

Chemistry. — *Die Pseudokomponenten des Wasserstoffs.* III. Von Prof. A. SMITS. (Communicated by Prof. P. ZEEMAN).

(Communicated at the meeting of October 26, 1929).

In meiner letzten Abhandlung über diesen Gegenstand¹⁾ zeigte ich, dass das innere Gleichgewicht zwischen den zwei Molekülarten α und β in den Grundzuständen α_0 und β_1 sich für verschiedenen Temperaturen, nach der Formel

$$\ln K_{Gr} = -\frac{Q}{RT} + C$$

oder nach der BOLTZMANN'schen Gleichung

$$\frac{N_{\beta_1}}{N_{\alpha_0}} = \frac{P_{\beta_1}}{P_{\alpha_0}} e^{-\frac{Q}{RT}}$$

berechnen lässt, wenn man für Q , den durch BEUTLER²⁾ aus den spektroskopischen Messungen von HORI³⁾ berechneten Wert 329 Cal., und für C den aus den statistischen Gewichten folgenden Wert 2,196 einsetzt.

Man sieht dabei sofort, dass der Maximumwert

$$(K_{Gr})_{T_\infty} = 9 \text{ ist.}$$

Es wurde weiter gezeigt dass das totale innere Gleichgewicht sich nicht so leicht angeben lässt, weil man dann nach DENNISON⁴⁾ den verschiedenen Rotationszuständen, deren Verhältnis sich mit der Temperatur ändert, Rechnung tragen muss.

Aus dem durch HORI auf spektroskopischem Wege gefundenen Wert des Trägheitsmoments für das Wasserstoffmolekül lässt sich die Energie der verschiedenen Rotationszustände desselben Grundvibrationszustandes berechnen.

Die Energie des Wasserstoffmoleküls in dem Rotationszustand m und in dem Grundvibrationszustand A_0 ist dann

$$E_{A_0}^m = Bm^2 + \beta m^4 \text{ worin } B = \frac{h^2}{8\pi^2 I} = 57,770 \text{ cm}^{-1}$$

$$\beta = 0,0165 \text{ während } m = 1/2, 1 1/2, 2 1/2 \text{ u.s.w.}$$

(Nach der Theorie von SCHRÖDINGER ist

$$E_{A_0}^m = B' \cdot m(m+1)$$

in welcher Formel $m = 0, 1, 2, 3 \dots$)

¹⁾ These Proceedings 32, 951, (1929).

²⁾ Z. f. Phys. 50, 585 (1928).

³⁾ Z. f. Phys. 44, 850 (1927).

⁴⁾ Proc. Roy. Soc. A, 115, 483 (1927).

Aus den experimentellen Resultaten HORI's hat BEUTLER nun berechnet, dass die Energiedifferenz zwischen den Rotationszuständen 0 und 1 d.h. zwischen den Grundzuständen der beiden Molekülarten, also zwischen α_0 und β_1 , 329 Cal. beträgt, was wir auf folgende Weise schreiben können:

$$E_{A_0}^{\beta_1} - E_{A_0}^{\alpha_0} = 329 \text{ Cal.}$$

Für den Uebergang zwischen den α -Rotationszuständen z.B. von α_0 in α_2 resp. α_0 in α_4 gilt:

$$E_{A_0}^{\alpha_2} - E_{A_0}^{\alpha_0} = 985 \text{ Cal.}$$

und

$$E_{A_0}^{\alpha_4} - E_{A_0}^{\alpha_0} = 3300 \text{ Cal.}$$

Für den Uebergang zwischen den β -Rotationszuständen z.B. von β_1 in β_3 resp. β_1 und β_5 bekommt man

$$E_{A_0}^{\beta_3} - E_{A_0}^{\beta_1} = 1646 \text{ Cal.}$$

und

$$E_{A_0}^{\beta_5} - E_{A_0}^{\beta_1} = 4630 \text{ Cal.}$$

Nun ist es möglich aus diesen Energie-Werten bezüglich des Grundzustandes bei Einführung der statistischen Gewichte der verschiedenen Zustände die Total-zusammensetzung, in total α und total β , also den Prozentgehalt der Pseudokomponenten α und β zu bestimmen.

Für einen bestimmten Rotationszustand m gilt nämlich:

$$\frac{N_m}{N} = \frac{p_m \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}}}{\sum p_m \cdot e^{-\frac{E_m}{RT}}}$$

wo N_m = Anzahl Moleküle in dem Rotationszustand m ,

E_m = die Energie dieser Zustände,

p_m = das statistische Gewicht des Zustandes m , und N = total Anzahl Moleküle.

Aus dieser BOLTZMANN'schen Verteilung und auch aus der experimentell gefundenen Verlauf der spezifischen Wärme von z. B. α (Para)-Wasserstoff folgt, dass auch bei niedrigen Temperaturen höhere Rotationszustände von den Pseudokomponenten vorkommen. Bei Einführung der statistischen Gewichte 1:3 für die α und β -Zustände findet man, dass, während das totale innere Gleichgewicht bei $T=0$ ganz an der α -Seite liegt, dieses bei höheren Temperaturen sich nach der β -Seite verschiebt und asymptotisch den Limitwert 25% α und 75% β nähert, welcher Wert theoretisch erst bei $T=\infty$ erreicht wird. Also,

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

Es ist jetzt interessant zu sehen, wie die Gleichgewichtskonstante des

inneren Gleichgewichts zwischen den *Grundzuständen* α_0 und β_1 also $K_{Gr} = \frac{(\beta_1)}{(\alpha_0)}$, und die Gleichgewichtskonstante des totalen inneren Gleichgewichts $K_{tot} = \frac{(\alpha)}{(\beta)}$, sich mit der Temperatur ändern.

Man findet folgendes.

Inneres Gleichgewicht zwischen den Grundzustände.

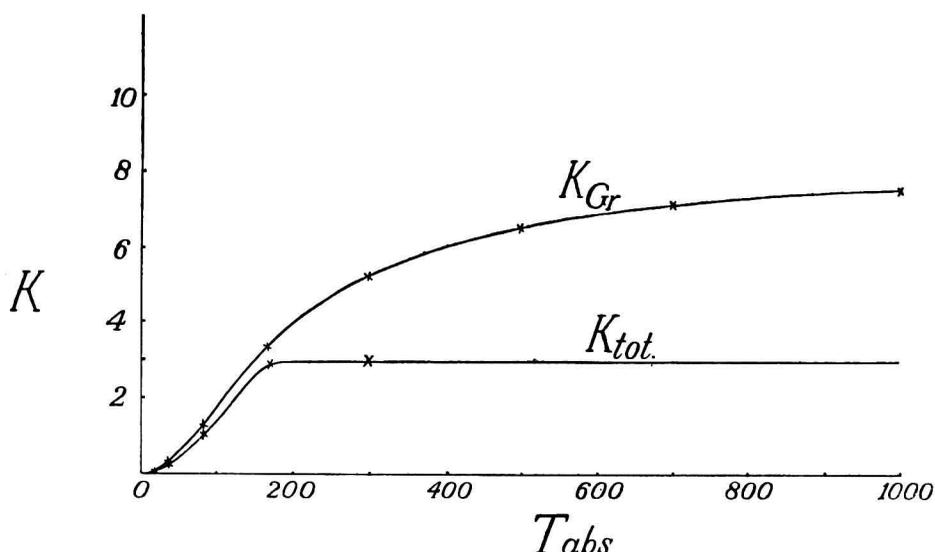
| T_{abs} | $K_{Gr} = \frac{(\beta_1)}{(\alpha_0)}$ |
|-----------|---|
| 21.2° | 0.004 |
| 42.5° | 0.18 |
| 85° | 1.28 |
| 170° | 3.40 |
| 300° | 5.18 |
| 500° | 6.48 |
| 700° | 7.10 |
| 1000° | 7.63 |
| 2000° | 8.29 |
| ∞ | 9 |

In der unterstehenden Tabelle ist neben den Prozentgehalt bezüglich aller α (Para) und aller β (Ortho)-Zustände die Konstante des totalen inneren Gleichgewichts angegeben.

Totales Inneres Gleichgewicht

| T_{abs} | Totalzusammensetzung | | $K_{tot} = \frac{(\beta)}{(\alpha)}$ |
|-----------|----------------------|-----------------|--------------------------------------|
| | α (Para) | β (Ortho) | |
| 21.2° | 99.7 | 0.3 | 0.003 |
| 42.5° | 85.8 | 14.2 | 0.17 |
| 85° | 48.0 | 52.0 | 1.08 |
| 170° | 25.3 | 74.7 | 2.95 |
| 300° | 25.1 | 74.9 | 2.99 |
| 1000° | 25+ | 75- | 3- |
| 2000° | 25+ | 75- | 3- |
| ∞ | 25 | 75 | 3 |

Wenn wir diese Resultate grafisch darstellen, so bekommen wir unterstehende Figur.



Aus dieser Figur sehen wir nochmals deutlich, dass, während die Konstante des totalen inneren Gleichgewichts oberhalb 300°_{abs} sich beinahe nicht mehr ändert, die Konstante des inneren Gleichgewichts zwischen den Grundzuständen immer noch steigt.

Die immer stärkere Näherung dieser Kurven speziell unterhalb 170°_{abs} sagt, dass der Wasserstoff unterhalb dieser Temperatur sich immer stärker überwiegend in den Grundzuständen befindet, während bei höheren Temperaturen die höheren Rotationszustände immer mehr in den Vordergrund treten.

Diese Betrachtungen zeigen wie komplex und wie eigentümlich die Komplexität des Wasserstoffs ist.

Es ist uns, wie in der Übersicht in der *Z. f. phys. Chemie* **129**, 33 (1927) gezeigt wurde, schon gelungen bei einigen sogenannten einfachen Stoffen die Komplexität zu beweisen. Dieses wurde erreicht durch darzutun, dass die flüssige oder feste Phase eines einfachen Stoffes sich, unter bestimmten Umständen, wie die Phase eines mehr komponentigen Systems verhalten kann, und in dem Fall von SO_3 war es selbst möglich einen Teil des Pseudo-systems zu bestimmen und darzutun, dass in diesem Pseudo-system Verbindungen auftreten. ¹⁾

Oft liegt es auf der Hand anzunehmen, dass die eine Pseudo-komponente ein Polymeres der anderen ist. In anderen Fällen scheint eine Isomerie am Wahrscheinlichsten zu sein, und in 1923 wies Verfasser

¹⁾ Seit einige Jahre studiert Verfasser die Halogenen, und in der letzten Zeit auch den Stickstoff und Ammoniak in der selben Richtung. Er hofft bald seine Resultate sukzessive mitteilen zu können.

auf die Möglichkeit von der Existenz verschiedener Molekülarten mit viel feineren Unterschieden als bei gewöhnlicher Isomerie angenommen wird.

Mann konnte aber in den untersuchten Fällen noch nicht mit Sicherheit sagen, zu welcher Kategorie der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten gehörte.

Das Eigentümliche ist nun dieses, dass der einfachste Stoff, den wir kennen, der Wasserstoff, sich nicht nur vollkommen nach der Theorie der Allotropie verhält, sondern, dass hier der Unterschied zwischen den verschiedenen Molekülarten, dank sei der Arbeit von HEISENBERG¹⁾, HUND²⁾ und DENNISON³⁾ mit Sicherheit angegeben werden kann. Dieser Unterschied ist ein feiner Unterschied, welchen wir eine feine Isomerie nennen können.

Es ist erwünscht hier noch darauf hinzuweisen, dass der Wasserstoff eigentlich ein sehr verwickeltes System ist, weil die verschiedenen Rotationszustände, jeder der zwei Molekülarten, wie Pseudokomponenten aufgefasst werden können, sodass der Wasserstoff eigentlich einem Pseudomultär-System angehört. Weil aber die Übergänge zwischen den verschiedenen Rotationszuständen von dem selben Grundzustand wahrscheinlich immer sehr rasch stattfinden, lässt sich der Wasserstoff pseudobinär auffassen.

Wenn man die bei dem Wasserstoff erhaltenen Resultate übersieht, so erhebt sich die Frage in welchem Zustande der gewöhnliche Wasserstoff sich befindet. Oberhalb 170°_{abs} verschiebt sich das totale innere Gleichgewicht nur sehr wenig und liegt dann ungefähr bei 25 % α (Para) und 75 % β (Ortho). Hieraus folgt, dass wenn man z.B., bei gewöhnlicher Temperatur, Wasserstoff von ungefähr dieser Zusammensetzung in Händen hat, man noch nicht sagen kann, dass dieser Wasserstoff sich in innerem Gleichgewicht befindet. Dieser Wasserstoff wurde ein Nichtgleichgewichtszustand sein können, welcher z.B. bei einer anderen Temperatur, oberhalb 170°_{abs} , einen inneren Gleichgewichtszustand darstellte.

Mittelst sehr genauer Messungen wird man dieser Frage hoffentlich näher treten können, und was auch sehr interessant ist, man wird Wasserstoff verschiedener Herkunft untersuchen können um zu sehen, ob, oder in wie weit, diese Produkte eine verschiedene Zusammensetzung besitzen.

Es leuchtet ein, dass, auch wenn man Wasserstoff hat, der sich nach längerer Zeit bei gewöhnlicher Temperatur in innerem Gleichgewicht gesetzt hat, dieser Zustand, der langsamen Einstellung dieses Gleichgewichts wegen, bei Abkühlung resp. Verflüssigung in einen Nicht-Gleichgewichtszustand d.h. in einen Gemisch von praktisch der selben

1) Z. f. Phys. **41**, 239 (1927).

2) Z. f. Phys. **42**, 93 (1927).

3) Proc. Royal Soc. A. **115**, 483 (1927).

Zusammensetzung übergehen wird. Nur bei Anwendung geeigneter Katalysatoren oder Bestrahlung wird es vielleicht möglich sein zu erreichen, dass der Wasserstoff, während einer langsamen Temperaturänderung, so wie während des Siedens, der Verdampfung, der Schmelzung, resp. Verflüssigung, und Erstarrung in innerem Gleichgewicht bleibt.

*Laboratorium voor algemeene en anorganische Chemie
der Universiteit.*

Amsterdam, 17 Oct. 1929.
