

Chemistry. — *Die Pseudo-komponenten des Wasserstoffs.* Von Prof. A. SMITS. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN.)

(Communicated at the meeting of May 25, 1929).

Die gleichzeitig erschienenen Mitteilungen von BONHOEFFER und HARTECK¹⁾ und von EUCKEN²⁾ veranlassen mich folgendes zu bemerken.

Die Theorie der Allotropie, welche 1910 aufgestellt wurde³⁾ beruht auf die Annahme, dass jede Phase eines sogenannten einfachen Stoffes verschiedene Molekülarten (Pseudo-komponente) enthält, welche im festen Zustand Mischkristalle bilden.

Sind diese Molekülarten mit einander in innerem Gleichgewicht so verhält sich der Stoff unär d.h. wie ein System einer Komponente.

In 1923 habe ich darauf hingewiesen, dass die Verschiedenheit zwischen den verschiedenen Molekülarten in vielen Fällen auf eine Verschiedenheit zwischen den Atomen zurück zuführen ist und dass die neueren Anschauungen über Atombau erkennen lassen, dass zwischen den verschiedenen Atomen sehr feine Unterschiede möglich sind, welche z.B. mit einer Aenderung der Quantenzahlen der Valenz-elektronenbahnen zusammen hängen, sodass dieses zu Molekülarten mit viel feineren Unterschieden führt als bei gewöhnlichen Isomeren angenommen wird⁴⁾.

In meinem Laboratorium wurden in verschiedenen Richtungen Versuche angestellt um diese Theorie zu prüfen und es wurde schon in verschiedenen Fällen deutliche Bestätigungen gefunden und gezeigt, dass eine sogenannte einfache Substanz sich in der Tat wie ein Gemisch verhalten kann.

Weil das Studium bei sehr tiefen Temperaturen mir viel Aussicht für die Prüfung der Theorie zu versprechen schien, beabsichtigte ich schon in 1922 festen und flüssigen Wasserstoff in der Umgebung des Tripelpunktes in dieser Richtung zu studieren.

Obwohl KAMERLINGH ONNES mir bereitwilligst seine Hilfe versprach, wurde dieser Plan jedoch wegen Zeitmangels nicht ausgeführt.

Inzwischen kam HEISENBERG⁵⁾ auf rein theoretischen Weg zu dem Schluss, dass es zwei Molekülarten des Wasserstoffs gibt, von denen die eine Molekülart eine in den Kernen symmetrische und die andere eine

¹⁾ Nat. Wissenschaften **17**, 182 (1929).

²⁾ Nat. Wissenschaften **17**, 182 (1929).

³⁾ Siehe „Die Theorie der Allotropie“ und ebenfalls die etwas später erschienene Englische und Französische Ausgabe, und für die neuere Literatur „Allotropie und inneres Gleichgewicht“ Z. f. phys. Chem. **129**, 33 (1927) und „The influence of intensive Drying on inner Equilibria III“ J. Chem. Soc. 1928, 2399.

⁴⁾ Ber. d. Math. Phys. Klasse der Sachs. Akad. d. Wissenschaften Leipzig **75**, 58 (1923). Versl. Kon. Akad. v. Wetenschappen Amsterdam, **32**, 349 (1923).

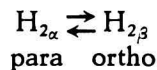
⁵⁾ Z.f. Phys. **41**, 239 (1927).

antisymmetrische Eigenfunktion besitzt. Und während die symmetrische nur Rotationsquanten von gerader Laufzahl aufzunehmen vermag, kann die antisymmetrische nur solche von ungerader Laufzahl aufnehmen.

Hier gilt es also auch Molekülarten mit *feinen Unterschieden* deren Existenz von mir *im allgemeinen* in 1923 für möglich erachtet wurden.

Dass es sich in der Tat um zwei Molekülarten handelt, welche wie die Theorie der Allotropie aussagt, als die Pseudo-komponenten des Wasserstoffs zu betrachten sind und die also bei unärem Verhalten des Wasserstoffes mit einander in innerem Gleichgewicht sind, das ist durch Berechnungen von DENNISON ¹⁾ über den Abfall der Rotationswärme wahrscheinlich gemacht und jetzt durch die Experimente von BONHOEFFER und HARTECK ²⁾, und sehr überzeugend durch die Versuche von EUCKEN ³⁾ sichergestellt.

Wir können jetzt behaupten, dass experimentell nachgewiesen ist, dass Wasserstoff zwei Molekülarten $H_{2\alpha}$ und $H_{2\beta}$ enthält, welche die Pseudo-komponenten des Systems Wasserstoff darstellen. Und nur wenn sich der Wasserstoff *unär verhält* hat sich entweder das innere Gleichgewicht

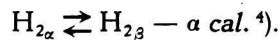


eingestellt, oder man arbeitet mit einem *Nicht-Gleichgewichts-Zustand*, welcher nur *eine* der Pseudo-komponenten enthält.

In allen anderen Fällen studiert man ein Pseudo-binäres System, und dieses wird hier beinahe immer der Fall gewesen sein, denn ohne Katalysator und bei relativ niedrigem Druck scheint das innere Gleichgewicht sich nur sehr langsam einzustellen.

Ist $H_{2\alpha}$ die symmetrische (para)- und $H_{2\beta}$ die antisymmetrische (ortho)-Pseudo-komponente, dann weisen die Versuche EUCKENS darauf hin, dass das innere Gleichgewicht, welches bei gewöhnlicher Temperatur an der β -Seite (75 % β) liegt, bei Temperaturerniedrigung bis zu -190° sich ungefähr nach der Mitte verschiebt, welches mit dem grösseren Energieinhalt von β , die antisymmetrische Pseudo-komponente, in Uebereinstimmung ist.

Also können wir schreiben,



Weil β , die symmetrische Pseudo-komponente sich bei Zimmertemperatur und Atmosphären Druck nur sehr langsam umwandelt und flüssiger Wasserstoff nach einem Tag schon eine beträchtliche Anreicherung der α (para) Pseudo-komponente zeigt, scheint die Trocknung, welche eine so tiefe Abkühlung bewirkt, nicht genügend zu sein um die inneren Umsetzungen zu hemmen.

¹⁾ Proc. Royal Soc. **115**, 483 (1927). (Siehe auch F. HUND Z. f. Phys. **42**, 93 (1927)).

²⁾ L.c.

³⁾ L.c.

⁴⁾ Eine Berechnung zeigt dass a von der Grössenordnung 300 ist.

In einer Abhandlung welche ich 27 März der Redaktion einer ausländischen Zeitschrift zusandte, welche aber leider stark verspätet erscheinen wird, schrieb ich folgendes :

„Ohne besondere Hilfsmittel gelingt es hier also experimentell dar zu tun, dass die sogenannte einfache Substanz, Wasserstoff, sich wie ein *Gemisch* verhält und hier wird es wahrscheinlich gelingen zu realisieren, was ich erst nach intensiver Trocknung für möglich hielt, nämlich eine oder beide Pseudo-komponenten, für kurze Zeit wenigstens, in reinem Zustand zu isolieren ¹⁾).

Jetzt erhebt sich noch eine andere interessante Frage.

Wenn Wasserstoff fest wird muss nach der Theorie der Allotropie eine *Mischkristallphase* entstehen, in welcher nur bei unärem Verhalten die zwei Molekülarten ebenfalls in innerem Gleichgewicht sind.

Eine schöne Aufgabe ist es jetzt dieses auch bei Wasserstoff zu prüfen. Es scheint möglich die reine α -Pseudo-komponente, para, zu isolieren und wenn man diese erstarren lässt, wird man eine feste Phase erhalten, welche von dem gewöhnlichen festen Wasserstoff verschieden ist. Wenn wie BONHOEFFER und HARTECK erwähnen diese letzte feste Phase 75 % ortho enthält werden diese beide Phasen, fester $H_{2\alpha}$ und fester gewöhnlicher Wasserstoff, wieder verschieden sein von dem festen Wasserstoff, welche sich *wirklich* in innerem Gleichgewicht gestellt hat.

Dass fester gewöhnlicher Wasserstoff 75 % ortho enthält kann aber nur dann als zweifellos festgestellt betrachtet werden, wenn gasförmiger gewöhnlicher Wasserstoff nach schneller Verfestigung und rascher restloser Verdampfung keine Änderung in der Zusammensetzung zeigt.

Interessant wird es sein die verschiedenen festen Zustände des Wasserstoffes deren nur einer stabil ist, Röntgenografisch zu untersuchen.

Wie bekannt haben wir bei der festen asbestartigen Modifikation des Schwefeltrioxyds ähnliche Versuche ausführen wollen. Durch teilweise Verdampfung dieses Stoffes könnten wir feste Phasen von sehr viel niedrigerem Dampfdruck erhalten, weil die flüchtigere Molekülart mehr oder weniger abdestilliert war.

Als wir aber die erhaltenen festen Phasen von verschiedenem Dampfdruck mittels Röntgenanalyse näher studieren wollten, stellte sich heraus, dass das innere Gleichgewicht sich unter den Einfluss der X-Strahlen rasch einstellte, so dass immer dasselbe Röntgenogramm erhalten wurde ²⁾).

Ungeachtet dessen beabsichtigen wir jetzt Röntgenogrammen der *verschiedenen* festen Wasserstoff-Zustände auf zu nehmen, obwohl es ganz unsicher ist, dass uns dieses gelingen wird. Es ist nämlich sehr gut möglich, dass auch hier die Röntgenstrahlen eine rasche Einstellung des inneren Gleichgewichts bewirken.

Ein anderes Problem ist die Feststellung des Typus des Pseudo-systems

¹⁾ Z.f. Phys. Chemie **100**, 477 (1922).

²⁾ J. Chem. Soc. 1926, 1120, 1603.

und dieses wird wahrscheinlich sehr gut möglich sein. Wir können aber jetzt schon sagen, dass eben, weil dieser einfachste Stoff, welchen wir kennen, aus Pseudo-komponente feinsten Unterschiede besteht, der Wasserstoff wohl die schönste Bestätigung der Prinzipien liefert auf welche die Theorie der Allotropie beruht.

Ohne Zweifel wird man auch bei anderen sogenannten einfachen Stoffen die Komplexität entdecken und die Pseudo-komponente kennen lernen."

Seit ich diese Worte schrieb haben BONHOEFFER und HARTECK ¹⁾ neue Resultate publiziert. Sie haben in der Tat die α -Pseudo-komponente, Para-wasserstoff, dargestellt und beobachtet dass, während der „Tripelpunkt“ des gewöhnlichen Wasserstoffs bei 13.95° abs. und 53.9 mm Hg liegt, dieser Punkt für die α -Pseudo-komponente, Para-wasserstoff, ein wenig tiefer, nämlich bei 13.82° abs. und 53.0 mm Hg liegt.

Weiter wurde gefunden, dass während der Siedepunkt des gewöhnlichen Wasserstoffes bei 20.39° abs. liegt, der Para-wasserstoff unter Atmosphärendruck bei 20.26° siedet.

Wir wissen aber leider noch nicht sicher was wir hier unter gewöhnlichen Wasserstoff verstehen müssen. Wenn der Wasserstoff z.B. in einem Platingefäß untersucht worden war, dann wurden die obengenannten Zahlen für gewöhnlichen Wasserstoff, den Wasserstoff in innerem Gleichgewicht betreffen und dann wurde der Dampf beim Tripelpunkt mehr als 50 % Para erhalten, aber jetzt sind wir noch ganz im Ungewissen. Es ist aber jetzt so gut wie sicher dass gewöhnlicher fester Wasserstoff eine ausser innerem Gleichgewicht sich befindende Mischkristallphase ist, welche bei totaler Erstarrung 75 % der β -Pseudo-komponente enthalten wird.

In diesem Fall besitzt der gewöhnliche Wasserstoff nicht, wie man fehlerhaft meint, einen Tripelpunkt doch es muss ein *Temperatur und Drucktrajekt* bestehen, über welche der feste Phase unter ihre Dampfdruck schmilzt. Man muss daher einen Beginn- und einen Endschmelzpunkt auch unter den Dampfdruck finden, welche deutlich auseinander liegen können.

Aber nicht nur bei festem gewöhnlichem Wasserstoff, sondern auch bei Wasserstoff, welchen man längere Zeit bei z.B. -190° aufbewahrt hat, wird ein Schmelztrajekt auftreten müssen, weil, wenn nicht ein kräftiger Katalysator anwesend ist, das innere Gleichgewicht sich während der Schmelzung nicht einstellen kann.

Die Resultate von GIAUQUE und JOHNSTON ²⁾ bei ihrem speziellen Wasserstoff erhalten, welche aber von ihnen, meiner Einsicht nach, nicht richtig gedeutet sind, weisen sehr deutlich in dieser Richtung. Bei sehr exakten Untersuchungen muss bei *gewöhnlichem* Wasserstoff ohne Zweifel dasselbe Verhalten gefunden werden.

Betrachten wir, wie ich dieses in der Theorie der Allotropie schon oft getan habe, die Projektion der Gleichgewichte zwischen Dampf—Fest—

¹⁾ Nat. wissenschaften 17, 321 (1929).

²⁾ J. Amer. Chem. Soc. 50, 3221 (1928).

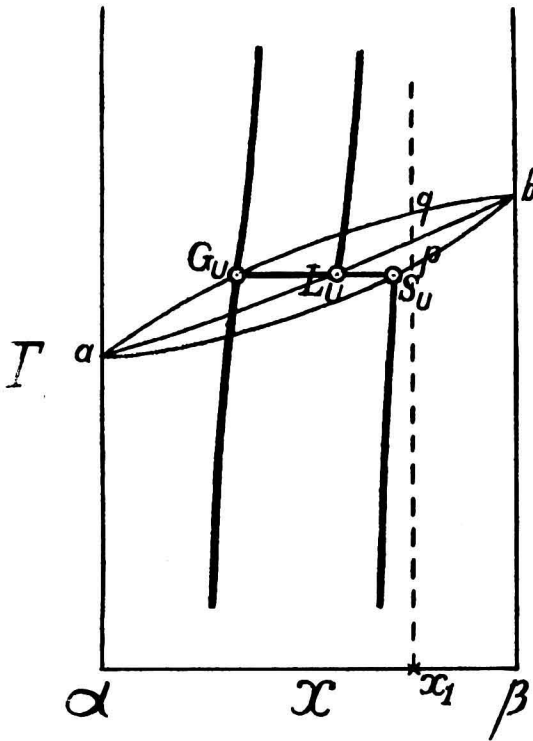


Fig. 1.

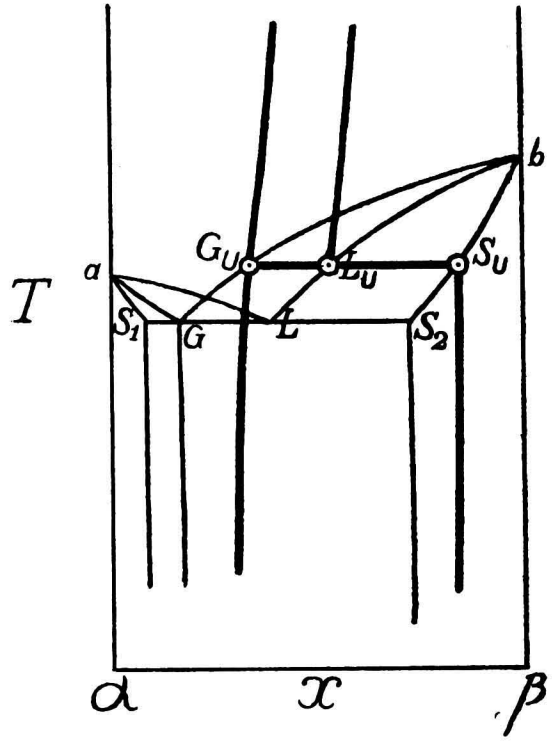


Fig. 2.

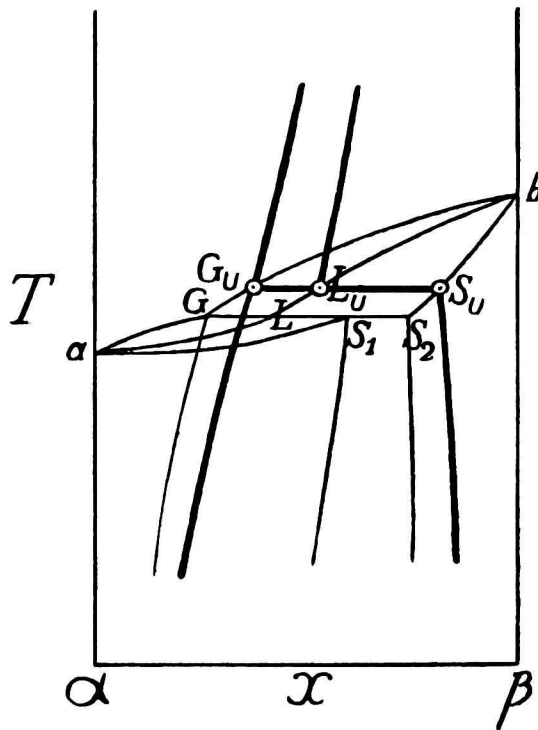


Fig. 3.

Flüssig auf der T, X -Ebene, dann lassen sich der Hauptsache nach drei möglichen Fällen unterscheiden, welche hier in den Figuren 1, 2 und 3 angegeben sind ¹⁾).

In diesen Figuren ist das Pseudo-System, wie immer, mit schwachen und das darin liegende unäre System mit starken Linien angegeben.

Die koexistierenden Phasen bei der Tripelpunktstemperatur und bei unärem Verhalten sind mit G, L und S verzeichnet. In Fig. 1 ist angenommen, dass die zwei Zustände des Wasserstoffs im festen Zustand in allen Verhältnissen mischbar sind, während in Fig. 2 und Fig. 3 die Mischungsreihe unterbrochen angenommen ist. Es leuchtet ein, dass, weil die Pseudokomponenten hier durch sehr feine Differenzen von einander unterschieden sind, die Distanz der verschiedenen Linien klein und die T, X -figur stark zusammen gepresst sein kann. Zu welchem Typus der Wasserstoff gehört lässt sich noch nicht entscheiden und das eigenthümliche ist jetzt, dass wir von der ganzen T, X -figur *nur einen Punkt* kennen, nämlich den Punkt *a*, der Tripelpunktstemperatur des Para-wasserstoffs, und *nur* in der Voraussetzung, dass es in der Tat gelungen ist der α -Pseudo-komponente, Para-wasserstoff, in *vollkommen reinem* Zustand zu erhalten und zu behalten.

Wenn der gewöhnliche feste Wasserstoff, wie sehr wahrscheinlich ist, die Zusammensetzung 75 % ortho hat, so wird, wie beispielsweise in Fig. 1 angegeben ist, die Schmelzung maximal über den Temperaturtrajekt p, q .

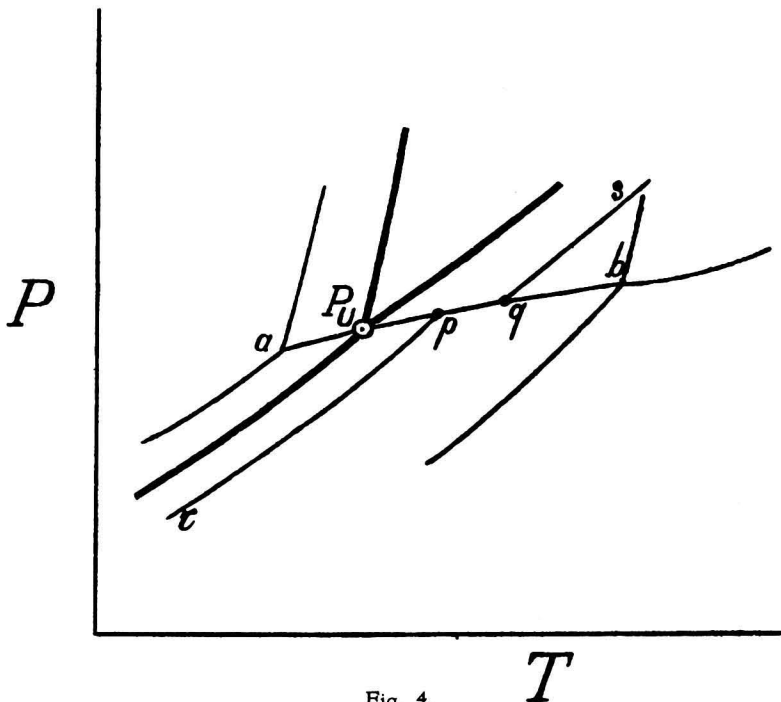


Fig. 4.

¹⁾ Siehe Die Theorie der Allotropie. Seite, 18 u. 19. z.B.

stattfinden, und in den Fällen durch Fig. 2 und Fig. 3 angegeben, kann der Maximum-Temperaturtrajekt relativ sehr grosz sein.

In Fig. 4 ist die $P . T$ -Projektion angegeben, welche mit dem Fall Fig. 1 übereinstimmt, woraus sich ergibt, dass, während P_u der unäre Tripelpunkt ist, die $P . T$ -figur der Gleichgewichten mit einer Dampfphase für den gewöhnlichen Wasserstoff aus den Linien rp , pq und qs besteht.

Die Lagen der Linien rp ($S + G$) und qs ($L + G$) sind *abhängig* vom Volum und dadurch ist auch die *Länge* der Dreiphasenlinie pq (für $S + L + G$), vom Volum abhängig, sodass, wenn man das Volum willkürlich ändern kann, man bei jeder Zusammensetzung verschiedene-Schmelztrajekte beobachten kann.

*Laboratorium voor Algemeene en Anorganische
Chemie der Universiteit.*

Amsterdam, Mai 1929.
