

VERSAMMLUNGSBERICHTE

Colloquium im Harnack-Haus über Parawasserstoff.

Veranstaltet von Geh.-Rat Prof. Dr. Haber.

Berlin, 3. März 1933.

Vorsitz: Geh.-Rat F. Haber, Prof. O. Stern.

Otto Stern, Hamburg: „Das magnetische Moment des Parawasserstoffs.“

In Versuchen mit R. Frisch hat sich Votr. damit beschäftigt, das magnetische Moment des Wasserstoffs zu bestimmen. Während das magnetische Moment des Elektrons $\frac{e}{2mc} \cdot \frac{h}{2\pi}$ (e = Elementarladung, h = Plancksche Konstante, m = Masse des Elektrons, c = Lichtgeschwindigkeit) einem Bohrschen Magneton entspricht, hat man für das magnetische Moment rotierender Wasserstoffkerne entsprechend ihrer etwa 1850mal größeren Masse ein 1850mal kleineres magnetisches Moment zu erwarten. Man nennt das magnetische Moment $\frac{e}{2m_H c} \cdot \frac{h}{2\pi}$

(m_H = Masse des Wasserstoffkerns) ein Kernmagneton. Ein Kernmagneton ist also $\frac{1}{1850}$ Bohrsches Magneton. Die Aussicht, ein Kernmoment nachzuweisen, besteht nur bei solchen Elementen, bei denen das magnetische Moment der Elektronen verschwindet (durch Kompensation der einzelnen Elektronenmomente). Durch Messung des Zeemaneffekts oder durch Messung der magnetischen Suszeptibilität ist ein magnetisches Moment von der Größe eines Kernmagnetons nur sehr schwer nachweisbar. Mit Hilfe der vom Votr. zusammen mit W. Gerlach ausgearbeiteten Molekularstrahlenmethode gelingt jedoch seine exakte Messung. Das Prinzip dieser Methode ist das folgende: Aus einem mit Gas gefüllten Gefäß strömen die Moleküle durch eine feine Öffnung ins Vakuum, wo sie sich geradlinig ausbreiten. Durch einen feinen Spalt wird ein Strahl herausgeblendet, dieser tritt durch eine kleine Öffnung in ein sonst allseitig geschlossenes Gefäß ein, in dem der Druck durch den Widerstand eines aufgeheizten Drahtes (Pirani-Manometer) gemessen wird. Wirkt nun zwischen dem Spalt und dem Auffanggefäß ein inhomogenes Magnetfeld senkrecht zur Strahlrichtung auf die Moleküle ein, so wird der Strahl in mehrere Strahlen aufgespalten¹⁾. Diese Methode ist von F. Knauer und Votr. derart vervollkommen worden, daß es gelingt, Ablenkungen eines aufgespaltenen Wasserstoffstrahls von $\frac{1}{100}$ mm von der ursprünglichen Richtung des unaufgespaltenen Strahles zu messen. Aus dieser Ablenkung wird das magnetische Moment berechnet. Zu den Versuchen war es nötig, ein Manometer von dem Volumen eines halben Kubikzentimeters zu konstruieren. — Die Untersuchungen ergaben für Parawasserstoff bei der Temperatur der flüssigen Luft gar keine Ablenkung, bei Zimmertemperatur eine sehr kleine Ablenkung. Parawasserstoff hat demnach bei der Temperatur der flüssigen Luft kein magnetisches Moment, sondern dieses tritt erst mit steigender Temperatur auf. Das magnetische Moment des Parawasserstoffs kann nicht von den Kernspins herrühren, da im Parawasserstoff beide Kerne antiparallelen Spin haben, die Spins sich also kompensieren. Das magnetische Moment rührt vielmehr von der Rotation der Kerne her. Bei tiefer Temperatur ist aber die Rotationsenergie von Parawasserstoff sehr klein, sie nimmt mit zunehmender Temperatur zu. Für Zimmertemperatur ergibt sich, daß das magnetische Moment des Parawasserstoffs etwas kleiner ist als ein Kernmagneton. Das Moment des Orthowasserstoffs ist um das Spinmoment größer als das des Parawasserstoffs. — Aus der magnetischen Aufspaltung von gewöhnlichem Wasserstoff folgt, daß das

¹⁾ Nach der Quantentheorie kann der Drehimpuls eines Atoms im Magnetfeld nicht beliebige Richtungen haben, sondern nur solche, bei denen seine Komponente in Richtung der magnetischen Feldstärke ein ganzes Vielfaches von $h/2\pi$ ist (Debye, Sommerfeld). Bei Atomen, deren Gesamtimpuls $nh/2\pi$ ist, sind nur $2n$ diskrete Lagen möglich. Diese „Richtungsquantelung“ im Magnetfeld ist eine Folgerung der Quantentheorie; nach der klassischen Theorie wären alle möglichen Lagen mit derselben Wahrscheinlichkeit zu erwarten. Die von W. Gerlach und O. Stern ausgeführte Untersuchung der Ablenkung eines Atomstrahls in einem inhomogenen Magnetfeld hat zwischen der Quantentheorie und der klassischen Theorie zugunsten der Quantentheorie entschieden.

Moment des Protons 2 bis 3 Kernmagnetonen beträgt. — Die Experimente sind in diesem Fall der Theorie voraus, denn eine exakte Theorie zur Berechnung der magnetischen Rotationsmomente von Molekülen fehlt noch, und daher sind auch die gefundenen Werte theoretisch noch nicht zu erklären. —

L. Farkas und H. Sachsse, Berlin: „Para-Ortho-Wasserstoff-Umwandlung durch paramagnetische Stoffe im homogenen System.“ (Vorgetragen von L. Farkas.)

Ausgangspunkt der Untersuchung war die Bestimmung der H-Atomkonzentration in Knallgasgemischen nach der Methode von Geib und Hardeck. Dabei zeigte sich, daß Sauerstoff die Parawasserstoffumwandlung katalysiert. Die in homogener Phase verlaufende Reaktion zwischen Parawasserstoff und Sauerstoff wurde bei Zimmertemperatur eingehend untersucht. Aus dem Gemisch wurde der Sauerstoff durch flüssigen Wasserstoff ausgefroren, und im zurückbleibenden Gemisch der Parawasserstoff sowohl nach der Wärmeleitfähigkeitsmethode als auch nach der Hardeckschen Methode bestimmt. Es ergab sich, daß die Reaktion unabhängig vom Wasserstoffdruck ist, daß sie direkt proportional dem Sauerstoffdruck und monomolekular in bezug auf den Wasserstoff ist. Die Umwandlung erfolgt durch Stoß mit Sauerstoff nach dem Schema $H_2(\text{para}) + O_2 = H_2(\text{normal}) + O_2$, die Geschwindigkeit der Reaktion ist $\ln c_{H_2(\text{para})} = k[O_2]$. Bei der Temperatur der flüssigen Luft

katalysiert Sauerstoff die umgekehrte Reaktion: Orthowasserstoff \rightarrow Parawasserstoff. Andere paramagnetische Gase, wie z. B. NO und NO₂, wirken im gleichen Sinn wie Sauerstoff, während diamagnetische Gase völlig unwirksam sind. Die Parawasserstoffumwandlung durch paramagnetische Stoffe ist nicht auf den Gasezustand beschränkt, sie vollzieht sich mit in Wasser gelöstem Sauerstoff mit derselben Größenordnung der Stoßausbeute wie im Gasezustand. Die Autoren haben dann paramagnetische Ionen in Lösung untersucht und gefunden, daß die Umwandlungsgeschwindigkeit des Parawasserstoffs durch paramagnetische Ionen in folgender Reihe steigt: Cu⁺⁺, Ni⁺⁺, Co⁺⁺, Fe⁺⁺, Mn⁺⁺. Versuche mit Wasser als paramagnetischem Katalysator hatten eine 10⁻⁵mal kleinere Umwandlungsgeschwindigkeit als mit Sauerstoff.

Nach Wigner sind diese Versuche so zu deuten, daß das durch die paramagnetischen Stoffe erzeugte inhomogene Feld auf beide antiparallele Spins verschieden wirkt, so daß dadurch die Richtungsänderung des einen Spins zustande kommt. — Geh.-Rat Haber weist besonders darauf hin, daß es sowohl möglich sein wird, mit der Farkasschen Methode die Ionisation von Salzen in Lösung als auch die Konzentration von H-Atomen im Lösungsmittel zu bestimmen. —

E. Cremer und M. Polanyi, Berlin: „Ortho-Para-Wasserstoff-Umwandlung in festem Wasserstoff.“ (Vorgetragen von M. Polanyi.)

Die Umwandlung von Orthowasserstoff in Parawasserstoff bei tiefer Temperatur ist nicht als eine chemische Reaktion im Sinne einer Platzwechselreaktion aufzufassen, sondern die Umwandlung ist rein physikalischer Natur. Die Reaktion ist sowohl im festen wie im flüssigen Zustand zweiter Ordnung, aber die Geschwindigkeit der Orthowasserstoffumwandlung im festen Zustand weicht von der im flüssigen Zustand etwas ab. Das rührt wohl daher, daß bei tiefen Temperaturen nicht immer zwei benachbarte Orthowasserstoffmoleküle zur Reaktion vorhanden sind. Eine Deutung der Reaktion ist mit Hilfe des Spins möglich. —

F. Simon, Breslau, teilt über die Anomalie der spezifischen Wärme des Orthowasserstoffs²⁾ brieflich mit, daß diese Anomalie im Temperaturgebiet des flüssigen Heliums auf eine Aufspaltung des untersten dreifachen Rotationszustandes des Orthowasserstoffs im Kräftefeld des Kristalls zurückzuführen ist. Für die Energiedifferenz der bei der Aufspaltung resultierenden Terme errechnet sich 7,5 cal/Mol, entsprechend einer Wellenzahl von etwa 2,5 cm⁻¹. Hieraus ergibt sich, daß die Anomalie der spezifischen Wärme bei 2° absol. ein Maximum haben muß. —

K. F. Bonhoeffer und Rummel, Frankfurt: „Über die Parawasserstoffkatalyse an Kohle.“ (Vorgetragen von K. F. Bonhoeffer.)

Da das bisher einzige Herstellungsverfahren von Parawasserstoff darauf beruht, daß Wasserstoff bei der Temperatur

²⁾ Vgl. diese Ztschr. 45, 551 [1932].

³⁾ Vgl. S. 257.

des flüssigen Wasserstoffs an Kohle adsorbiert wird, war es von besonderem Interesse, die Katalyse an Kohle zu untersuchen. Die Untersuchungen wurden mit verschiedenen Kohlesorten ausgeführt. Allgemein ergibt sich, daß die Aktivität der Kohle mit steigender Temperatur abnimmt. Bei der Anwendung der Strömungsmethode — Überleiten von Wasserstoff über Kohle und Untersuchen des Gasgemisches — wurde eine Abhängigkeit der Parawasserstoffkonzentration von der Strömungsgeschwindigkeit gefunden. Darum wurde diese Methode zugunsten der statischen verlassen, bei der aus der Adsorptionsschicht etwas Gas zur jeweiligen Analyse entnommen wurde. Aktivkohle, Zuckerkohle, Holzkohle, Cocosnußkohle katalysieren die Bildung von Parawasserstoff mit verschiedener Geschwindigkeit, aber mit derselben Kohle werden unabhängig von der Vorgeschichte der Kohle reproduzierbare Daten erhalten, wenn die Kohle vorher im Vakuum auf 1000° erhitzt worden ist. Die verschiedene Aktivität der Kohle rührt nicht von Verunreinigungen her, wie Versuche mit absichtlich verunreinigter Kohle beweisen. Von bedeutendem Einfluß ist die Gasbelastung. Die Aktivität von gewöhnlicher Kohle nimmt beim Erhitzen im Vakuum auf 1000° zu. Die Gegenwart von Sauerstoff hemmt die Parawasserstoffkatalyse, doch gelingt es nicht, die Kohle durch Sauerstoff vollständig zu vergiften. Daraus kann man auf zwei verschiedene Arten von Aktivstellen auf der Kohle schließen, die erste Art wird durch Sauerstoff blockiert, die zweite nicht. Diejenigen Stellen, die sich hinsichtlich der Adsorption als aktiv erweisen, können von denen verschieden sein, die für die Katalyse aktiv sind; bei kleinen Drucken wird das jedoch nicht zutreffen. Die Reaktion verläuft in der Grenzphase monomolekular. Läßt man Sauerstoff erst bei tiefer Temperatur auf die Kohle einwirken, so beschleunigt er die Reaktionsgeschwindigkeit, während die Vernichtung der aktiven Stellen bei der Temperatur der festen Kohlensäure merkbar wird. Vielleicht ist auch hier der Einfluß des Sauerstoffs magnetisch zu deuten. —

A. Farkas, Frankfurt: „Über die heterogene Parawasserstoffkatalyse bei niederen Drucken.“

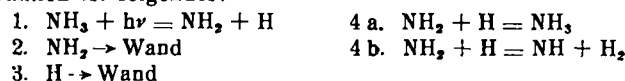
Vortr. hat die zur Bestimmung von Parawasserstoff bei höheren Drucken so einfach und sicher zu handhabende Wärmeleitfähigkeitsmethode so modifiziert, daß sie auch für niedere Drucke einwandfreie Ergebnisse liefert. Die Katalyse an verschiedenen Metallen wurde bei verschiedenen Temperaturen untersucht und die Halbwertszeit, d. i. die Zeit, in der sich ein Gemisch, das zu 47% aus Parawasserstoff besteht, in ein solches umwandelt, das zu 36% aus Parawasserstoff besteht, bestimmt. Bei tiefen Temperaturen ergibt sich meistens ein negativer, bei höheren Temperaturen ein positiver Temperaturkoeffizient. An zerstäubtem Nickel beträgt die Halbwertszeit bei 20° 30 Sek., bei —80° 54 Sek., bei —183° 12 Sek., an Kupferpulver beträgt die Halbwertszeit bei 260° 300 Sek., bei 20° 4200 Sek. und bei —183° 9 Sek., an einem Natriumchloridsublimat beträgt sie bei 340° 42 Sek., bei 205° 348 Sek., bei 20° mehr als 50 000 Sek. und bei —183° 10 800 Sek. Wahrscheinlich ist der Reaktionsmechanismus bei tiefen Temperaturen nicht derselbe wie bei höheren. Aus dem zeitlichen Verlauf und der Temperatur- und Druckabhängigkeit kann man schließen, daß die Reaktion in der Adsorptionsschicht vor sich geht, und zwar nicht so, daß ein auftretendes Wasserstoffmolekül mit einem adsorbierten H-Atom reagiert, sondern so, daß bei der Desorption des an Metallen atomar adsorbierten Wasserstoffs die Vereinigung von je zwei H-Atomen zu der Gleichgewichtszusammensetzung führt, die der Temperatur des Katalysators entspricht. Beim Auftreffen von Wasserstoffmolekülen auf einen Katalysator kann entweder Adsorption oder Reflexion stattfinden. Die auftretenden Wasserstoffmoleküle werden durch Aufbringung der Aktivierungsenergie in Atome gespalten, die an der Oberfläche adsorbiert bleiben. Die Lebensdauer des atomar adsorbierten Wasserstoffs ist viel größer als die des molekular adsorbierten, daher ist auf dem Katalysator die Konzentration der H-Atome viel größer als die der H₂-Moleküle. — Aus der Zahl der pro Quadratzentimeter auftretenden Wasserstoffmoleküle und der Stoßausbeute ergibt sich, daß bei 1/1000 mm Druck jeder tausendste Stoß zur Umwandlung führt. — Bemerkenswert ist noch, daß unter den angewandten Versuchsbedingungen Parawasserstoff ohne merkliche Umwandlung durch eine Quecksilberpumpe gepumpt werden konnte. —

P. Harteck und H. W. Schmidt, Berlin: „Die Selbstdiffusion von H₂.“ (Vorgetragen von P. Harteck.)

Durch die Auffindung der beiden Wasserstoffmodifikationen ist es möglich geworden, den Vorgang der Selbstdiffusion zu verfolgen, indem man die Diffusion von Parawasserstoff in gewöhnlichem Wasserstoff mißt. Der Diffusionskoeffizient wurde nach einer dynamischen Methode, die für 0° den Wert $D = 1,280 \pm 0,002$, lieferte, und nach einer statischen Methode bestimmt. Nach der letzten Methode ergab sich der Diffusionskoeffizient bei 85° absol. zu $0,172 \pm 0,015$ und bei 20,4° absol. zu $0,00816 \pm 0,0002$. Ferner wird gezeigt, daß die beiden Wasserstoffmodifikationen innerhalb der Meßgenauigkeit bis zu 20,4° absol. dieselben gaskinetischen Eigenschaften (innere Reibung) besitzen, sodaß die Diffusion von Parawasserstoff in normalem Wasserstoff tatsächlich als Selbstdiffusionsvorgang anzusehen ist. —

L. Farkas und P. Harteck, Berlin: „Die photochemische Zersetzung von NH₃ und die dabei auftretenden H-Atomkonzentrationen.“ (Vorgetragen von P. Harteck.)

Bei der von Warburg untersuchten photochemischen Zersetzung von Ammoniak bei Bestrahlung mit Zinkfunkenlicht ist die Konzentration der auftretenden H-Atome mit der Parawasserstoffmethode*) ermittelt worden. Die Untersuchung des Ammoniak-Wasserstoff-Gemisches wurde bis zu 400° ausgeführt. Bei konstantem Ammoniakdruck ist die Reaktionsgeschwindigkeit unabhängig vom Gesamtdruck des Wasserstoffs. Die H-Atom-Konzentration ergibt sich zu $5 \cdot 10^{-3}$ mm, die Lebensdauer der H-Atome beträgt $2,5 \cdot 10^{-3}$ sec. Das Schema der Reaktion ist folgendes:



Die H-Atomkonzentration wird in Abhängigkeit vom absorbierten Licht, vom Ammoniakdruck und von der Größe der Oberfläche bestimmt.

VEREINE UND VERSAMMLUNGEN

Deutsche Bunsen-Gesellschaft für angewandte physikalische Chemie E.V.

38. Hauptversammlung, 25. bis 28. Mai, Karlsruhe i. B.

Weitere⁵⁾ Einzelvorträge:

G. M. Schwab und H. Frieß, München: „Versuche mit atomarem Chlor.“ (Vorgetragen von G. M. Schwab.) — A. v. Antropoff, Bonn: „Über die Adsorption von Stickstoff an Kohle unter hohen Drucken.“ (Nach Versuchen mit F. Steinberg.) — W. Seith, Freiburg: „Die Abhängigkeit der elektrolytischen Leitfähigkeit und der Selbstdiffusion in Kristallen von der kristallographischen Richtung.“ — H. Reinhold, Halle: „Thermokraft und Ludwig-Soret-Effekt in festen Salzen und Mischkristallen und ihre Beziehung zur elektrolytischen Leitfähigkeit.“ — E. G. Bäcker, Teplitz-Schönau: „Die elektrische Leitfähigkeit des Glases in ihrer Abhängigkeit von der Spannung.“ — E. Rabinowitsch, Göttingen: „Elektrizitätsbewegung in Zeolithkristallen.“ (Nach Versuchen mit W. C. Wood.) — E. Jänecke, Heidelberg: „Über Entmischungen im System KOH—NH₃—H₂O und ternäre Systeme vom Typus Äther—Wasser—X.“ — E. Wilke, Heidelberg: „Die molekulare Leitfähigkeit der Halogenwasserstoffsäuren und der Salpetersäure in hohen Konzentrationen.“ — C. Wagner, Jena: „Fehlordnungerscheinungen in kristallisierten polaren Verbindungen als Grundlage für Elektronen- und Ionenleitung.“ — E. Raub, Gmünd: „Der Einfluß von Fremdmetallen auf die potentiometrische Silbertitration.“ — E. Ryschkewitsch, Frankfurt: „Elektrolytische Leitfähigkeit einiger geschmolzener Salzgemische.“ — J. J. Bikerman, Berlin-Grunewald: „Elektrische Leitfähigkeit capillarer und kolloider Gebilde.“ — A. Smekal, Halle a. d. S.: „Temperaturabhängigkeit der Übertragungseigenschaften und Mechanismus der Gegenspannungsbildung von festen Ionenleitern.“ — H. Pelzer, Wien: „Über die beim Cracken von Ketten am meisten gefährdeten Bindungen.“ (Reaktionskinetik gekoppelter Oszillatoren.) — H. Schmid und E. Gastingner, Wien: „Spektralphotometrie kurzlebiger Zwischenprodukte.“ (Vorgetragen von H. Schmid.) — K. Schwarz, Wien: „Materietransport und Stromdurchgang in flüssigen Legierungen.“ — W. Biltz und W. Klemm:

⁴⁾ Vgl. S. 258.

⁵⁾ Vgl. diese Ztschr. 46, 159 [1933].