

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

(Communicated at the meeting of September 28, 1929).

Seit der Publikation meiner Mitteilung in der Physikalischen Zeitschrift XXX 1929 (Eingegangen 29 März 1929) und meiner Abhandlung in den Proceedings Kon. Akad. v. Wet. 32, 603, 1929, sind von BONHOEFFER und HARTECK sowie von EUCKEN und HILLER ausführliche Abhandlungen über Para- und Ortho Wasserstoff und ihre Umwandlung in der Zeitschr. f. phys. Chemie Abt. B. 4, 113 und 142 (1929) erschienen. In demselben Heft dieser Zeitschrift publizierten CLUSIUS und HILLER ihre Untersuchungen über die spezifischen Wärmen des Parawasserstoffs in festen, flüssigen und gasförmigen Zuständen. [Z. f. phys. Chemie Abt. B. 4, 158 (1929).]

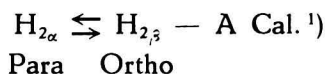
Diese Abhandlungen veranlassen mich in Anschluss an die von mir schon gegebenen Betrachtungen noch einige Bemerkungen zu machen.

Es hat sich herausgestellt, dass Wasserstoff aus zwei Molekülarten besteht, welche, wie die Theorie der Allotropie aussagt, als die Pseudokomponenten des Wasserstoffs zu betrachten sind.

Hieraus folgt, dass, wenn sich der Wasserstoff unär verhält, diese Pseudokomponenten miteinander in innerem Gleichgewicht sind, oder dass man mit einem *Nicht-gleichgewichts-zustande* arbeitet, welcher nur *eine* der Pseudokomponenten enthält.

Aus Versuchen betreffend Wärmeleitfähigkeit und spezifische Wärme lässt sich schliessen, dass das innere Gleichgewicht sich bei Anwendung eines geeigneten Katalysators ziemlich rasch einstellt.

In Uebereinstimmung mit dem Zeichen der Reaktionswärme verschiebt sich das innere Gleichgewicht. ¹⁾



bei Temperaturerhöhung nach der β (Ortho)-Seite.

Bei 20,93° abs. liegt das innere Gleichgewicht, welches sich unter den katalytischen Einfluss von Kohle rasch einstellt bei 99,7 % α und 0,3 % β und bei 85° abs. liegt es bei 48 % α und 52 % β .

Die zwei Molekülarten α und β kommen aber in verschiedenen Rota-

¹⁾ Unter innerem Gleichgewicht verstehen wir das Gleichgewicht zwischen den verschiedenen Molekülarten desselben Stoffes.

tionszuständen vor; nennen wir die Grundzustände von α und β , α_0 und β_1 so existieren von α auch noch die Rotationszustände α_2, α_4 u.s.w. und von β noch die Rotationszustände β_3, β_5 u.s.w. und je höher die Temperatur um so mehr treten die höheren Rotationszustände auf. Die hier oben angegebenen Zusammensetzungen beziehen sich auf die *totalen* Mengen α und β .

Während die *totale* Umwandlungsenergie A in obenstehender Gleichung eine verwickelte Temperaturfunktion ist, muss die Energieänderung bei der Umwandlung des α -Grundzustandes in den β -Grundzustand unabhängig von der Temperatur sein.

Die Grosse B in der Gleichung (2)



ist also *nicht* eine Temperaturfunktion.

Für das innere Gleichgewicht zwischen den Grundzuständen folgt also nach der Formel

$$\ln K_{Gr} = -\frac{Q}{RT} + C \quad (3)$$

dass $(\ln K_{Gr})_{T=\infty} = C$, welcher Wert übereinstimmen muss mit dem Werte für $\ln \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}}$ in der BOLTZMANNschen Gleichung

$$\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_0}} = \frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}} e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (4)$$

wenn $\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_0}}$ das Verhältnis zwischen den β und α Molekülarten in dem Grundzustande und $\frac{p_{\beta_1}}{p_{\alpha_0}}$ das Verhältnis der Phasenausbreitungen oder statistische Gewichte dieser Molekülarten darstellt.

Aus spektroskopischen Messungen von HORI¹⁾ hat BEUTLER²⁾ $Q (= -B)$ zu 329 Cal. berechnet und aus den statistischen Gewichte folgt weiter, dass K_{Gr} bei $T = \infty$ den Wert 9 haben wird, sodass $C = 2,196$.

Es sei hier ausdrücklich auf das Resultat hingewiesen dass also

$$(K_{Gr})_{T=\infty} = 9.$$

Wir sind also jetzt im Stande den Wert von K_{Gr} für verschiedene Temperaturen zu berechnen.

Weil die zwei Molekülarten, jede für sich, noch in verschiedenen Rotationszuständen vorkommen, und weil das Verhältnis zwischen diesen Rotationszuständen sich mit der Temperatur ändert, ist die Energieänderung der *totalen* Umwandlung, welche in Gleichung (1) mit A angegeben worden ist, eine Temperaturfunktion und sind die vorange-

1) Z. f. Phys. **44**, 834 (1927).

2) Z. f. Phys. **50**, 585 (1928).

henden Überlegungen hier nicht mehr zutreffend. An der Stelle der gegebenen Gleichung (3) bekommt man nun für $\ln K$ eine mehr verwickelte Beziehung.

Die statistische Betrachtungen welche hier notwendig herangezogen werden müssen, zeigen, dass das Verhältnis $\frac{\sum p_\beta}{\sum p_\alpha}$ für alle Rotationszustände von α und β zusammen, = 3 ist, sodass die Konstante des *totalen* innerlichen Gleichgewichts dann bei T_∞ den Wert 3 hat.

Also

$$(K_{tot})_{T=\infty} = 3.$$

In der nächsten Mitteilung wird der Verlauf von K_{Gr} und K mit der Temperatur näher betrachtet werden. ¹⁾

Das System Wasserstoff bietet uns zwei Vorteile. Erstens ist es ein Vorteil, dass das innere Gleichgewicht in der Gasphase bei 20,93° abs. bei 99,7 % α (Para) liegt, was BONHOEFFER und HARTECK in die Lage setzte auf einfache Weise, unter den katalytischen Einfluss von Kohle, die α -Pseudo-komponente in beinahe vollkommen reinem Zustand darzustellen. Zweitens ist es ein Vorteil, dass ohne Katalysator und bei relativ niedrigem Druck das innere Gleichgewicht sich bei nicht zu hohen Temperaturen nur sehr langsam einstellt, so dass man dadurch im Stande ist etwas über das Pseudo-binäre System zu erfahren.

Man hat aber nicht genug darauf geachtet, dass man unter diesen Umständen, ohne Katalysatoren und also nicht einen inneren Gleichgewichtszustand abwartend, mit Mischungen und nicht mit inneren Gleichgewichtszuständen, welche sich unär verhalten, arbeitet.

Gewöhnlicher Wasserstoff ist eine solche Mischung ausser innerem Gleichgewicht und man kann deshalb nicht von dem *Siedepunkte*, *Schmelzpunkte* und *Tripelpunkte* des gewöhnlichen Wasserstoffs sprechen, ebenso wenig, wie man das von flüssiger Luft tun kann. Gewöhnlicher Wasserstoff, ebenso wie alle anderen Mischungen von α - und β -Wasserstoff, besitzt einen *Siedetrajekt*, und einen *Schmelztrajekt*, sowohl unter höherem Druck, wie unter Dampfdruck ²⁾. Man kann hier nur sprechen von einem *Anfangs-* resp. *End-Siedepunkt* und *Anfangs-* resp. *End-Schmelzpunkt*, womit dann gemeint ist die Temperatur, bei welcher bei sehr kleinem Dampfvolum das Sieden oder das Schmelzen anfängt. resp. beendet ist. Das sind für jede Zusammensetzung bestimmte Grössen.

¹⁾ Es wird interessant sein den gewöhnlichen Wasserstoff, auf verschiedene Weisen bereitet' näher zu studieren.

²⁾ Es leuchtet ein, dass gewöhnlicher Wasserstoff, welchen man längere Zeit bei z. B. —190° aufbewahrt hat, diese Trajekte zeigen wird, weil, wenn nicht ein kräftiger Katalysator anwesend ist, das innere Gleichgewicht sich während der Schmelzung oder des Siedens nicht einstellen kann.

Die Resultate von GIAUQUE und JOHNSTON (J. Amer. Chem. Soc. 50, 3221 (1928), mit ihrem speziellen Wasserstoff erhalten, welche aber von Ihnen, meiner Einsicht nach, nicht richtig gedeutet sind, weisen sehr deutlich in dieser Richtung.

Die Siedetrajekte und speziell die Schmelztrajekte sind hier zwar klein, aber die Trajekte sind essentiell dem Wasserstoff und nicht den Verunreinigungen zu zuschreiben.

Im ganzen Pseudo-binären System ¹⁾ kann man nur in den zwei Grenzfällen von einem Siedepunkt, Schmelzpunkt, Tripelpunkt sprechen, nämlich wenn man mit reinem α -(Para) oder reinem β -(Ortho) Wasserstoff oder m.a.W. mit den reinen Pseudo-komponenten arbeitet.

Es ist natürlich von grosser Bedeutung, wie ich schon früher bemerkte, das Pseudo-binäre System des Wasserstoffs genau kennen zu lernen. Und in diesem Pseudo-binären System liegt das unäre System des Wasserstoffs, welches sich nur finden lässt, wenn man dafür Sorge trägt, dass unter Anwendung geeigneter Katalysatoren das innere Gleichgewicht bei dem Experiment eingestellt bleibt. Unter diesen Umständen lässt sich dann u. A. die Dampfspannungskurve des festen und des flüssigen Wasserstoffs, in innerem Gleichgewicht, und somit der Siedepunkt und der Tripelpunkt des unären Wasserstoffs bestimmen.

Es ist eben dieser Wasserstoff in innerem Gleichgewicht, welchen wir fast noch gar nicht kennen.

BONHOEFFER und HARTECK fanden für den Dampfdruck der α (para), Pseudokomponente bei 20.39° den Wert 787 mm Hg. Setzen wir nun voraus, dass der *Anfangs-Siedepunkt* des gewöhnlichen Wasserstoffs, der eine Mischung von 25 % α (Para) und 75 % β (Ortho) ist, nicht viel von 20.39° , dem in der Litteratur angegebenen Siedepunkte des gewöhnlichen Wasserstoffs abweicht, dann können wir sagen, dass der *Anfangsdampfdruck* bei 20.39° wenig von 760 mm Hg verschieden sein muss. BONHOEFFER und HARTECK fanden, dass ein Gemisch von 80.5 % α (Para) bei 20.39° einen Dampfdruck von 781 mm Hg besitzt; nehmen wir nun wieder an, dass der *Anfangsdampfdruck* dieser Mischung nicht viel von 781 mm Hg abweicht, so bekommen wir folgende Zahlen.:

Zusammensetzung des Gemisches.	Anfangsdampfdruck bei 20.39° abs.
100 % Para	787 mm Hg
80.5 % ..	\pm 781 mm Hg
25 % ..	\pm 760 mm Hg

Aus diesen Zahlen folgt, dass wie BONHOEFFER und HARTECK schon bemerkten, der Dampfdruck praktisch linear von der Zusammensetzung der flüssigen Phase abhängt. Für den Dampfdruck von β (Ortho) findet

¹⁾ Das System Wasserstoff verhält sich binär, wenn sich das innere Gleichgewicht *nicht* eingestellt hat und deshalb heisst das System dann Pseudo-binär.

man dann 751 mm Hg. Die PX -Fig. des Pseudo-binären Systems wird nun bei $20,39^\circ$ abs. folgende sein: (siehe Fig. 1).

Die obere Flüssigkeitskurve wird also praktisch eine Gerade sein, aber, auch wenn sie absolut eine Gerade ist, wird die Dampfkurve, wie bekannt,

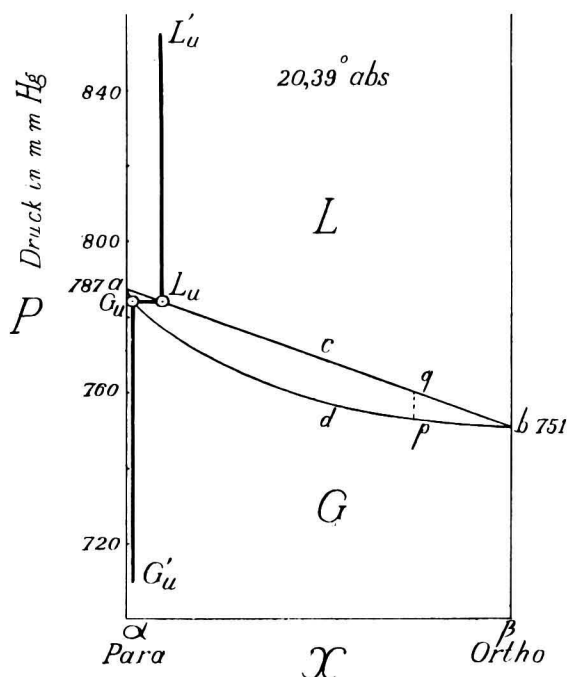


Fig. 1.

eine Hyperbel sein mit den Koordinatenachsen als Asymptoten.

Der Dampfdrucktrajekt bei der Kondensation von einer Mischung von 25% Para und 75% Ortho ist also durch die Entfernung pq gegeben. Bei unendlich kleiner Flüssigkeitsmenge ist der Dampfdruck angegeben durch p und bei unendlich kleiner Dampfmenge durch q . Dieser Dampfdrucktrajekt wird klein sein, doch sicherlich messbar. Der Wert 760 mm Hg soll zwischen p und q gelegen sein.¹⁾

In dieser $P.X$ -Figur liegt nun die $P.X$ -Figur des unären Systems, d. h. des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht. Wir wissen aber leider nicht, wie hoch bei $20,39^\circ$ der Dampfdruck des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht und ebenso wenig wie die Zusammensetzung der koexistierenden Phasen unter diesen Umständen ist.

Weil aber BONHOEFFER und HARTECK fanden, dass bei $20,39^\circ$ unter dem katalytischen Einfluss vom Kohle, Wasserstoff sich in einem Gemisch von 99,7% α (Para) Wasserstoff verwandelt, kann der Dampfdruck des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht bei $20,39^\circ$ durch die Linie $G_u L_u$

¹⁾ Diese Figur lässt erwarten, dass die beiden Pseudokomponenten durch fraktionierte Destillation eines Gemisches erhalten werden können.

angegeben werden, und die koexistierenden Dampf- und Flüssigkeits-Phasen sind also in G_u resp. in L_u gelegen und dabei soll G_u stark an der α -Seite liegen.

Diese zwei Punkte geben also das *unäre* Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit an, d.h. das zwei-Phasen Gleichgewicht Dampf + Flüssigkeit, wenn beide Phasen in innerem Gleichgewicht sind und das System sich deshalb wie ein *einkomponentiges* System verhält.

Von G_u aus geht die Linie $G_u G'_u$, welche die Lage der inneren Gleichgewichte in der Gasphase bei niedrigerem Druck angibt und von L_u aus geht die Linie $L_u L'_u$ für die inneren Gleichgewichte in der flüssigen Phase bei höheren Drucken. Beide Linien sind vertikal gezeichnet, weil der Druck auch auf das innere Gleichgewicht in der flüssigen Phase wahrscheinlich praktisch keinen Einfluss haben wird.

In Zusammenhang mit dieser $P.X$ -Figur können wir nun auch die $T.X$ -Figur, oder die Siedefigur des Pseudo-binären Systems bei 1 Atm. Druck, und ebenso die wahrscheinliche Lage der unären Figur in diesem Pseudobinären System angeben.

Wir bekommen dann Fig. 2.

Die Flüssigkeitslinie $a c b$ ist praktisch eine Gerade; a_1 , der Siedepunkt

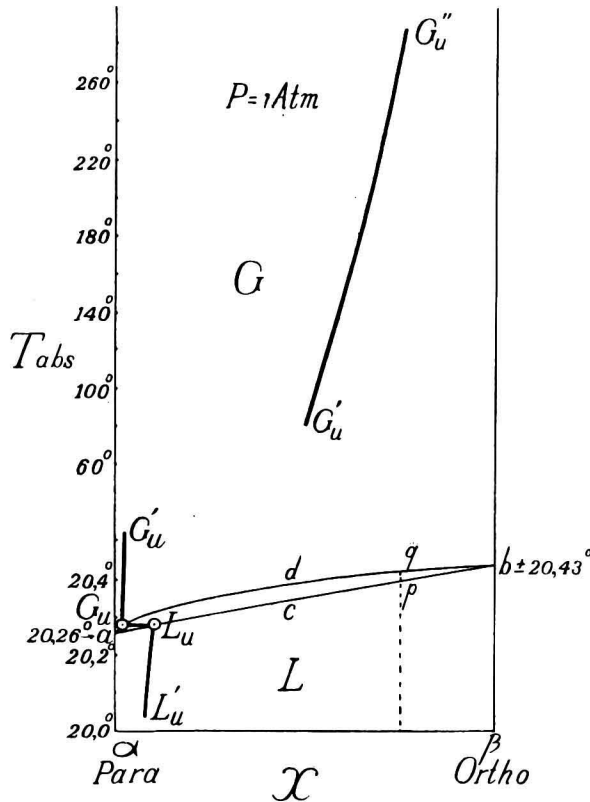


Fig. 2.

von αH_2 , liegt bei 20.26° , und wenn wir nun annehmen, dass 20.39° der *Anfangs-Siedepunkt* des gewöhnlichen Wasserstoffs ist, dann liegt der Siedepunkt von βH_2 bei 20.43° .

Die Dampflinie $a d b$ ist eine Hyperbel. Der Siedetrajekt des gewöhnlichen Wasserstoffs ist hier wieder durch die Entfernung $p q$ angegeben und p ist der Anfangs-Siedepunkt.

Die Lage der unären $T \cdot X$ -Figur ist nun leicht in groben Zügen in dieser Pseudo-binären Fig. anzugeben, wenn wir nämlich bedenken, dass das innere Gleichgewicht in der Gasphase bei $\pm 20.93^\circ$ bei ungefähr $99.7\% \alpha$ liegt, bei 83° bei ungefähr $50\% \alpha$ und bei 290° wahrscheinlich nicht weit von $25\% \alpha$ entfernt ist. Die inneren Gleichgewichte in der Gasphase können also dargestellt werden durch die Linie $G_u'' G_u$, von welcher hier ein Zwischenteil fortgelassen ist, weil die Fig. sonst zu gross würde. — Dort, wo diese Linie die Pseudo-binäre Figur begegnet, liegt die Dampfphase G_u des unären Siedegleichgewichts, und die koexistierende flüssige Phase, welche ebenfalls in innerem Gleichgewicht ist, liegt in L_u . Die inneren Gleichgewichte in der Flüssigkeit unterhalb des Siedegleichgewichts sind angegeben durch die Linie $L_u L'_u$. Während also gewöhnlicher Wasserstoff bei p anfängt zu sieden, liegt das unäre Siedegleichgewicht, welches unabhängig von den relativen Mengen von Flüssigkeit und Dampf ist, niedriger.

Aber dieses unäre Siedegleichgewicht ist natürlich nur bei Anwendung eines stark wirkenden Katalysators zu realisieren.

Wie steht es nun mit der Schmelz-Figur?

BONHOEFFER und HARTECK neigen dazu anzunehmen, dass auch der „Schmelzpunkt“ linear von der Konzentration der beiden Pseudokomponenten abhängt. Ob dieses wirklich so ist, d.h. ob man das von dem Anfangsschmelzpunkte sagen kann, wissen wir noch nicht. Die Hauptsache ist aber jetzt zu wissen, ob diese Änderung des Anfang-Schmelzpunktes mit der Konzentration *kontinuierlich* ist. Das ist nämlich eine sehr interessante Frage, denn wenn diese Änderung kontinuierlich ist, dann steht es fest, dass die zwei Pseudokomponenten des Wasserstoffs eine *kontinuierliche* Reihe Mischkristalle bilden.

Ich erachtete dieses sehr wahrscheinlich und ich habe deshalb in meiner früheren Abhandlung an der ersten Stelle diese Möglichkeit erwähnt.

Obwohl wir noch keine Sicherheit, sondern nur Wahrscheinlichkeit besitzen, will ich eine kontinuierliche Mischkristallreihe voraussetzen und die Projektion der Dreiphasen-Gleichgewichte auf die $T \cdot X$ Ebene des Pseudo-binären Systems nochmals betrachten, weil die Lagen der Projektion der Zwei-phasen Gleichgewichte des unären Systems und der Zusammenhang des unären mit dem Pseudo-binären System jetzt, was die Zusammensetzungen anbelangt, weniger schematisch angegeben werden können.

In Fig. 3 ist $a c b$ die Flüssigkeitslinie, $a d b$ die Dampflinie und $a e b$ die Mischkristall-linie der Dreiphasenkoexistenz $S + L + G$ im Pseudo-binären System.

Der Punkt a ist hier der Tripelpunkt von αH_2 und liegt bei 13.83° , während, wenn der Anfangs-Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck sich praktisch linear mit der Zusammensetzung ändert, der Tripelpunkt von βH_2 bei $\pm 13.99^\circ$ liegen wird.

Die Projektion der Zwei-phasen Gleichgewichte im unären System ist

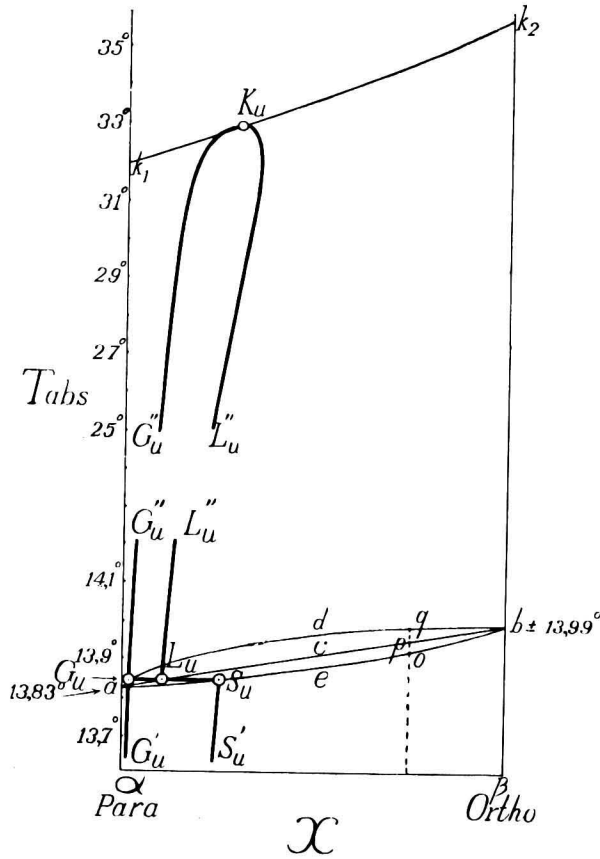


Fig. 3.

angegeben durch die kontinuierliche Schlinge, $G_u G_u'' K_u L_u'' L_u$ und durch die Linien $G_u' G_u$ und $S_u' S_u$.

Die erstgenannte Schlinge, von welcher hier wieder ein Zwischenteil fortgelassen ist, weil die Fig. sonst zu gross würde, gibt die Koexistenz zwischen den Gasphasen und den flüssigen Phasen an, wenn beide Phasen sich in innerem Gleichgewicht befinden. Die Dampflinie und die Flüssigkeitslinie gehen im kritischen Punkte K_u kontinuierlich in einander über. Dieser Punkt K_u welcher natürlich auf der kritischen Kurve des Pseudobinären Systems $K_1 K_2$ liegt, ist noch nicht gut anzugeben, erstens weil die Zusammensetzung in K_u noch unbekannt ist, und zweitens weil die kritische Temperatur aus der Litteratur $T_{K_{H_2}} \pm 33^\circ$ abs., sich wahrscheinlich

nicht auf Wasserstoff im inneren Gleichgewicht bezieht, sodass dieses auch für den Wert für den kritischen Druck $P_{KH_2} = 12.8$ atm. gilt.

Das zweite Linienpaar $G'_u G_u$ und $S'_u S_u$ gibt die Koexistenz zwischen den Gasphasen und den Mischkristallphasen in innerem Gleichgewicht (Sublimationslinie) unterhalb des Dreiphasen-gleichgewichts $G_u L_u S_u$ an.

Das Dreiphasen-Gleichgewicht $G_u L_u S_u$ ist also das Gleichgewicht, das sich beim Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck beim unären Verhalten einstellt. In der $P. T$ -Figur, welche wir jetzt noch näher besprechen müssen, fallen diese Punkte $G_u L_u S_u$ in einem Punkt zusammen, weil die verschiedenen Zusammensetzungen dort nicht zur Äusserung gelangen. Das unäre Dreiphasengleichgewicht ist dort ein *Tripelpunkt*.

In der Voraussetzung, dass der Beginn-Schmelzpunkt unter den Dampfdruck sich kontinuierlich mit der Zusammensetzung ändert, wollen wir auch die $P. T$ -Figur, welche ich in meiner ersten Mitteilung schon in grossen Zügen angab, näher betrachten.

Die Tripelpunkte der Pseudo-komponenten α und β sind angegeben

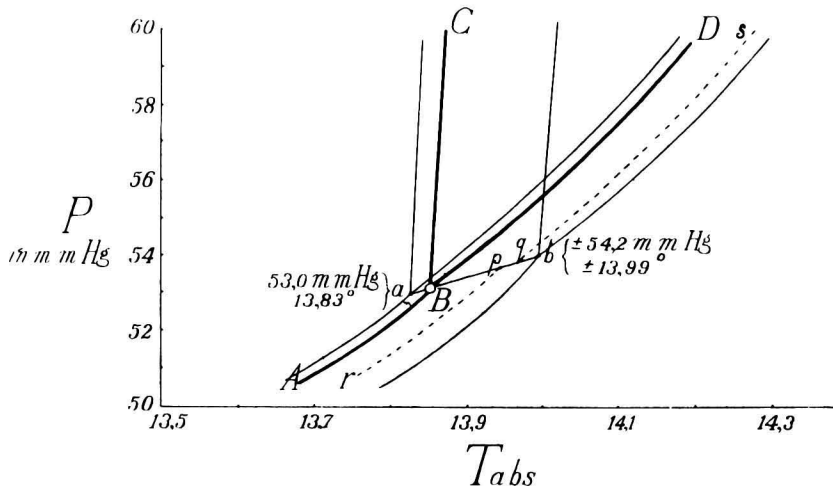


Fig. 4.

durch a und b . a liegt bei 13.83° abs. und 53.0 mm Hg und b wird bei $\pm 13.99^\circ$ abs. und ± 54.2 mm Hg liegen, wenn die Linie ab , welche die Dreiphasenlinie für $S + L + G$ vorstellt, praktisch eine Gerade ist. Die Linien rp und qs geben die Dampfdrucklinien des festen und des flüssigen gewöhnlichen Wasserstoffs bei einem bestimmten Volum an. Ist das Dampfvolum, wenn man der Schmelzpunkt unter dem Dampfdruck der Mischung 75% Ortho bestimmte, zufälliger Weise sehr klein gewesen, und hat man den Anfang der Schmelzung beobachtet, dann werden die Zahlen 13.95° abs. und 53.9 mm Hg sich auf den Punkt p , oder den *Anfangs-schmelzpunkt* unter dem Dampfdruck beziehen. pq ist dann ein kleiner Teil der Dreiphasenlinie, welchen man hatte beobachten können.

Der Tripelpunkt des Wasserstoffs in innerem Gleichgewicht B wird sehr dicht bei dem Punkte a liegen und die unäre $P. T$ -Figur wird also gegeben durch die drei Linien AB (Sublimationslinie), BC (Schmelzlinie) und BD (Dampfspannungslinie der Flüssigkeit), von welcher die letzte natürlich dort endet, wo sie die kritische Kurve des Pseudo-Systems begegnet, d.h. in dem unären kritischen Punkt. In der $T. X$ -Projektion geht die kritische Kurve durch das Maximum der kontinuierlichen Dampf-Flüssigkeit-Schlinge des unären Systems. Weitere Besonderheiten findet man in „Die Theorie der Allotropie.“

Schliesslich will ich noch bemerken, dass, wie Fig. 3 wahrscheinlich macht, der feste Wasserstoff in innerem Gleichgewicht eine Mischkristallphase sein wird, welche sehr reich an α (Para) ist und deshalb in *Zusammensetzung* stark vom gewöhnlichen, festen Wasserstoff abweichen wird.

Laboratorium voor Algemeene en
Anorganische Chemie der Universiteit

Amsterdam, 18 Sept. 1929.
