Jones-Potential Rechnung tragen.

Sie finden für H₂ bei 21 °K

$$\Omega_{oo}^{(2,2)}/\Omega_{pp}^{(2,2)} = 1,0031. \quad (12)$$

Addiert man die beiden „reinen“ Effekte, so ergibt sich

$$\Omega_{oo}^{(2,2)}/\Omega_{pp}^{(2,2)} = 1,0045. \quad (13)$$

Das ist etwa die Hälfte des empirischen Wertes.

Experimentell prüfbare Ergebnisse weiterer Untersuchungen, wie sie von NIBLETT und TAKAYANAGI¹¹ mit der Berücksichtigung nichtsphärischer Potentialkomponenten in Angriff genommen wurden, liegen noch nicht vor. Doch ist es nach WALDMANN¹² zweifelhaft, ob diese verfeinerte Theorie eine quantitativ hinreichende Beschreibung der Transportkoeffizienten von Ortho- und Parawasserstoff liefern wird, wenn nicht gleichzeitig die Abhängigkeit der Verteilungsfunktion vom inneren Bahndrehimpuls der o-H₂-Moleküle berücksichtigt wird.

¹¹ P. D. NIBLETT u. K. TAKAYANAGI, Proc. Roy. Soc. London A **250**, 222 [1959].

¹² L. WALDMANN, Physica **30**, 17 [1964].