

Zeitschrift: Helvetica Physica Acta
Band: 38 (1965)
Heft: III

Artikel: Das Ortho-para-Gleichgewicht von H₂, D₂ und T₂
Autor: Frauenfelder, R. / Heinrich, F. / Olin, J.B.
DOI: <https://doi.org/10.5169/seals-113596>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist die Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften auf E-Periodica. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Zeitschriften und ist nicht verantwortlich für deren Inhalte. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern beziehungsweise den externen Rechteinhabern. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen sowie auf Social Media-Kanälen oder Webseiten ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. [Mehr erfahren](#)

Conditions d'utilisation

L'ETH Library est le fournisseur des revues numérisées. Elle ne détient aucun droit d'auteur sur les revues et n'est pas responsable de leur contenu. En règle générale, les droits sont détenus par les éditeurs ou les détenteurs de droits externes. La reproduction d'images dans des publications imprimées ou en ligne ainsi que sur des canaux de médias sociaux ou des sites web n'est autorisée qu'avec l'accord préalable des détenteurs des droits. [En savoir plus](#)

Terms of use

The ETH Library is the provider of the digitised journals. It does not own any copyrights to the journals and is not responsible for their content. The rights usually lie with the publishers or the external rights holders. Publishing images in print and online publications, as well as on social media channels or websites, is only permitted with the prior consent of the rights holders. [Find out more](#)

Download PDF: 21.02.2026

ETH-Bibliothek Zürich, E-Periodica, <https://www.e-periodica.ch>

Das Ortho-para-Gleichgewicht von H₂, D₂ und T₂

von **R. Frauenfelder** und **F. Heinrich**

Laboratorium für Kernphysik der ETH

und **J. B. Olin**

Stanford Research Institute

(6. I. 65)

Summary: The thermodynamic ortho-para-equilibria in the H₂, D₂ and T₂ systems were determined in the temperature range from 20 to 250°K with an accuracy of 0.4, 0.1 and 0.6% paraconcentration respectively. In order to produce equilibrium mixtures of gases corresponding to the theory by Dennison the hydrogen isotopes were adsorbed on CeO₂. After ortho-para-transition had taken place a small sample of the adsorbed gas was isothermally desorbed and the para content determined through a comparative measurement of thermal conductivity. The thermal conductivity cells were calibrated using a mixture of normal gas and gas which had been equilibrated at 20°K. These cells were operated at liquid nitrogen temperature. They contained thermistors with a large temperature coefficient permitting 0.01% relative changes in thermal conductivity to be determined reproducibly. The maximum deviation between measured equilibrium concentrations and those computed according to the theory by Dennison amounted to 1.6 and 0.6% para concentration for H₂ and D₂ respectively, but to 6.0% for T₂. The ionizing effect of tritium β-activity is the probable cause for this difference in behaviour. Further consequences of the β-radiation are a *p* → *o* reversion of T₂ in the gas phase at room temperatures ($T_{1/2} \sim 100$ min.) and a *o* → *p* conversion in solid T₂ at 4.3°K [$T_{1/2} = (90 \pm 10)$ min.].

1. Einleitung

Für den von EUCKEN¹⁾ 1912 entdeckten Abfall der Rotationswärme des Wasserstoffs bei tiefen Temperaturen fand erst 1927 DENNISON²⁾ eine quantitativ befriedigende Erklärung. Er ging dabei von der Feststellung aus, dass zwischen den beiden Kernspinmodifikationen des Wasserstoffs ein starkes Übergangsverbot besteht. Danach stellt sich beim Abkühlen von Wasserstoff auf tiefe Temperaturen das thermodynamische Ortho-para-Mischungsverhältnis nicht ein; vielmehr bleibt die der Zimmertemperatur entsprechende Zusammensetzung des normalen Wasserstoffs (*n*-H₂) eingefroren.

1929 zeigten BONHOEFFER und HARTECK³⁾, dass das Übergangsverbot durch Adsorption des Wasserstoffs an geeigneten Katalysatoren aufgehoben wird und dass zum Beispiel an Aktivkohle bei 20°K praktisch reiner *p*-H₂ hergestellt werden kann. Im Anschluss an die Bonhoefferschen Versuche wurde der Mechanismus der *o*-*p*-Konversion an den verschiedensten Katalysatoren in zahlreichen Arbeiten unter-

sucht. Die Herstellung möglichst wirksamer Katalysatoren ist in neuerer Zeit bei der Grossproduktion von flüssigem p -H₂ von technischer Bedeutung (SCHMAUCH und SINGLETON⁴).

Nach dem Erscheinen der Dennisonschen Arbeit ergänzte man die älteren Messungen der Rotationswärme von n -H₂ durch Messungen der Rotationswärmenden von n -D₂⁵), von nahezu reinem p -H₂⁶) und von HD⁷) sowie durch genauere Messungen der Rotationswärme von n -H₂⁸). Die quantitative, experimentelle Bestätigung der Dennisonschen Theorie beruht ausschliesslich auf diesen Messungen. Für gasförmiges Tritium wurden bis jetzt weder die Rotationswärme noch das o - p -Mischungsverhältnis im thermodynamischen Gleichgewicht gemessen. Selbst für H₂ und D₂ liegen bisher keine genauen Messungen der Gleichgewichtskonzentrationen über ein breites Temperaturintervall vor. Es wurde vielmehr gemeinhin als selbstverständlich angenommen, dass bei der Adsorption des Gases ein Gleichgewicht im Sinne der Dennisonschen Theorie entsteht.

Erst 1954 konnte SANDLER⁹) zeigen, dass sich bei Verwendung der Adsorbentien Aktivkohle und TiO₂ bei 90°K in der physikalisch adsorbierten Phase ein Mischungsverhältnis einstellt, das merklich von dem nach DENNISON für das freie Gas berechneten Wert abweicht. Denselben, aber wesentlich ausgeprägteren Effekt stellten bei 20°K CUNNINGHAM und JOHNSTON¹⁰) an Al₂O₃ und VAN ITTERBEEK *et al.*¹¹) an Glas fest. In allen Fällen erfolgte eine bevorzugte Adsorption von o -H₂ bzw. p -D₂, welche es CUNNINGHAM *et al.*¹²) sowie KWANN¹³) ermöglichte, die allotropen Modifikationen vollständig zu trennen.

Zur Erklärung dieses Verhaltens gehen verschiedene Autoren⁹⁾¹⁴⁾¹⁵⁾ von der Annahme einer Behinderung der Molekülrotation in der adsorbierten Phase aus. Dieses Modell sagt eine starke Abhängigkeit des Trenneffektes von der Temperatur, dem Molekülträgheitsmoment und von der Beschaffenheit der Katalysatoroberfläche voraus. Die an verschiedenen Adsorbentien und bei nur zwei Temperaturen durchgeführten Messungen⁹⁾¹⁰⁾¹¹) gestatten deshalb keinen schlüssigen Vergleich zwischen Theorie und Experiment.

Anderseits wirft die Entdeckung dieser Trenneffekte die Frage auf, nach welcher Methode und mit welcher Genauigkeit die Herstellung von Gleichgewichtsmischungen im Sinne der Dennisonschen Theorie möglich ist.

2. Berechnung der Gleichgewichtskonzentrationen des freien Gases

Die Berechnung der thermodynamischen Eigenschaften von Gasen aus dem spektroskopisch ermittelten Termschema des Moleküls ist wohlbekannt*). Sie wurde für H₂ von GIAUQUE¹⁶), für D₂ von JOHNSTON und LONG¹⁷) und für T₂ von JONES¹⁸) durchgeführt. Die Resultate dieser Berechnungen sind jedoch für eine so geringe Zahl von Temperaturen tabelliert, dass eine präzise Interpolation unmöglich ist. In Anbetracht der Genauigkeit der vorliegenden Messungen war daher eine Neuberechnung der Gleichgewichtskonzentrationen notwendig.

Die dabei verwendeten Rotationskonstanten B_0 , D_0 und H_0 sind in Tabelle 1 aufgeführt. Sie basieren auf neueren Präzisionsmessungen des reinen Rotations-Raman-effektes von H₂, D₂ und HD von STOICHEFF¹⁹). Die Daten für H₂ und D₂ wurden der

*) Siehe Fussnote auf Seite 281.

Tabelle 1
Rotationskonstanten der Wasserstoffisotope

Molekül	B_0 (cm ⁻¹)	D_0 (cm ⁻¹)	H_0 (cm ⁻¹)
H ₂	59,3392	0,04599	$5,2 \cdot 10^{-5}$
D ₂	29,9105	0,01134	$3,6 \cdot 10^{-6}$
T ₂	20,0400	0,00517	$1,9 \cdot 10^{-6}$

Stoicheffschen Arbeit direkt entnommen, während die Konstanten für T₂ aus denjenigen für H₂ auf Grund der bekannten Isotopiebeziehungen (siehe zum Beispiel DUNHAM²⁰) berechnet wurden. Dabei wurde für das Verhältnis der Molekülmassen von H₂ und T₂ der Wert 0,334153 eingesetzt. Die Werte der benützten Fundamentalkonstanten sind: $h = 6,62554 \cdot 10^{-27}$ erg sec, $k = 1,38053 \cdot 10^{-16}$ erg Grad⁻¹ und $c = 2,99792 \cdot 10^{10}$ cm sec⁻¹. Die berechneten Zustandssummen und Gleichgewichtskonzentrationen sind in Tabelle 2 aufgeführt. Ihre Fehlergrenzen sind kleiner als eine halbe Einheit der letzten angegebenen Stelle.

*) Die Zustandssummen Z^o und Z^p der ungehinderten Molekülrotation sind für die beiden Modifikationen der Wasserstoffisotope durch folgende Ausdrücke gegeben:

$$Z^o = \sum_J g^o \cdot (2J + 1) \cdot \exp \left[-\frac{E_J}{kT} \right]$$

mit

$$\left. \begin{array}{ll} J = 1, 3, 5, \dots \\ g^o = 3 \end{array} \right\} \text{für H}_2 \text{ und T}_2, \quad \left. \begin{array}{ll} J = 0, 2, 4, \dots \\ g^o = 6 \end{array} \right\} \text{für D}_2$$

und

$$Z^p = \sum_J g^p \cdot (2J + 1) \cdot \exp \left[-\frac{E_J}{kT} \right]$$

mit

$$\left. \begin{array}{ll} J = 0, 2, 4, \dots \\ g^p = 1 \end{array} \right\} \text{für H}_2 \text{ und T}_2, \quad \left. \begin{array}{ll} J = 1, 3, 5, \dots \\ g^p = 3 \end{array} \right\} \text{für D}_2.$$

g^o und g^p sind die Multiplizitäten der Kernspinwellenfunktionen. J ist die Rotationsquantenzahl und E_J die zugehörige Rotationsenergie. Aus den Zustandssummen erhält man für die beiden Modifikationen des freien Gases die Rotationswärmen

$$C_{rot}^{o,p} = \frac{d}{dT} \left(R T^2 \cdot \frac{d}{dT} \ln Z^{o,p} \right)$$

und die Molenbrüche im thermodynamischen Gleichgewicht

$$c_{Gas}^{o,p} = \frac{Z^{o,p}}{(Z^o + Z^p)}.$$

E_J stimmt bis auf den Faktor $h c$ mit dem Termschema $F_0(J)$ der reinen Molekülrotation überein, welches nach HERZBERG²¹) durch folgenden Ausdruck darstellbar ist:

$$F_0(J) = B_0 \cdot J(J + 1) - D_0 \cdot J^2(J + 1)^2 + H_0 \cdot J^3(J + 1)^3.$$

Tabelle 2

Zustandssummen Z^o und Z^p der ungehinderten Molekülrotation der allotropen Modifikationen der Wasserstoffisotope und Gleichgewichtskonzentrationen c_{Gas} als Funktion der Temperatur T

H ₂				D ₂				T ₂			
T	Z^o	Z^p	c_{Gas}^p	T	Z^o	Z^p	c_{Gas}^o	T	Z^o	Z^p	c_{Gas}^p
°K		% p-H ₂	°K		% o-D ₂	°K		% K		% p-T ₂	
15	0,0001	1,0000	99,99	10	6,0000	0,0012	99,98	10	0,0283	1,0000	97,25
20	0,0018	1,0000	99,82	15	6,0000	0,0291	99,52	12,5	0,0895	1,0000	91,79
25	0,0098	1,0000	99,03	20	6,0001	0,1221	98,01	15	0,1930	1,0000	83,82
30	0,0306	1,0000	97,03	25	6,0010	0,2886	95,41	17,5	0,3342	1,0003	74,96
35	0,0690	1,0000	93,54	30	6,0056	0,5119	92,15	20	0,5045	1,0009	66,49
40	0,1269	1,0000	88,74	35	6,0191	0,7712	88,64	22,5	0,6950	1,0023	59,05
50	0,2975	1,0002	77,07	40	6,0479	1,0484	85,23	25	0,8973	1,0050	52,83
60	0,5251	1,0010	65,59	45	6,0979	1,3314	82,08	27,5	1,1069	1,0094	47,70
70	0,7881	1,0034	56,01	50	6,1736	1,6122	79,29	30	1,3182	1,0160	43,53
80	1,0686	1,0085	48,56	55	6,2773	1,8861	76,90	32,5	1,5284	1,0246	40,13
90	1,3543	1,0173	42,90	60	6,4096	2,1505	74,88	35	1,7353	1,0359	37,38
100	1,6372	1,0305	38,63	65	6,5701	2,4044	73,21	37,5	1,9375	1,0500	35,15
110	1,9128	1,0485	35,41	70	6,7567	2,6480	71,84	40	2,1343	1,0666	33,32
120	2,1786	1,0714	32,97	75	6,9674	2,8813	70,74	45	2,5103	1,1076	30,61
130	2,4336	1,0990	31,11	80	7,1998	3,1056	69,86	50	2,8633	1,1581	28,80
140	2,6782	1,1311	29,69	90	7,7184	3,5307	68,61	55	3,1958	1,2166	27,57
160	3,1380	1,2067	27,77	100	8,2919	3,9314	67,84	60	3,5110	1,2817	26,74
180	3,5655	1,2951	26,65	110	8,9075	4,3145	67,37	65	3,8124	1,3519	26,18
200	3,9690	1,3926	25,97	130	10,2111	5,0487	66,92	70	4,1031	1,4266	25,80
250	4,9146	1,6606	25,26	150	11,5680	5,7613	66,75	80	4,6613	1,5841	25,36
300	5,8187	1,9469	25,07	200	15,0391	7,5172	66,67	100	5,7311	1,9180	25,08
350	6,7110	2,2393	25,02	250	18,5410	9,2703	66,67	150	8,3446	2,7817	25,00

3. Prinzip der Konzentrationsmessungen

Das Ziel dieser Arbeit ist, in einem grossen Temperaturintervall o-p-Gleichgewichtsmischungen aller drei Gase H₂, D₂ und T₂ im Sinne der Dennisonischen Theorie herzustellen und zu analysieren. Die einzige Methode zur Einstellung des o-p-Gleichgewichtes bei tiefen Temperaturen ist die durch paramagnetische Oberflächenzentren bewirkte heterogene Tieftemperaturkatalyse (SCHMAUCH und SINGLETON⁴)). Wegen des in der Einleitung erwähnten Separationseffektes unterscheiden sich die Gleichgewichtskonzentrationen $c_{ads}^{o,p}$ des adsorbierten Gases merklich von $c_{Gas}^{o,p}$. Trotzdem kann bei Wahl geeigneter experimenteller Bedingungen die Herstellung von Gleichgewichtsmischungen gelingen, deren Konzentrationen mit $c_{Gas}^{o,p}$ übereinstimmen. Diese Bedingungen können wie folgt realisiert werden:

a) *Adsorbiertes Gas im thermodynamischen Gleichgewicht mit der Gasphase.* In einem System, bestehend aus Katalysator, adsorbierte Phase und Gasphase bestehe

thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der gasförmigen und der adsorbierten *o*-Komponente, zwischen der gasförmigen und der adsorbierten *p*-Komponente sowie zwischen der *o*- und *p*-Komponente in der adsorbierten Phase. Dann besteht auch thermodynamisches Gleichgewicht zwischen der *o*- und *p*-Komponente in der Gasphase.

b) *Desorption des Gases ins Vakuum*. Die isotherme Desorption der adsorbierten Phase ins Vakuum lässt sich, wie im folgenden gezeigt wird, so leiten, dass die Anreicherung des *o*-H₂ (*o*-T₂, *p*-D₂) in der adsorbierten Phase durch die schnellere Desorption des *p*-H₂ (*p*-T₂, *o*-D₂) gerade derart kompensiert wird, dass die Konzentrationen $c_{des}^{o,p}$ des desorbierten Gases mit $c_{Gas}^{o,p}$ übereinstimmen. Dazu wird angenommen, dass die Bewegung der adsorbierten Moleküle in eine Translation parallel zur Katalysatoroberfläche, eine Oszillation des Molekülschwerpunktes senkrecht zur Oberfläche und eine Molekülrotation separierbar sei. Ferner wird (vorerst) angenommen, dass im desorbierten wie auch im adsorbierten Gas nur der energieärmste *o*-bzw. *p*-Rotationszustand besetzt ist.

Mit $i = o$ bzw. p sei:

$(E^o - E^p)_{Gas}$ bzw. $(E^o - E^p)_{ads}$ die Energiedifferenz zwischen dem *o*- und *p*-Rotationszustand in der Gas- bzw. adsorbierten Phase;

r_{Gas}^i bzw. r_{ads}^i die Multiplizität des *i*-Rotationszustandes in der Gas- bzw. adsorbierten Phase;

t die Zeit nach Beginn der Desorption;

N_{ads}^i bzw. $N_{ads}^i(0)$ die Anzahl der zu den Zeiten t bzw. 0 adsorbierten *i*-Moleküle;

A^i die Aktivierungsenergie für die Desorption der *i*-Moleküle;

N_{des}^i die Anzahl der im Zeitintervall 0 . . . t desorbierten *i*-Moleküle.

Sofern bei der Desorption die Energieverteilung der adsorbierten Moleküle nicht wesentlich modifiziert wird und wenn während der Desorption keine *o*-*p*-Konversion stattfindet, gilt für die Desorptionsraten der Ansatz

$$-dN_{ads}^i = dt \cdot N_{ads}^i \cdot k^i \cdot \exp\left[\frac{-A^i}{kT}\right], \quad (1)$$

worin k^i eine Geschwindigkeitskonstante ist. Integration von (1) führt unter Berücksichtigung der Massenerhaltung auf

$$N_{des}^i = N_{ads}^i(0) \cdot (1 - \exp[-x^i t]), \quad (2a)$$

$$x^i \equiv k^i \cdot \exp\left[\frac{-A^i}{kT}\right]. \quad (2b)$$

Wird nur wenig Gas desorbiert, das heisst wenn $N_{des}^i \ll N_{ads}^i(0)$, so folgt nach Entwicklung der *e*-Funktion

$$\left(\frac{c^o}{c^p}\right)_{des} \equiv \left(\frac{N^o}{N^p}\right)_{des} = \left(\frac{N^o(0)}{N^p(0)}\right)_{ads} \cdot \frac{k^o}{k^p} \cdot \exp\left[\frac{-(A^o - A^p)}{kT}\right]. \quad (3)$$

Nach der Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeit (siehe zum Beispiel GLASSTONE *et al.*²²) gilt näherungsweise

$$\frac{k^o}{k^p} = 1. \quad (4)$$

Die Differenz der Aktivierungsenergien ist in guter Näherung

$$A^o - A^p = (E^o - E^p)_{Gas} - (E^o - E^p)_{ads}. \quad (5)$$

Mit Benutzung der Zustandssummenverhältnisse für die Rotationsgrundzustände der Modifikationen

$$\left(\frac{N^o(0)}{N^p(0)} \right)_{ads} \equiv \left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{ads} = \frac{g^o}{g^p} \cdot \left(\frac{r^o}{r^p} \right)_{ads} \cdot \exp \left[\frac{-(E^o - E^p)_{ads}}{k T} \right], \quad (6)$$

$$\left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{Gas} = \frac{g^o}{g^p} \cdot \left(\frac{r^o}{r^p} \right)_{Gas} \cdot \exp \left[\frac{-(E^o - E^p)_{Gas}}{k T} \right] \quad (7)$$

erhält man durch Einsetzen von (4) bis (7) in (3)

$$\left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{des} = \left(\frac{r^o}{r^p} \right)_{ads} \cdot \left(\frac{r^p}{r^o} \right)_{Gas} \cdot \left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{Gas}. \quad (8)$$

Für den von SANDLER⁹⁾ betrachteten Fall des **flachen Rotators** gilt*) $r^o_{ads} = 2$, $r^p_{ads} = 1$, und mit $r^o_{Gas} = 3$, $r^p_{Gas} = 1$ folgt aus (8)

$$\left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{des} = \frac{2}{3} \cdot \left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{Gas}. \quad (9)$$

Ein von EVETT¹⁴⁾ vorgeschlagenes, **realistischeres Modell** eines adsorbierten, homonuklearen, zweiatomigen Moleküls beruht auf der Molekül-Oberflächen-Wechselwirkung

$$V = -2C + K \cdot (z - z_0)^2 + \left(\frac{K d^2}{4} \right) \cdot \cos^2 \vartheta.$$

Darin bedeuten z den senkrechten Abstand des Molekülschwerpunktes von der Oberfläche, ϑ den Winkel zwischen z -Achse und Molekülachse und d den Abstand der Atomkerne im Molekül; C , K und z_0 sind Konstanten. Die Lösung der Schrödinger-Gleichung für das Potential V zeigt, dass der dreifach entartete, tiefste o -Rotationszustand des freien Rotators bei der Adsorption in zwei Rotationszustände mit Energien E_{ads}^{o1} bzw. E_{ads}^{o2} und Entartungen $r_{ads}^{o1} = 2$ bzw. $r_{ads}^{o2} = 1$ aufspaltet. Werden bei der Herleitung der Desorptionsraten diese beiden o -Rotationszustände in Rechnung gestellt, so erhält man an Stelle von (8)

$$\left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{des} = \left(\frac{r^{o1} + r^{o2}}{r^p} \right)_{ads} \cdot \left(\frac{r^p}{r^o} \right)_{Gas} \cdot \left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{Gas}. \quad (10)$$

Einsetzen der Multiplizitäten ergibt

$$\left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{des} = \left(\frac{c^o}{c^p} \right)_{Gas}. \quad (11)$$

*) Für die Fermionen H_2 und T_2 . Für das Boson D_2 sind hier und im folgenden die Indizes o und p bei E und r zu vertauschen. Beim «flachen» Rotator liegt die Molekülachse parallel zur Oberfläche des Adsorbens.

(11) gilt nur für mässige Rotationsbehinderungen, das heisst nur für nicht zu grosse Werte von $y^2 \equiv d^2 K / 4 \hbar c B_0$; denn für $y^2 \rightarrow \infty$ gilt nach EVETT¹⁴⁾ ($E_{ads}^{o2}/k T \rightarrow \infty$), so dass der Rotationszustand der Energie E_{ads}^{o2} unbesetzt ist und (10) durch (8) bzw. (11) durch (9) zu ersetzen ist.

Diese Überlegungen führen zu dem im Blockschema Figur 1 am Beispiele des H₂ erläuterten prinzipiellen Gang der Konzentrationsmessungen. H₂ wird bei einer wohldefinierten Temperatur T an CeO₂ physikalisch adsorbiert. Hat sich das thermodynamische Gleichgewicht eingestellt, so wird wenig H₂ isotherm desorbiert und seine Zusammensetzung analysiert. Die Analyse erfolgt im Rahmen einer relativen Wärmeleitfähigkeitsmessung. Zur Eichung des Analysators stellt man n-H₂ bei 300°K und Gleichgewichtswasserstoff (g-H₂) bei 20°K her. Durch Mischung dieser beiden «Standardgase» bekannter Zusammensetzung lassen sich Proben mit genau bekannten p -Konzentrationen herstellen, welche zur Eichung der Wärmeleitzelle dienen.

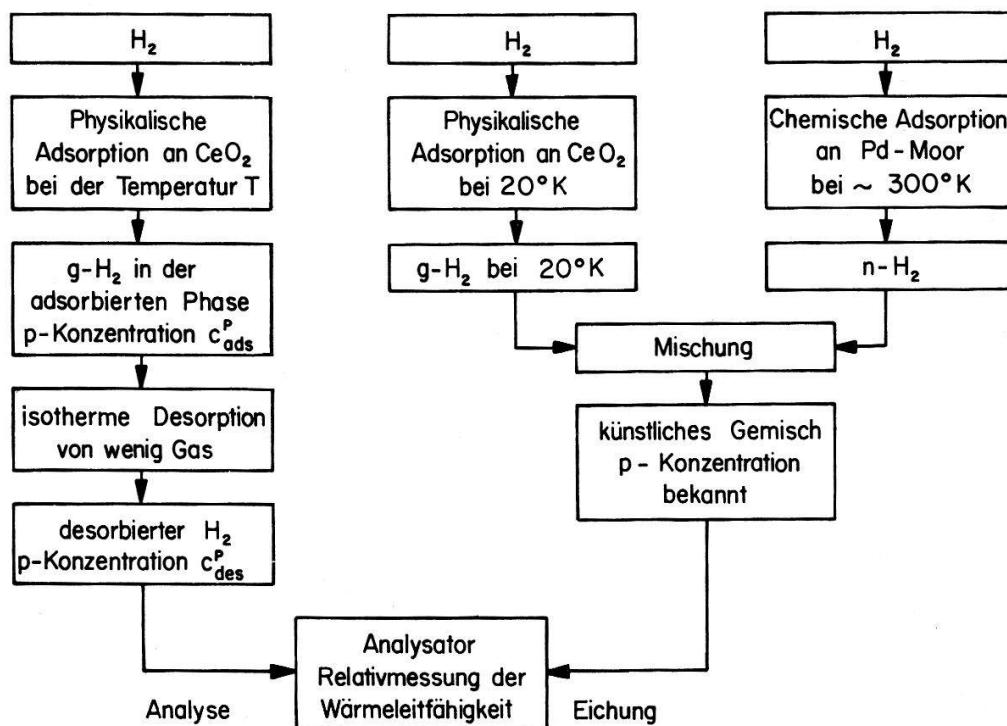


Fig. 1
Schema der Konzentrationsmessungen

Bei dieser Eichmethode wird angenommen, dass die Konzentrationen der bei 20°K desorbierten «Standardgase» mit c_{Gas} übereinstimmen. Für H₂ und D₂ ist diese Annahme – unabhängig vom Grad der Rotationsbehinderung der adsorbierten Moleküle – sehr gut erfüllt, während sie im Falle des T₂ nur dann gerechtfertigt ist, wenn die verschiedenen Bedingungen für die Gültigkeit von (11) zutreffen. Aus (9) und Tabelle 2 berechnet man nämlich, dass $(c_{des} - c_{Gas})$ selbst im Grenzfall flach rotierender adsorbiert Moleküle für H₂ bzw. D₂ nur 0,1% bzw. 0,7%, für T₂ hingegen 8,5% beträgt.

4. Apparatur

An die Apparatur werden folgende Anforderungen gestellt:

- Messung des $\sigma\cdot\phi$ -Gleichgewichtes aller drei Gase H_2 , D_2 und T_2 zwischen 20 und $250^\circ K$;
- Aufnahme der Adsorptionsisothermen des CeO_2 -Katalysators für die Wasserstoffisotope;
- Durchführung der Messungen an T_2 mit einer einzigen Gasprobe von 100 ml NTP.

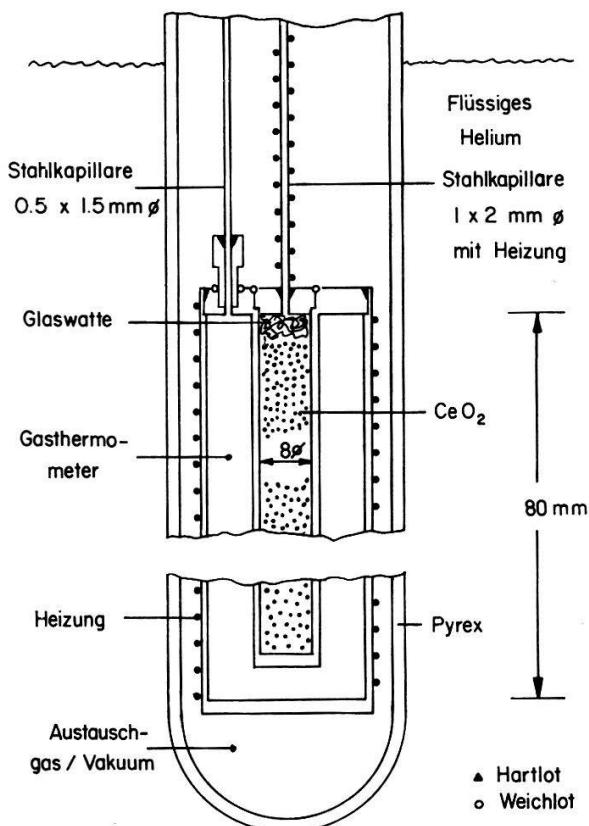


Fig. 2
Kryostat

Zur Einstellung der Gleichgewichtstemperatur wird der in Figur 2 dargestellte **Helium-Kryostat** mit Austauschgas verwendet. Adsorptionsgefäß und Gasthermometergefäß bestehen aus Kupfer. Die Temperatur kann durch Beheizung und durch Einstellung eines geeigneten Heliumdruckes im Austauschraum im Intervall 4,3 bis $300^\circ K$ eingestellt werden. Sie wird mit Hilfe des als Kontaktthermometer ausgeführten He-Gasthermometers stabilisiert. Die zum Adsorptionsgefäß führende Stahlkapillare wird geheizt, damit das Gas in ihr nicht kondensiert.

Zur Messung der Gleichgewichtstemperatur wurde wegen seiner hohen absoluten Genauigkeit ein **Helium-Gasthermometer** gewählt. Es hat eine ähnliche Dimensionierung und Empfindlichkeit wie das von HOGE und BRICKWEDDE²³⁾ beschriebene Instrument. Bei der Berechnung der Temperatur aus dem Druck im Gasthermometer wurden alle in der Arbeit von HOGE und BRICKWEDDE aufgeführten Korrekturen angebracht. Der Fehler der Temperaturmessung beträgt $0,02^\circ K$ für $T < 100^\circ K$ und

$\sim 0,1^\circ\text{K}$ für $T > 100^\circ\text{K}$. Die Temperaturmessung wurde mit Hilfe von flüssigem Sauerstoff und Wasserstoff geprüft. Die gemessenen Siedepunkte stimmen mit den Literaturwerten innerhalb $\pm 0,01^\circ\text{K}$ überein.

Im Hinblick auf die Messungen an T₂ wurde die Apparatur (Figur 3) als **Kapillarsystem** aus Glas ausgeführt, um tote Volumina möglichst zu vermeiden. Die in flüssiges Helium tauchenden Ausfrierfallen F₁ und F₂ erlauben es, das Kapillarsystem durch Ausfrieren des Tritiumgases ohne Gasverluste bequem zu evakuieren. Der Vorratskolben K₁ dient als Expansionsvolumen für grössere aus F₁ verdampfende Gasmengen. Das Manometer M wird zur Druckmessung bei der Aufnahme der Adsorptionsisothermen sowie zur Einstellung des Fülldruckes in den Wärmeleitzellen benutzt. Die Toeplerpumpe T und der Mischkolben K₄ dienen zur Herstellung der künstlichen Eichmixturen. Die Kontaktspitzen k bei M bzw. T ermöglichen eine genau reproduzierbare Einstellung des Fülldruckes in den Wärmeleitzellen bzw. eine genaue Definition des toten Volumens der Toeplerpumpe.

Bei den Untersuchungen an H₂ und D₂ wurde für jede Konzentrationsmessung eine neue Gasprobe aus K₃ entnommen. K₂ diente als Vorratsgefäß für die zur Aufnahme der Eichkurve benötigten «Standardgase» (vgl. 3).

Das bei 400°K während 30 Minuten entgaste **Palladiummoor** P erfüllt vier Aufgaben:

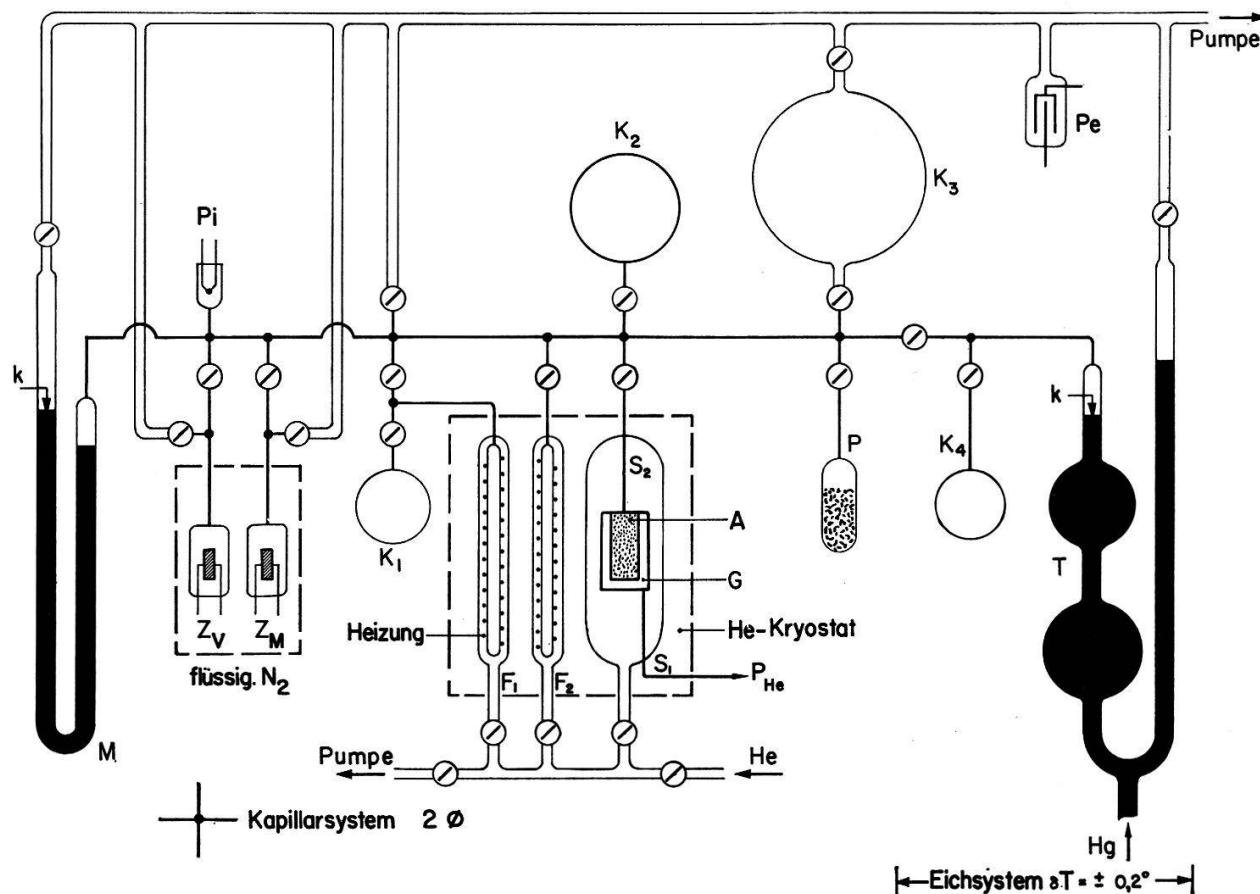


Fig. 3

Schema der Apparatur. A Adsorptionsgefäß mit 7,7 g CeO₂; G Gasthermometer; S₁ und S₂ Stahlkapillaren; P_{He} Druck des Heliums im Gasthermometer; F₁ und F₂ Ausfrierfallen; Z_V und Z_M Wärmeleitzellen (22 ml); M langes Manometer; T Toepler-Pumpe; K₄ Mischkolben (22 ml); K₁ (250 ml), K₂ (500 ml) und K₃ (10 l) Vorratskolben; k Kontaktspitzen aus Wolfram; P 3 g Palladiummoor; Pi Pirani-Manometer; Pe Penning-Manometer

- a) Es dient zur Speicherung der Wasserstoffisotope: Bei Temperaturen unterhalb 300°K werden die Wasserstoffisotope leicht und vollständig chemisch adsorbiert (60 ml NTP H₂/g Pd) und zwischen 300 und 400°K wieder desorbiert.
- b) Es dient als Getterpumpe: Durch Adsorption der Wasserstoffisotope bei 77°K lässt sich das Kapillarsystem bequem auf mindestens 10⁻² Torr evakuieren.
- c) Es dient zur Herstellung der Normalgemische⁴⁾.
- d) Es dient zur Reinigung des Wasserstoffs nach der Methode von MORLEY²⁴⁾: Bombenwasserstoff wird an Pd-Moor adsorbiert und die nicht adsorbierten Verunreinigungen (O₂, N₂) abgepumpt. Nach dieser Methode lässt sich aus einem Gemisch von 99% H₂ und 1% Luft in einem Schritt H₂ mit einer Reinheit von mindestens 99,99% herstellen.

Deuterium und **Tritium** hatten die von den Herstellerfirmen (General Dynamics bzw. ORNL) garantierte Zusammensetzung 99,6% D₂ + 0,4% HD bzw. 99,0% T₂ + 0,6% HT + 0,4% DT. Die Anwesenheit von kleinen, konstanten Beimischungen von HD bzw. HT + HD ändert zwar die Wärmeleitfähigkeit der *o-p*-Gemische; trotzdem wird die Messung von *c_{des}* dadurch nicht gestört, da der Einfluss dieser Verunreinigungen durch die Eichung der Wärmeleitfähigkeitsmessapparatur gerade kompensiert wird. Um in der Apparatur adsorbierten Wasserstoff nach Möglichkeit zu entfernen bzw. durch D₂ bzw. T₂ zu ersetzen, wurde diese vor Beginn der Konzentrationsmessungen während 16 Stunden auf 10⁻³ Torr evakuiert, anschließend mit 2 Torr D₂ bzw. T₂ geladen und während einer Stunde mit einer Teslaspule eine Gasentladung erzeugt. Danach wurden nochmals 2 Torr D₂ bzw. T₂ eingefüllt und während drei Tagen stehen gelassen. Kontrollmessungen zeigten, dass nach dieser Behandlung während den 10 Tage dauernden Konzentrationsmessungen keine störenden Austauschreaktionen von D₂ und T₂ mit wasserstoffhaltigen apparativen Komponenten (Apiezon-L Hahnenfett und Wasserhäuten) stattfinden.

Die beste Methode zur **Analyse** eines *o-p*-Gemisches ist eine Messung seiner Wärmeleitfähigkeit*). Die Genauigkeit der Analyse variiert sehr stark mit der Arbeitstemperatur, bei der die Wärmeleitfähigkeit des Gemisches gemessen wird. Zur Ermittlung der optimalen Arbeitstemperatur werden die Wärmeleitfähigkeiten der allotropen Modifikationen als Funktion der Temperatur berechnet. Eine Erweiterung der Chapman-Enskog-Theorie auf Moleküle mit inneren Freiheitsgraden führt in guter Näherung auf die bekannte Eucken'sche Beziehung²⁶⁾

$$\lambda = \frac{\eta}{M} \cdot \left(\frac{5}{2} \cdot C_{trans} + C_{int} \right).$$

Darin bedeuten λ die Wärmeleitfähigkeit, η die Viskosität, M das Molekulargewicht, C_{trans} die Molwärme der Translationsbewegung und C_{int} die Molwärme der inneren Bewegungen. Der relative Unterschied der Wärmeleitfähigkeiten der allotropen Modifikationen beträgt danach

$$\frac{\lambda^p - \lambda^o}{\lambda^o} = \frac{C_{rot}^p - C_{rot}^o}{3,75 \cdot R + C_{rot}^o}.$$

*) Die Wärmeleitfähigkeit eines Gemisches von zwei Gasen ist im allgemeinen eine komplizierte Funktion des Mischungsverhältnisses. Im Falle der Wasserstoffisotope ist jedoch die Wärmeleitfähigkeit eines Modifikationsgemisches nach LINDSAY and BROMLEY²⁵⁾ eine lineare Funktion der Molenbrüche.

Sofern mit einer einzigen Wärmeleitfähigkeitsmessapparatur Modifikationsgemische aller drei Gase H₂, D₂ und T₂ analysiert werden sollen, liegt nach Figur 4 die optimale Arbeitstemperatur bei etwa 80°K.

Die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Wärmeleitzellen wurden mit Thermistoren ausgerüstet, deren grosser Temperaturkoeffizient es mühelos erlaubt, relative Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit von 0,01% in reproduzierbarer Weise festzustellen. Die Wärmeleitfähigkeitsmessapparatur ist im Anhang ausführlicher beschrieben.

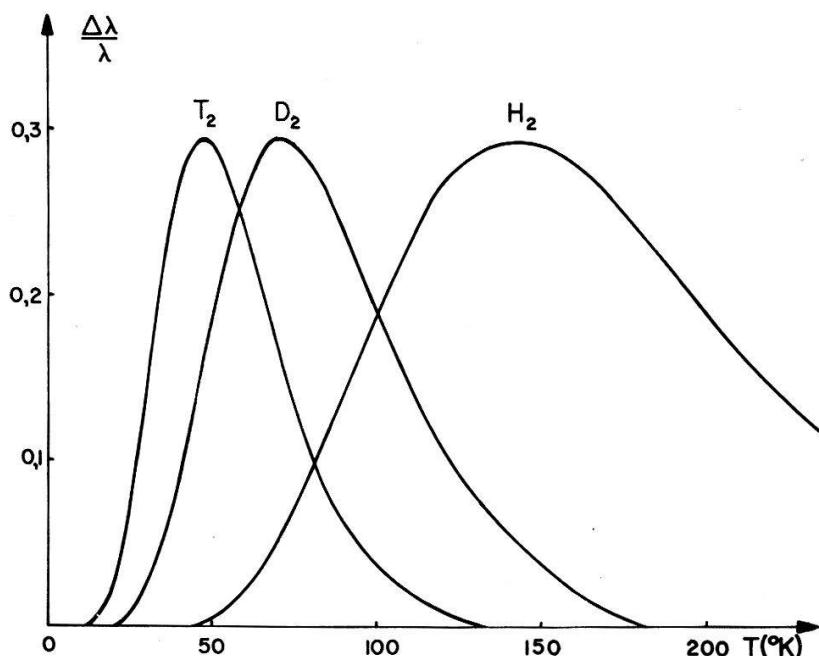


Fig. 4

Die relativen Unterschiede der Wärmeleitfähigkeiten der allotropen Modifikationen von H₂, D₂ und T₂ als Funktion der Temperatur. $\Delta\lambda/\lambda$ bedeutet $(\lambda^p - \lambda^o)/\lambda^o$ für H₂ und T₂ bzw. $(\lambda^o - \lambda^p)/\lambda^p$ für D₂.

5. Durchführung der Messungen

5.1 CeO₂-Katalysator

Als Katalysator für die *o-p*-Konversion hat sich bei den vorliegenden Messungen CeO₂ als günstig erwiesen, weil die Form seiner Adsorptionsisothermen im gut zugänglichen Druckbereich 10 bis 300 Torr die isotherme Desorption der Wasserstoffisotope leicht ermöglicht; zudem hat CeO₂ eine experimentell günstige *o-p*-Konversionshalbwertszeit von ungefähr 2 Minuten. CeO₂ technischer Reinheit wurde zunächst bei 120°C und 10⁻² Torr während 6 Stunden entgast. Seine gelbliche Färbung zeigte, dass es nach dem Ausheizvorgang noch Kristallwasser enthielt. Zur Vermeidung starker – im Rahmen dieser Untersuchungen unerwünschter – Rotationsbehinderungen der adsorbierten Wasserstoffisotope erscheint diese Vorbehandlung geeignet. Es ist nämlich anzunehmen, dass die stärksten Rotationsbehinderungen an den aktivsten Adsorptionszentren auftreten; diese bleiben aber bei der mässigen Ausheiztemperatur durch adsorbierte Verunreinigungen (zum Beispiel O₂, N₂) blockiert.

Die **Adsorptionsisothermen** des so behandelten Katalysators wurden vor und nach den Konzentrationsmessungen für H₂, D₂ und N₂ aufgenommen. Für H₂ und D₂ im Intervall 15 < T < 30°K und für N₂ bei 77°K sind die Isothermen vom Typus II im Sinne der BET-Theorie²⁷⁾. Sie fügen sich gut in das Bild der multimolekularen Adsorption ein und sind charakteristisch für Adsorbentien, deren Poren gross im Verhältnis zur Ausdehnung der adsorbierten Moleküle sind. Im Temperaturbereich 30 < T < 60°K sind die Isothermen für H₂ und D₂ vom Langmuirtypus, während für höhere Temperaturen die Adsorption gering ist. Aus der Analyse der Isothermen findet man eine spezifische Oberfläche von 25 m²/g und einen mittleren Wert von 400 cal/Mol für die spezifische, differentielle, isosterische Adsorptionswärme für g-H₂ und g-D₂, welche im Temperaturintervall 20 < T < 60°K und bei relativen Oberflächenbedeckungen θ = 0,2 . . . 1,2 nur schwach variiert.

5.2 Ortho-para-Konversion

Die mit einer Genauigkeit von 20% gemessenen **Konversionshalbwertszeiten an CeO₂** betragen für H₂ 2,0 Minuten bei 77°K und 1,1 Minuten bei 20°K; für D₂ 2,7 Minuten bei 77°K und 0,4 Minuten bei 23°K und für T₂ 1,8 Minuten bei 25°K. Die Grössenordnung und der positive Temperaturkoeffizient der Halbwertszeiten sind charakteristisch für die heterogene Tieftemperatkatalyse (SCHMAUCH und SINGLETON⁴)). Bei der Herstellung der Gleichgewichtsmischungen waren die Wasserstoffisotope während mindestens 20 Minuten an CeO₂ adsorbiert, so dass die Einstellung des thermodynamischen Gleichgewichtes auf 0,05% p-Gehalt gewährleistet ist.

Eine **unerwünschte o-p-Konversion** in der Apparatur konnte bei H₂ und D₂ während eines Monates nicht festgestellt werden. Hingegen zeigte Tritium infolge seiner eigenen β-Strahlung von 18 keV in allen Volumina des Kapillarsystems eine o-p-Konversion*) mit einer Halbwertszeit von etwa 100 Minuten, in guter Übereinstimmung mit einer von ALBERS *et al.*³¹) festgestellten Halbwertszeit von 60 Minuten. Für die Konversion des Tritiums während der etwa 10 Minuten dauernden Konzentrationsmessung und Herstellung der Eichmixturen wurde eine Korrektur angebracht, deren Unsicherheit im Mittel 0,4% p-Gehalt beträgt.

Es ist bekannt, dass im Temperaturgebiet des flüssigen Stickstoffs eine Umwandlung von n-H₂ in ein parareicheres Gemisch weder durch Gasentladungen (BONHOEFFER und HARTECK³)) noch durch Bestrahlung mit α-Teilchen (CAPRON²⁹)) gelingt; vielmehr stellt sich stets das Hochtemperaturgleichgewicht ein, weil die bei Rekombinations- und Austauschreaktionen auftretenden Molekülenenergien stets hohen lokalen Temperaturen entsprechen. Mit Überraschung wurde daher festgestellt, dass in die Ausfrierfallen F₁ und F₂ kondensiertes, **festes n-T₂ bei 4,3°K** mit einer Halbwertszeit von (90 ± 10) Minuten in ein Gemisch mit einer p-Konzentration von 83% umgewandelt wird. Die Fehlerschranke dieser Grenzkonzentration ist unbekannt, da

*) Diese Art der Konversion verläuft vermutlich über Ionisation und/oder Dissoziation der T₂-Moleküle mit anschliessenden Austausch- und/oder Rekombinationsreaktionen. Diese Reaktionsmechanismen wurden zum Beispiel von THOMPSON und SCHAEFFER²⁸) an der durch α-Teilchen induzierten Reaktion H₂ + D₂ → 2HD und von CAPRON²⁹) und EYRING *et al.*³⁰) an der ebenfalls durch α-Teilchen ausgelösten Reaktion p-H₂ → o-H₂ studiert. Die Geschwindigkeiten dieser Reaktionen sind vom Druck, von den Gefäßdimensionen und ganz besonders stark von minimalen Verunreinigungen abhängig.

die Eichkurve für die Wärmeleitfähigkeitsmessung im Falle des Tritiums nicht gesichert ist (vgl. 3). Von CREMER und POLANYI³²⁾ wurde im Falle von festem H₂ eine ähnliche, aber etwa 50mal langsamere Konversion festgestellt, die bei einer *p*-Konzentration von 80 bis 90% «einschläft» und durch Umklappung der Kernspins unter dem Einfluss molekularer magnetischer Kräfte erklärt wird. Der Reaktionsmechanismus im Falle des Tritiums ist nicht bekannt. Es ist jedoch denkbar, dass die bedeutend schnellere Konversion des Tritiums durch das inhomogene Magnetfeld der von der β -Strahlung gebildeten freien Radikale (PIETTE *et al.*³³⁾) katalysiert wird. Bei Annahme dieses Mechanismus ist ferner eine Grenzkonzentration von weniger als 100% *p*-T₂ wenigstens qualitativ verständlich, da das bei der Rekombination freier Radikale und/oder Ionen vermutlich entstehende *n*-T₂ der Bildung von reinem *p*-T₂ entgegenwirkt.

5.3 Herstellung der Gleichgewichtsmischungen

Im Hinblick auf die Interpretation der Resultate ist eine genauere Beschreibung des experimentellen Vorgehens bei der Herstellung des Gleichgewichtsgases nötig. Der Füllfaktor des pulverförmigen CeO₂-Katalysators beträgt nur 30%, so dass das aus dem Adsorptionsgefäß (Figur 2) entnommene, «desorbierter» Gas nicht ausschliesslich aus der adsorbierten, sondern zum Teil auch aus der mit dem Katalysator im Gleichgewicht stehenden Gasphase stammt. Eine Bilanz zeigt, dass drei typische Temperaturbereiche zu unterscheiden sind:

- a) Im Intervall $100 < T < 250^\circ\text{K}$ ist die Adsorption der Wasserstoffisotope an CeO₂ so gering, dass die Gleichgewichtsmischungen fast ausschliesslich aus der Gasphase stammen.
- b) Im Intervall $20 < T < 60^\circ\text{K}$ wird im Gegensatz zu a) fast alles Gas der adsorbierten Phase entnommen. In Tabelle 3 sind als Funktion der Temperatur T das Verhältnis $(N_{des}^o + N_{des}^p)/(N_{ads}^o(0) + N_{ads}^p(0))$ (vgl. 3), sowie die mittlere relative Oberflächenbedeckung θ während des Desorptionsvorgangs aufgeführt.

Tabelle 3
Erklärung im Text

T ($^\circ\text{K}$)	$\frac{N_{des}^o + N_{des}^p}{N_{ads}^o(0) + N_{ads}^p(0)}$	θ
20	0,05	1,1
40	0,11	0,8
60	0,24	0,3

- c) Im Intervall $60 < T < 100^\circ\text{K}$ sind die Anteile aus Gas- und adsorbiertener Phase vergleichbar.

Unmittelbar vor Entnahme der Gleichgewichtsmischungen wurde das nicht umgewandelte Gas in der Zuleitungskapillare des Adsorptionsgefäßes abgesogen. Die zur Desorption der Gleichgewichtsmischungen benötigte Zeit liegt – je nach der Temperatur – zwischen 20 und 1 sec; sie ist klein gegen die Konversionshalbwertszeit, so dass die Vernachlässigung der *o*-*p*-Konversion während des Desorptionsvorganges

gerechtfertigt erscheint. Kontrollmessungen zeigten, dass c_{des} unabhängig vom ρ -Gehalt des zur Herstellung des Gleichgewichtsgases an CeO₂ adsorbierten Gemisches ist.

Nach diesen Angaben über die Herstellung der Gleichgewichtsmischungen ist auf Grund der in 3. hergeleiteten Resultate Übereinstimmung zwischen c_{Gas} und c_{des} zu erwarten, sofern nur alle weiteren in 3b genannten Bedingungen für die Gültigkeit von (11) erfüllt sind.

6. Resultate und Diskussion

Die Adsorptionsisothermen von CeO₂ für die Wasserstoffisotope sowie die ρ -Konversionsrate von gasförmigem und festem Tritium sind in 5. diskutiert. Die Resultate der Konzentrationsmessungen sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Fehlerschranke der berechneten Werte für c_{Gas} ist kleiner als 0,1%. Die Genauigkeit der Temperaturmessung beträgt 0,02°K für $20 < T < 100$ °K und $\sim 0,1$ °K für $T > 100$ °K. Eine sorgfältige Abschätzung der Fehlerquellen ergibt für die gemessenen Konzentrationen c_{des} die Unsicherheiten 0,4% für H₂, 0,1% für D₂ und 0,6% für T₂. Zur Überwachung des Experiments wurden während der Konzentrationsmessungen wiederholt die bei der Eichung der Wärmeleitzellen benötigten «Standardgase» (vgl. 3.) hergestellt und analysiert. Die dabei festgestellte geringe mittlere Schwankung der Konzentrationen der «Standardgase» von 0,3% für H₂, 0,1% für D₂ und 0,4% für T₂ ist eine Bestätigung der Stabilität der gesamten Messanordnung.

Die Differenz ($c_{Gas} - c_{des}$) ist in Figur 5 als Funktion der Temperatur aufgetragen. Sie ist im **Falle von H₂ und D₂** im ganzen Temperaturintervall klein. Dieses Resultat ist in guter Übereinstimmung mit (11), hingegen in eindeutigem Widerspruch zu (9). Daraus folgt, dass das Modell des flachen Rotators für die am verwendeten CeO₂-Katalysator adsorbierten Moleküle nicht der Wirklichkeit entspricht. Vielmehr ist die Rotationsbehinderung nur so gering, dass alle drei Rotationszustände, welche im allgemeinen bei der Adsorption durch Aufhebung der dreifachen Entartung des Rotationszustandes mit $J = 1$ des freien Rotators entstehen, durch ρ -H₂ bzw. ρ -D₂ merklich besetzt sind. Trotz ihrer Kleinheit weist die Differenz ($c_{Gas} - c_{des}$) einen signifikanten Gang mit der Temperatur auf. Der Versuch einer Interpretation dieses Gangs ist wegen der Geringfügigkeit des Effektes und in Anbetracht der Inhomogenität der Katalysatoroberfläche nicht lohnend.

Auch im **Falle des T₂** besteht qualitative Übereinstimmung in der Temperaturabhängigkeit von c_{Gas} und c_{des} . Das Maximum von ($c_{Gas} - c_{des}$) ist hingegen bedeutend grösser als bei H₂ und D₂. Die Ursache dieses verschiedenen Verhaltens ist in der ionisierenden Wirkung der β -Strahlung des Tritiums zu suchen. Diese Strahlung wird sowohl die Oberflächenbeschaffenheit des CeO₂-Katalysators verändern, als auch einen Teil der adsorbierten T₂-Moleküle dissoziieren, ionisieren und anregen. Die Grössenordnung des Effektes ist daraus ersichtlich, dass die Strahlungsleistung ($2,1 \cdot 10^{-5}$ cal/sec pro ml NTP T₂) bei ausschliesslicher Verwendung zur Dissoziation der T₂-Moleküle eine Dissoziation von 0,028% des Gases pro Minute zur Folge hätte. Eine Abschätzung zeigt zwar, dass die β -Strahlungsleistung zur makroskopischen Erwärmung des CeO₂-Katalysators nicht ausreicht; hingegen treten entlang der Bremswege der β -Teilchen kurzzeitig lokal hohe Temperaturen auf, welche eine Verschiebung des ρ -Mischungsverhältnisses in Richtung des Hochtemperaturwertes

Tabelle 4

Die Konzentrationen c_{Gas} und c_{des} der allotropen Modifikationen der Wasserstoffisotope als Funktion der Temperatur T . c_{Gas} : berechnete Gleichgewichtskonzentration des freien Gases; c_{des} : gemessene Konzentration des von CeO₂ desorbuierten Gases

	H ₂				D ₂				T ₂			
	T °K	c_{Gas}^p % p-H ₂	$c_{Gas}^p - c_{des}^p$ % p-H ₂	T °K	c_{Gas}^p % p-H ₂	$c_{Gas}^p - c_{des}^p$ % p-H ₂	T °K	c_{Gas}^o % o-D ₂	$c_{Gas}^o - c_{des}^o$ % o-D ₂	T °K	c_{Gas}^p % p-T ₂	$c_{Gas}^p - c_{des}^p$ % p-T ₂
23,93	99,3	- 0,7	69,86	56,1	+ 0,8	21,87	97,1	- 0,1	20,85	63,9	+ 0,7	
24,87	99,1	+ 0,1	70,90	55,3	+ 1,2	24,85	95,5	- 0,3	22,24	59,7	+ 2,5	
27,78	98,2	+ 0,2	76,87	50,8	+ 1,6	28,02	93,5	+ 0,1	24,06	55,0	+ 1,9	
31,90	95,9	- 1,1	76,87	50,8	+ 1,1	30,96	91,5	0,0	25,37	52,0	+ 2,7	
34,89	93,6	- 0,3	76,99	50,7	+ 1,2	35,00	88,6	+ 0,2	27,04	48,6	+ 4,7	
35,97	92,7	- 0,8	85,34	45,3	+ 0,9	39,75	85,4	0,0	28,65	45,6	+ 5,7	
40,55	88,0	- 0,4	95,57	40,4	+ 1,0	42,87	83,4	+ 0,4	30,79	42,4	+ 5,3	
40,82	87,8	- 0,8	107,1	36,2	+ 0,2	51,95	78,3	+ 0,4	32,87	39,7	+ 4,1	
44,95	83,0	- 0,6	116,5	33,8	+ 0,8	54,97	76,9	+ 0,4	34,73	37,6	+ 4,1	
45,96	81,9	- 0,6	117,1	33,6	+ 0,2	58,71	75,3	+ 0,6	37,68	35,0	+ 1,4	
50,09	76,9	+ 0,3	130,6	31,0	+ 0,4	63,04	73,8	+ 0,6	40,83	32,8	+ 0,8	
51,31	75,5	+ 1,1	142,7	29,3	- 0,1	67,06	72,6	+ 0,6	43,71	31,3	+ 1,6	
55,04	71,2	+ 0,6	146,6	28,8	+ 0,1	72,00	71,4	+ 0,5	47,76	29,5	+ 1,3	
55,90	70,2	+ 0,6	161,4	27,6	+ 0,2	76,87	70,4	+ 0,4	51,77	28,2	- 0,2	
59,96	65,6	+ 0,9	173,7	26,9	- 0,5	82,88	69,4	+ 0,3	61,87	26,6	+ 1,6	
60,79	64,7	+ 0,5	202,3	25,9	- 0,3	89,99	68,6	+ 0,2	66,55	26,0	- 0,5	
65,54	59,8	+ 0,9	244,9	25,3	+ 0,3	99,66	67,8	+ 0,2	72,33	25,6	- 1,2	
66,04	59,4	+ 1,2	248,4	25,3	- 0,4	115,3	67,2	+ 0,3	76,88	25,4	+ 1,1	
						132,0	66,9	+ 0,2				

bewirken. Eine Beeinträchtigung der Konzentrationsmessungen durch die geringfügige Verunreinigung des T_2 mit 0,6% HT und 0,4% DT ist nicht ausgeschlossen, da eine Anreicherung dieser Beimischungen im desorbierten Gleichgewichtsgas denkbar ist. Die Interpretation der Resultate wird zudem dadurch erschwert, dass die Eichkurve für die Wärmeleitfähigkeitsmessung im Falle des T_2 nicht gesichert ist (vgl. 3.). Stünde reines ρ - T_2 zur Verfügung, so liesse sich diese Unsicherheit beheben; leider ist jedoch keine Methode zur Herstellung von reinem ρ - T_2 bekannt.

Die **Ergebnisse** dieser Untersuchungen zeigen, dass – trotz Separationseffekten in der adsorbierten Phase – bei Wahl eines geeigneten Katalysators und geeigneter experimenteller Bedingungen die Herstellung von Gleichgewichtsmischungen im

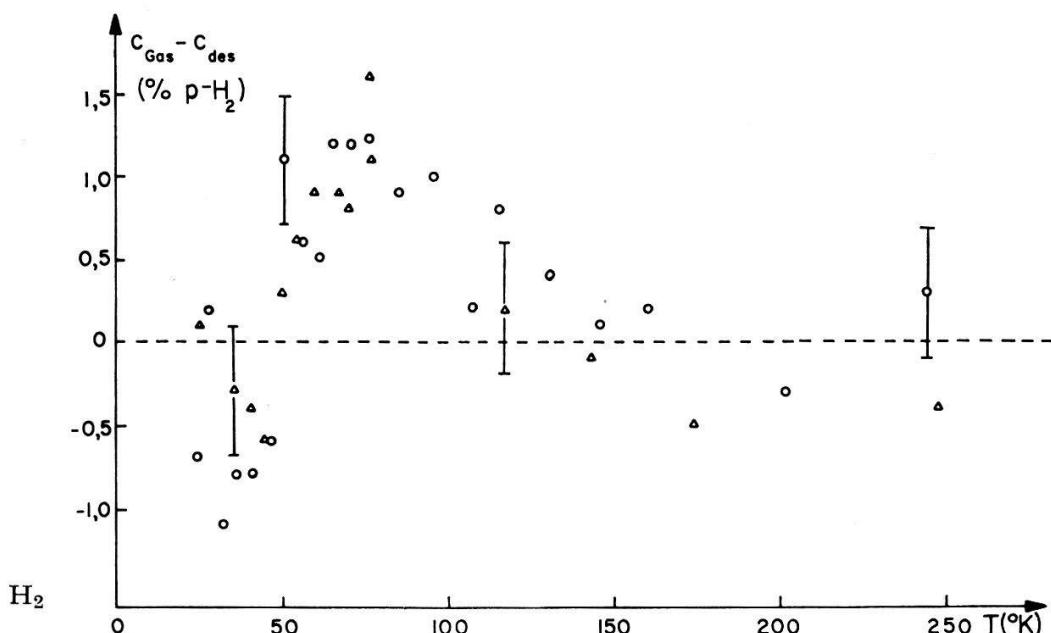


Fig. 5a

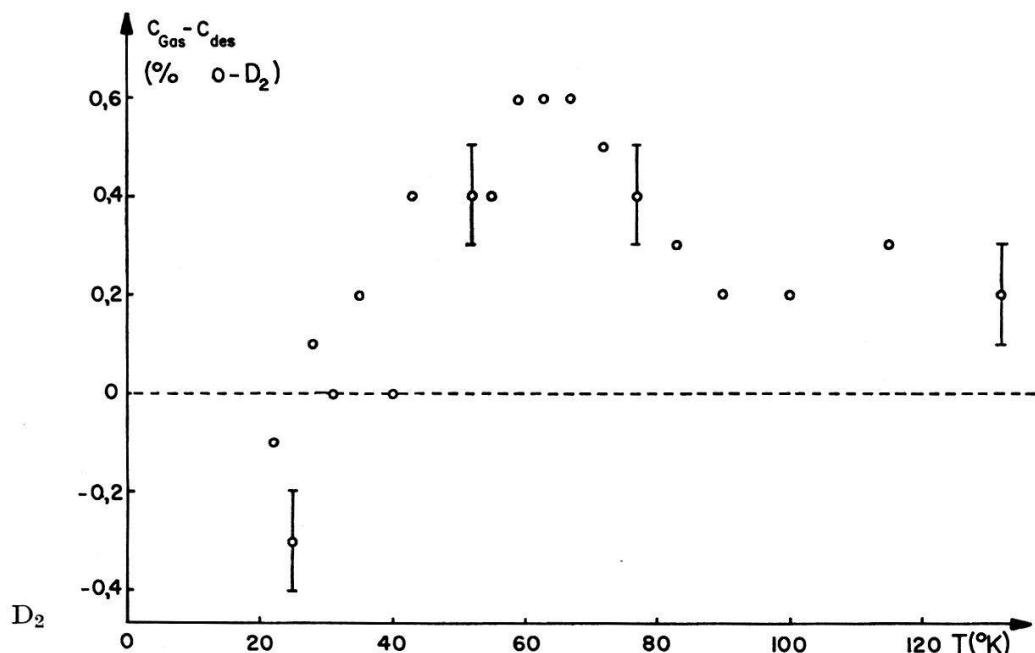


Fig. 5b

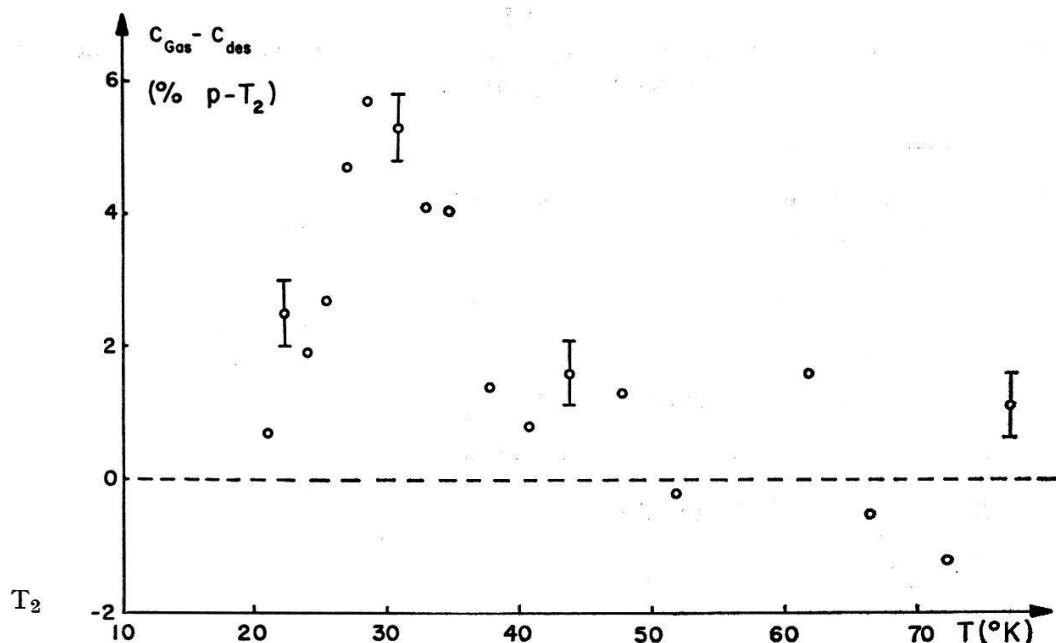


Fig. 5c

Abweichung zwischen der gemessenen Gleichgewichtskonzentration c_{des} des von CeO₂ desorbierten Gases und dem für das freie Gas berechneten Wert c_{Gas} als Funktion der Temperatur T . Die runden bzw. dreieckigen Punkte in Figur 5a sind Resultate zweier unabhängiger Messungen

Sinne der Dennisonschen Theorie im Falle von H₂ und D₂ gelingt. Die enge Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Konzentrationen im ganzen interessierenden Temperaturintervall ist eine weitere präzise Bestätigung der Dennisonischen Theorie für H₂ und D₂. Im Falle des Tritiums ist dagegen die exakte experimentelle Bestätigung dieser Theorie durch die Anwesenheit der β -Aktivität in Frage gestellt. Im Hinblick auf die Erforschung freier, eingefrorener Radikale dürfte die Untersuchung des *o-p*-Konversionsmechanismus von festem T₂ bei der Temperatur des flüssigen Heliums von Interesse sein.

Anhang. Wärmeleitfähigkeitsmessapparatur

Zur Analyse von *o-p*-Gemischen wurden bis jetzt fast ausschliesslich die bekannten Schleiermacherschen Heizdrahtzellen verwendet. Im Gegensatz dazu sind bei den vorliegenden Zellen die temperatursensitiven Elemente Thermistoren, deren hoher Temperaturkoeffizient eine beträchtliche Steigerung der Empfindlichkeit erlaubt. Da die Eignung von Thermistoren zu Wärmeleitfähigkeitsmessungen im Temperaturgebiet von 100 °K wenig bekannt ist, erscheint eine nähere Beschreibung der Apparatur lohnend.

Aufbau und Eigenschaften der Apparatur sind aus Figur 6 und Tabelle 5 ersichtlich. Der verwendete Thermistor ist der niederohmigste kommerziell erhältliche Typ (Siemens K23; 1,5 Ω bei 20 °C; 2 mm dick, 15 mm Durchmesser). Die eigenartige Form der Zelle ist dadurch bedingt, dass sie bei *B* zugeschmolzen werden muss, ohne dass der weich eingelötete Thermistor infolge zu starker Erwärmung der Lötstelle ab-

Tabelle 5

Betriebsdaten der Wärmeleitfähigkeitsmessapparatur. *A* Dimensionierung, *B* Empfindlichkeit, *C* Nullpunktstabilität

<i>A</i>	Wandtemperatur der Wärmeleitzelle (flüssiger Stickstoff)	77 °K
	Temperatur des Thermistors	~ 102 °K
	Temperaturkoeffizient des Thermistors bei 102 °K	14 %/°K
	Fülldruck	10 Torr
	Benötigte Gasmenge	1 ml NTP
<i>B</i>	Relative Änderung der Wärmeleitfähigkeit	$\Delta\alpha = 60 \text{ Skt}/\%$
	Para-Gehalt von H ₂	10 Skt/% <i>p</i> -H ₂
	Para-Gehalt von D ₂	14 Skt/% <i>p</i> -D ₂
	Para-Gehalt von T ₂	6 Skt/% <i>p</i> -T ₂
	(unerwünschte) relative Änderung des Brückenstromes <i>J</i> ₀	6 Skt/%
	(unerwünschte) Änderung des Fülldruckes	3 Skt/Torr
	(unerwünschte) Änderung der Badtemperatur	4 Skt/°K
<i>C</i>	Gemessene Nullpunktstabilität während 10 Tagen	$\Delta\alpha = 0,6 \text{ Skt}$

fällt. Wegen der hohen am Thermistor liegenden Spannung von 250 Volt besteht die Gefahr von Gasentladungen. Durch Abkratzen der Elektroden an der Peripherie des Thermistors konnte jedoch die Zündspannung von Gasentladungen auf den beim normalen Betrieb der Apparatur nie erreichten hohen Wert von 700 Volt heraufgesetzt werden. Die zugehörige, auf Thermospannungen völlig unempfindliche Hochspannungsbrücke ist stromstabilisiert, da Berechnungen und Messungen gezeigt haben, dass die Nullpunktstabilität bei konstantem Brückenstrom grösser ist als bei konstanter Brückenspannung. Die Potentiometerablesung α ist in guter Näherung eine lineare Funktion der *p*-Konzentration des in der Messzelle enthaltenen Modifikationsgemisches. Die Abweichung von der Linearität beträgt im Maximum 1,5% *p*-Gehalt. Die Vergleichszelle enthält bei allen Messungen das normale Hochtemperaturgemisch. Beide Zellen tauchen in ein Bad von flüssigem Stickstoff, welches zur Homogenisierung der Temperatur durch ein Rührwerk kräftig durchmischt wird. Der Nutzen guter Durchmischung geht daraus hervor, dass beim Abstellen des Rührwerks die Nullpunktstabilität viermal schlechter wird.

Die Druckabhängigkeit der Wärmeleitzellen ist im experimentell günstigen Bereich zwischen 4 und 50 Torr wegen der grossen Lineardimension des Heissleiters besonders klein. Die Brücke ist deshalb in weiten Grenzen völlig unempfindlich auf die Eintauchtiefe der Zellen in das Stickstoffbad. Die stärkere Druckabhängigkeit bei grösseren Drucken wird vermutlich durch Konvektion hervorgerufen.

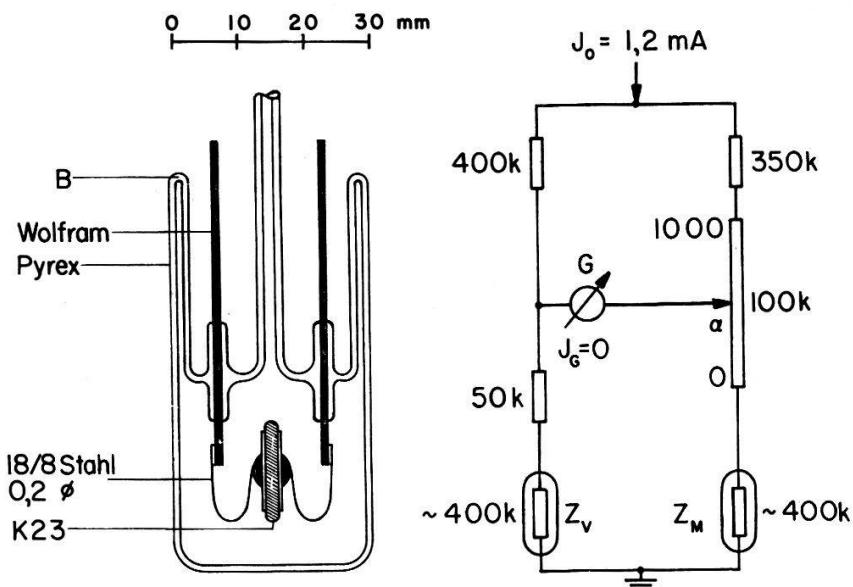


Fig. 6

Wärmeleitzellen in Brückenschaltung. Z_M Messzelle; Z_V Vergleichszelle; α Potentiometerablesung (Skalenteile); G Galvanometer (Innenwiderstand 420 Ω , Empfindlichkeit 18 cm/ μ A)

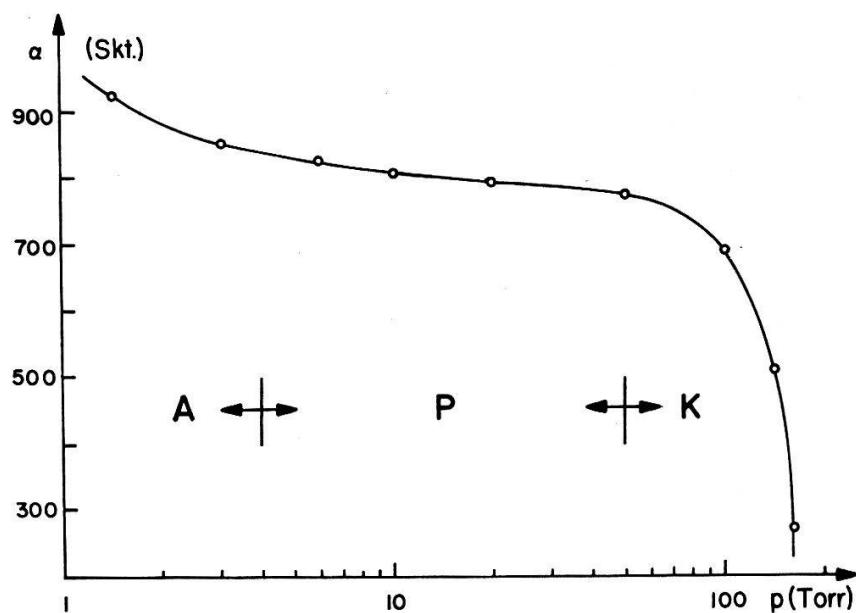


Fig. 7

Druckabhängigkeit der Wärmeleitzelle. α Potentiometerablesung; p Druck in der Messzelle; A Beginn des Akkommodationsgebietes; K Einsetzen der Konvektion; P Plateau. (Druck in der Vergleichszelle 10 Torr; Füllgas in beiden Zellen $n\text{-H}_2$)

Den genannten Vorteilen der mit Thermistoren betriebenen Wärmeleitzellen stehen auch einige Nachteile gegenüber: das relativ grosse Zellvolumen, die grosse Ansprechzeit der massiven Thermistoren von etwa 3 Minuten sowie die Schwierigkeit, völlig identische Mess- und Vergleichszellen herzustellen.

Die Thermistoren zeigten während einer Betriebsdauer von 15 Monaten keinerlei Alterserscheinungen.

Dem Schweizerischen Nationalfonds zur Förderung der wissenschaftlichen Forschung sei für die finanzielle Unterstützung der Arbeit gedankt.

Literatur

- 1) A. EUCKEN, Sitzungsberichte Preuss. Akad. Wiss., 141 (1912).
- 2) D. M. DENNISON, Proc. Roy. Soc. A 115, 483 (1927).
- 3) K. F. BONHOEFFER und P. HARTECK, Z. phys. Chem. B 4, 113 (1929).
- 4) G. E. SCHMAUCH und A. H. SINGLETON, Industr. engng. Chem. 56, 20 (1964).
- 5) K. CLUSIUS und E. BARTHOLOMÉ, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen, math. phys. Klasse, Fachgruppe III, NF 1, Nr. 2 (1934).
- 6) K. CLUSIUS und K. HILLER, Z. phys. Chem. B 4, 158 (1929).
- 7) K. CLUSIUS und E. BARTHOLOMÉ, loc. cit., 1, Nr. 1 (1934).
- 8) R. E. CORNISH and E. D. EASTMAN, J. Amer. chem. Soc. 50, 627 (1928).
- 9) Y. L. SANDLER, J. phys. Chem. 58, 58 (1954).
- 10) C. M. CUNNINGHAM and H. L. JOHNSTON, J. Amer. chem. Soc. 80, 2377 (1958).
- 11) A. VAN ITTERBEEK, R. HELLEMANS and W. VAN DAEL, Physica 30, 324 (1964).
- 12) C. M. CUNNINGHAM, D. S. CHAPIN and H. L. JOHNSTON, J. Amer. chem. Soc. 80, 2382 (1958).
- 13) T. KWANN, J. Res. Inst. Catalysis, Hokkaido Univ., 8, 18 (1960).
- 14) A. A. EVETT, J. chem. Phys. 31, 565 (1959).
- 15) A. A. EVETT, J. chem. Phys. 33, 789 (1960); D. WHITE and E. N. LASSETTRE, J. chem. Phys. 32, 72 (1960); A. KATORSKI and D. WHITE, J. chem. Phys. 40, 3183 (1964).
- 16) W. F. GIAUQUE, J. Amer. chem. Soc. 52, 4816 (1930).
- 17) H. L. JOHNSTON and E. A. LONG, J. chem. Phys. 2, 389 (1934).
- 18) W. M. JONES, J. chem. Phys. 16, 1077 (1948).
- 19) B. P. STOICHEFF, Canad. J. Phys. 35, 730 (1957).
- 20) J. L. DUNHAM, Phys. Rev. 41, 721 (1932).
- 21) G. HERZBERG, *Molecular Spectra and Molecular Structure*, I Spectra of Diatomic Molecules, D. van Nostrand, 106 (1950).
- 22) S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER and H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, 184ff und 353ff (1941).
- 23) H. J. HOGE und F. C. BRICKWEDDE, J. Res. Nat. Bur. Stand. 22, 351 (1939).
- 24) E. W. MORLEY, Z. phys. Chem. 20, 242 (1896).
- 25) A. L. LINDSAY and L. A. BROMLEY, Industr. engn. Chem. 42, 1508 (1950).
- 26) J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS and R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, John Wiley & Sons, New York, 501 und 574 (1954).
- 27) S. BRUNAUER, *Physical Adsorption of Gases and Vapours*, Oxford Univ. Press, 153 (1945).
- 28) S. O. THOMPSON and O. A. SCHAEFFER, J. Amer. chem. Soc. 80, 553 (1958).
- 29) P. C. CAPRON, Ann. Soc. Sci. Bruxelles, B 35, 222 (1935).
- 30) H. EYRING, J. O. HIRSCHFELDER and H. S. TAYLOR, J. chem. Phys. 4, 479 (1936).
- 31) E. W. ALBERS, P. HARTECK and R. R. REEVES jr., Z. Naturforsch. 18a, 197 (1963).
- 32) E. CREMER und M. POLANYI, Z. phys. Chem. B 21, 459 (1933).
- 33) L. H. PIETTE, R. C. REMPEL, H. E. WEAVER and J. M. FLOURNOY, J. chem. Phys. 30, 1623 (1959).