

## Die Nullpunktsenergie<sup>1)</sup>

Von Prof. Dr.-Ing. habil. KLAUS CLUSIUS, Physikalisch-Chemisches Institut der Universität München

### A. Begriff der Nullpunktsenergie.

Die Nullpunktsenergie ist ein nicht gerade häufiges Beispiel dafür, wie ein gelegentlich geäußelter Gedanke zunächst wenig Beachtung findet, sich aber nach und nach Geltung verschafft, dann in seiner Unentbehrlichkeit für theoretische Fragenstellungen mehr und mehr hervortritt und schließlich sogar für praktische Anwendungen eine ungeahnte Tragweite und Fruchtbarkeit beweist. Diese Entwicklung hat seinerzeit wohl kaum jemand geahnt, wenn er die einfachen Worte las, mit denen der Schöpfer der Quantentheorie, Max Planck, die Nullpunktsenergie als „Restenergie“ in die Wissenschaft einführt<sup>2)</sup>: „Die Konsequenzen der neuen Hypothese bedingen also für die schwarze Strahlung keine Modifikation, wohl aber für die Energie eines mitschwingenden Oszillators. Denn für  $T = 0$  wird  $U$  nicht gleich 0, sondern gleich  $h\nu/2$ . Diese Restenergie verbleibt einem Oszillator im Mittel auch noch beim absoluten Nullpunkt der Temperatur.“

Auf den ersten Blick muß es sehr merkwürdig erscheinen, daß nach Planck ein Körper am absoluten Nullpunkt noch einen Energieinhalt besitzt. Sehen wir doch gewöhnlich die Energie eines Körpers durch seinen Wärmeinhalt gegeben an, und Wärme wiederum ist nur eine Form der Bewegung. Wir stellen uns vor, daß der Wärmeinhalt eines Kupfer-Blocks von der Schwingungsbewegung der Kupfer-Atome um ihre Ruhelage herrührt. Die Schwingungsamplitude ist um so größer, je höher die Temperatur ist; bei sinkender Temperatur sollte sie kleiner und kleiner werden, bis die Atome am absoluten Nullpunkt in ihrem Gitterschwerpunkt in Ruhe bleiben. Im Gegensatz zu dieser anschaulichen Vorstellung besagt der Begriff der Nullpunktsenergie, daß die Bewegung der Atome niemals vollständig aufhört, sondern daß auch am absoluten Nullpunkt eine Nullpunktsamplitude vorhanden ist, die einer bestimmten Nullpunktsenergie entspricht. Für den Außenstehenden scheint eine solche Annahme zumindest überflüssig zu sein, auch wenn sich vom Standpunkt der Erfahrung nichts gegen sie einwenden läßt. Denn unsere Messungen liefern stets nur Beträge von Energiedifferenzen, niemals aber Absolutwerte der Energie. Wir können daher gar nicht hoffen, durch eine calorische Messung unmittelbar den Beweis für die Existenz der Nullpunktsenergie zu erbringen. Und doch gehört heute ihr Vorhandensein zu den Tatsachen, die durch zahlreiche Beobachtungen und höchst beachtenswerte Erscheinungen gesichert sind.

Übrigens kann man sich leicht klarmachen, daß es Nullpunktsenergie im weitesten Sinne des Wortes unbedingt geben muß und daß dem Begriff selbst nichts Unanschauliches anhaftet. Da der Aufbau der Materie elektrischer Natur ist, muß am absoluten Nullpunkt stets ein endlicher Betrag an elektrischer potentieller Energie vorhanden sein, der von den Kräften zwischen den positiven Atomkernen und den sie umgebenden negativen Elektronen herrührt — dies ist eine Nullpunktsenergie elektrischer Art.

Wir können sogar einen Schritt weitergehen. Erinnern wir uns, daß ein chemisches und ein physikalisches Grundgesetz theoretisch und in den letzten Jahren auch experimentell auf eine gemeinsame Wurzel zurückgeführt worden sind! Die Gesetze von der Erhaltung der Masse und der Erhaltung der Energie sind bei den mit großen Wärmetönungen verlaufenden Kernreaktionen nicht einzeln, wohl aber zusammen gültig. Nach der Beziehung  $\Delta E = \Delta mc^2$  entspricht eine freiwerdende Energie  $\Delta E$  einem Massenschwund  $\Delta m$ , wobei als Proportionalitätsfaktor das Quadrat der Lichtgeschwindigkeit  $c$  auftritt. Danach verkörpert 1 g Materie unabhängig von ihrer chemi-

schon Zusammensetzung und Temperatur den ungeheuren Energiebetrag von  $2,16 \cdot 10^{13}$  cal, und nichts hindert uns, die Masse selbst als eine Form der Nullpunktsenergie aufzufassen.

Diese Überlegungen zeigen, daß es verschiedene Arten von Nullpunktsenergie gibt, zwischen denen wir zu unterscheiden haben. Sieht man von kernphysikalischen Reaktionen ab, so spielt für die gewöhnlichen physikalischen und chemischen Zusammenhänge die Nullpunktsenergie der trägen Masse keine Rolle. Anders steht es mit der eingangs bei dem Kupfer-Block erwähnten Form der Nullpunktsenergie, die wir daher näher betrachten wollen.

Wir gehen dazu von dem Planckschen Ansatz für einen linearen Oszillator aus

$$E_n = nh\nu \quad (1)$$

wobei wir mit  $E_n$  seine Energie, mit  $h = 6,624 \cdot 10^{-27}$  Erg-sekunden die Plancksche Konstante und mit  $\nu$  seine Eigenfrequenz bezeichnen;  $n$  ist die Laufzahl, die die Werte 0, 1, 2, 3 usw. annehmen kann. Sie bestimmt die Zahl der Quanten, die in dem betreffenden Oszillator untergebracht sind. Nach dieser Beziehung hätte der Oszillator keine Nullpunktsenergie, da für  $n = 0$  auch  $E_n$  verschwindet. Tatsächlich muß aber der obige der klassischen Quantentheorie entnommene Ansatz durch die quantenmechanisch begründbare Gleichung

$$E_n = (n + \frac{1}{2})h\nu \quad (2)$$

ersetzt werden, wobei sehr wohl eine Nullpunktsenergie

$$E_0 = h\nu/2 \quad (3)$$

auch bei verschwindender Laufzahl verbleibt.

### B. Innermolekulare und zwischenmolekulare Nullpunktsenergie.

Ein solcher linearer Oszillator ist durch jede zweiatomige Molekel gegeben. Die beiden Atome schwingen dabei längs der Kernverbindungsline aufeinander zu und voneinander weg. Die Schwingungen komplizierter gebauter Molekeln lassen sich auf eine bestimmte Anzahl von Normalschwingungen zurückführen, und die von der Schwingungsenergie herrührende Nullpunktsenergie ist dann einfach durch die Summe der Nullpunktsenergien der einzelnen Schwingungen gegeben. Die Frequenzen liegen mit ihren Wellenzahlen in der Größenordnung von  $1000 \text{ cm}^{-1}$ , was  $2854 \text{ cal/Mol}$  entspricht und eine anschauliche Vorstellung von der Nullpunktsenergie eines Schwingungsfreiheitsgrades vermittelt. Für die einfacher gebauten Molekeln kennt man die Normalschwingungen aus spektroskopischen und calorischen Messungen recht genau, so daß ihre Nullpunktsenergie berechnet werden kann. Die nachfolgende Tabelle 1 vermittelt für eine Auswahl von Gasen die betreffenden Werte.

Tabelle 1. Innermolekulare Nullpunktsenergie.

Stoff	$E_0$ , cal/Mol	Stoff	$E_0$ , cal/Mol	Stoff	$E_0$ , cal/Mol
A ..... 0		HI <sub>2</sub> ..... 6183,5		HDO ..... 11393	
Hg ..... 0		HD ..... 5366,4		D <sub>2</sub> O ..... 9527	
HCl ..... 4214,4		D <sub>2</sub> ..... 4394,5		PH <sub>3</sub> ..... 13629	
DCI ..... 3030,4		O <sub>2</sub> ..... 2270		AsF <sub>3</sub> ..... 4115	
HBr ..... 3808		N <sub>2</sub> ..... 3377,4		CH <sub>4</sub> ..... 28017	
DBr ..... 2720		NO ..... 2731		SF <sub>6</sub> ..... 13564	
HJ ..... 3245,7		N <sub>2</sub> O ..... 6688		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ..... 16159	
DJ ..... 2310,0		H <sub>2</sub> O ..... 13097		C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ..... 31100	

Erinnern wir uns, daß die translatorische Energie  $3/2 RT$  eines Gases bei Zimmertemperatur rund 900 cal beträgt, so bekommt man einen Eindruck, wie erheblich die in der Nullpunktsenergie aufgespeicherten Energiemengen sind, die ein Vielfaches der Translationsenergie betragen.

Die durch Gleichung 1 und 2 beschriebenen Verhältnisse sind auf der Abb. 1 veranschaulicht. Als Abszisse ist der Abstand  $r$  zweier Atome aufgetragen, die gegeneinander mit der Frequenz  $\nu$  schwingen, während die dazugehörige Schwingungs-

<sup>1)</sup> Die vorliegende Darstellung wurde auf mehrfaches, freundliches Drängen der Redaktion der Chemie abgefaßt. Sie gibt inhaltlich einen Vortrag wieder, den der Verf. am 17. Mai 1941 bei einer Veranstaltung des Vereins Deutscher Chemiker in Wien gehalten hat. Damals waren es gerade 30 Jahre her, daß M. Planck den Begriff der Nullpunktsenergie aufgestellt hatte.

<sup>2)</sup> M. Planck, Verh. dtsch. physik. Ges. 13, 145 [1911].

nergie längs der Ordinate wiedergegeben wird. Der durch die Gleichung 1 und 2 beschriebene harmonische Schwingungszustand führt dann zu einer parabelförmigen Potentialmulde.

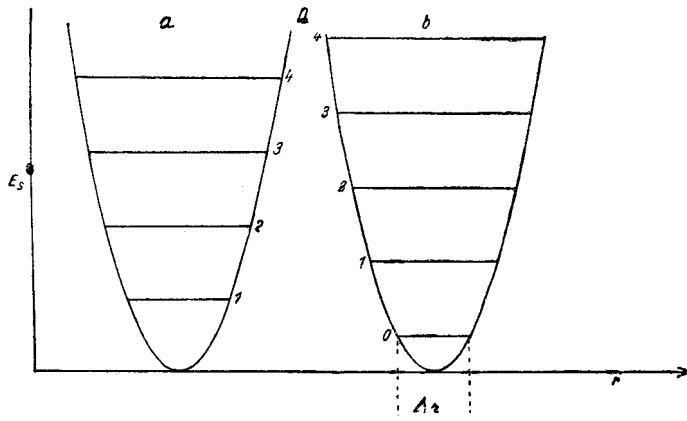


Abb. 1. Potentialmulden einer harmonischen Schwingung. Bei a folgt die Schwingungsenergie der Beziehung  $n h \nu$ , bei b der Beziehung  $(n + 1/2) h \nu$ . Im letzteren Fall tritt Nullpunktsenergie auf.

Bei dem quantenmechanischen Modell liegt die zur Laufzahl  $n$  gehörige Energie stets um die Nullpunktsenergie  $h \nu / 2$  höher als beim klassischen. Am bemerkenswertesten ist jedoch, daß bei letzterem für  $n = 0$  beide Atome im Abstand  $r$  in Ruhe sind, während in Wirklichkeit auch für  $n = 0$  der Abstand um den Betrag  $\Delta r$  unbestimmt ist, wie das rechte Bild zeigt. Dieser Sachverhalt ist eine unmittelbare Folge der Heisenbergschen Ungenauigkeitsrelation, nach der Ort und Impuls einer Partikel nicht gleichzeitig beliebig genau ermittelt werden können. Im vorliegenden Fall ist die Nullpunktsenergie durch das Produkt  $h \nu / 2$  scharf festgelegt, worauf der Abstand  $r$  der beiden Atome nun nicht mehr beliebig genau angegeben werden kann und um den Betrag  $\Delta r$  ungewiß bleibt.

Man sollte erwarten, daß sich auch für die Rotationsbewegung eine Nullpunktsenergie ergibt. Die klassische Formel

$$E_{\text{rot}} = \frac{n^2 h^2}{8 \pi^2 J}$$

und die entsprechende quantenmechanische Formel

$$E_{\text{rot}} = \frac{n(n+1) h^2}{8 \pi^2 J}$$

lassen jedoch erkennen, daß für  $n = 0$  beide Male  $E_{\text{rot}}$  verschwindet. Die Nullpunktsenergie der Rotation wird offenbar ersetzt durch die Nullpunktsenergie der Schwingung für den rotationslosen Zustand.

Die bislang betrachteten Verhältnisse beschreiben, wie wohl deutlich geworden ist, den innermolekularen Anteil der Nullpunktsenergie. Für viele Zwecke ist es jedoch wesentlich, den zwischenmolekularen Anteil der Nullpunktsenergie zu berücksichtigen. Betrachten wir ein Stück Eis, so ist nach Tab. 1 eine innermolekulare Nullpunktsenergie von 13097 cal/Mol vorhanden. Außerdem führen aber die Molekeln im Kristallgitter selbst noch Schwingungen aus, die wegen ihrer dreidimensionalen Beschaffenheit zu einem etwas anderen Ausdruck für die dazugehörige Nullpunktsenergie führen. Benutzt man zur Festlegung des Energieinhalts die Debyesche Theorie der spezifischen Wärme, so kann das Schwingungsspektrum durch einen charakteristischen Parameter, die Grenzfrequenz  $\nu_g$  beschrieben werden. Die mittlere Energie  $\bar{E}$  eines Oscillators mit Nullpunktsenergie ist nun

$$\bar{E} = \frac{h \nu}{e^{h \nu / k T} - 1} + \frac{h \nu}{2}$$

Da ferner nach Debye die Zahl der Eigenschwingungen  $dZ$  des dreidimensionalen Gitters im Intervall von  $\nu$  bis  $\nu + \Delta \nu$  durch

$$dZ = \frac{9 N_L \nu^2 d\nu}{\nu_g^3}$$

gegeben ist, ist ihre mittlere Energie in diesem Bereich

$$\bar{E} dZ = \frac{9 N_L \nu^2}{\nu_g^3} \left( \frac{h \nu}{e^{h \nu / k T} - 1} + \frac{h \nu}{2} \right) d\nu$$

Das Integral über diesem Ausdruck mit den Grenzen  $\nu = 0$  und  $\nu = \nu_g$  ergibt dann die Gesamtenergie des Festkörpers.

Speziell seine Nullpunktsenergie  $E_0$  wird durch den zweiten Summanden in der Klammer wiedergegeben:

$$E_0 = \int_0^{\nu_g} \frac{9 N_L \nu^2}{\nu_g^3} \cdot \frac{h \nu}{2} d\nu$$

Dieses Integral liefert mit Einführung der Gaskonstanten  $R = N_L \cdot$  als Nullpunktsenergie des Debyeschen festen Körpers den Wert

$$E_0 = \frac{9 R h \nu_g}{8 k} \quad (4)$$

Wir verzichten darauf, die Nullpunktsenergie für andere Gittertheorien anzugeben, da alle Züge der Wirklichkeit, auf die es uns ankommt, mit dem Debyeschen Ausdruck klar gemacht werden können. Für eine Reihe von Substanzen ist die Nullpunktsenergie ihres Gitters in Tab. 2 zusammengestellt. Da

Tabelle 2. Zwischenatomare bzw. -molekulare Nullpunktsenergie des Gitters nach Debye.

Stoff	$h \nu_g / k$	$E_0$ cal/Mol	Stoff	$h \nu_g / k$	$E_0$ cal/Mol
Au .....	180	400	KCl .....	218	485
Ag .....	215	479	NaCl .....	280	624
Cu .....	315	702	AgCl .....	140	312
Na .....	159	354	H <sub>2</sub> O .....	~192	~428
K .....	99	221	NH <sub>3</sub> .....	217	484
C (Diamant) .....	1840	4100	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> .....	~2 × 160	~712

z. B. beim Kupfer der von der fühlbaren Wärme herrührende Energieinhalt bei Zimmertemperatur 1130 cal und seine Nullpunktsenergie 702 cal beträgt, so macht auch beim Festkörper die Nullpunktsenergie bei gewöhnlichen Temperaturen einen überraschend hohen Anteil aus.

Diese Betrachtungen zeigen gleichzeitig, daß die zwischenmolekulare Nullpunktsenergie von den potentiellen Kräften zwischen den einzelnen Gitterbausteinen herrührt. Wir müssen daher annehmen, daß mit dem Verschwinden dieser Kräfte auch die dazugehörige Nullpunktsenergie verschwindet. Schmelzen wir einen Kristall, so wird die potentielle Energie zwischen den Molekeln verhältnismäßig wenig vermindert; daher kommt der Flüssigkeit nahezu dieselbe Nullpunktsenergie zu, wie dem Kristall. Verdampfen wir dagegen den Kristall, so werden die Attraktionskräfte im Gas gegenüber dem Festkörper um Größenordnungen herabgesetzt, womit die Nullpunktsenergie praktisch aufgehoben ist. Wir können daher als Faustregel anmerken, daß im Gas keine, in Flüssigkeiten und Festkörpern dagegen sehr wohl zwischenmolekulare Nullpunktsenergie auftritt.

### C. Nachweis der Nullpunktsenergie an thermischen und calorischen Eigenschaften.

Diese Feststellung ist von großer Bedeutung, denn sie gibt uns eine Handhabe zum Nachweis der Nullpunktsenergie. Wir können nämlich jetzt unter Zuhilfenahme des Theorems der übereinstimmenden Zustände indirekte Beweise für die Existenz der Nullpunktsenergie beibringen, deren unmittelbarer Nachweis ja durch den eingangs erwähnten Umstand, daß stets nur Energiedifferenzen meßbar sind, versperrt ist. Dazu nehmen wir an, daß die Potentialmulden homologer Elemente oder Verbindungen einander ähnlich sind und durch die Wahl geeigneter Bezugsgrößen, z. B. der kritischen Temperatur, zur Deckung gebracht werden können. Ein noch eleganterer Weg hat sich gerade in den letzten Jahren durch die Untersuchung isotoper Elemente und Verbindungen eröffnet, deren Potentialmulden bis in die letzten Feinheiten wirklich identisch sind. Es liegt dies daran, daß die inner- und zwischenmolekularen Kräfte ausschließlich von der Zahl und Anordnung der Elektronen abhängen, die bei isotopen Elementen und Verbindungen gleich sind. Da allgemein der Ansatz

$$\text{Eigenfrequenz} \sim \sqrt{\frac{\text{Direktionskraft}}{\text{Reduzierte Masse}}}$$

gilt, müssen sich bei gleichen Direktionskräften die Eigenfrequenzen und damit die Nullpunktsenergien verkehrt wie die Wurzel aus den reduzierten Massen verhalten. Beziehen sich die Indices  $l$  und  $s$  einmal auf das leichte, das andere Mal auf das schwere Isotop, so wird im einfachsten Fall

$$\frac{\nu_l}{\nu_s} = \frac{E_{0l}}{E_{0s}} = \sqrt{\frac{M_s}{M_l}} \quad (5)$$

Wir wollen uns die Bedeutung dieser Betrachtung zeichnerisch vergegenwärtigen. Dabei ist es gut, gleich den Verdampfungsprozeß oder allgemeiner gesagt, den Fall der Dissoziation des schwingungsfähigen Gebildes zu berücksichtigen.

Denkt man sich das eine Teilchen im Koordinatenanfangspunkt von Abb. 2 festgehalten, gegen das das andere im Abstand  $r$  schwingt, so wird auf dem linken ansteigenden Ast

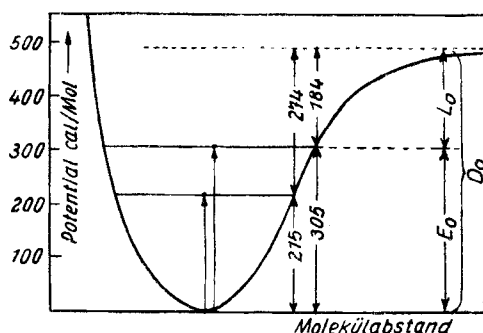


Abb. 2. Potentialmulde einer anharmonischen Schwingung. Die eingetragenen Zahlenwerte beziehen sich speziell auf die Wasserstoff-Isotope.

der Potentialkurve eine abstoßende, auf dem rechten Ast eine anziehende Kraft wirksam, da letztere durch den Differentialquotienten  $dP/dr$  bestimmt ist. Falls das Teilchen auf den horizontalen rechten Ast gerät, verschwindet die rücktreibende Kraft gänzlich, so daß Dissoziation erfolgt. Dies entspricht dem Zerfall einer Molekel in Atome oder der Entfernung einer Molekel aus dem Gitterverband bzw. der Flüssigkeit, d. h. dem Verdampfungsvorgang. Die dazugehörige Energie ist durch die Strecke  $D_0$  gegeben; sie ist nicht gleich der Verdampfungswärme, da in dem System schon die Nullpunktenergie  $E_0$  steckt. Es gilt vielmehr, wie es die Abbildung andeutet,

$$D_0 = E_0 + L_0 \quad (6)$$

Es sei hinzugefügt, daß die beschriebene Potentialmulde nur in ihrem untersten Teil durch eine Parabel angenähert werden kann, da die Schwingung in ihr nicht mehr harmonisch verläuft. Gerade dem anharmonischen Verhalten der Schwingung kommt besondere Bedeutung zu. Im folgenden werden wir mehrfach auf Abb. 2 zurückgreifen und uns an ihrem einfachen Schema verschiedene Erscheinungen klar machen, die nicht verständlich wären, wenn wir von der Existenz der Nullpunktenergie nichts wüßten.

Als eine Folge des Theorems der übereinstimmenden Zustände kann die *Pictet-Troutonsche* Regel gelten. Nach ihr soll die Verdampfungsentropie, d. h. der Quotient  $L_v/T_n$  aus der Verdampfungswärme  $L_v$  beim normalen Siedepunkt  $T_n$  für nicht nichtassoziierende Flüssigkeiten, den Wert 20–22 aufweisen. Wie Tab. 3 zeigt, ist der Wert für die Verdampfungsentropie nun keineswegs konstant, sondern nimmt mit sinkender Temperatur immer mehr ab. Bildet man aber den Quotienten  $\frac{E_0 + L_n}{T_n}$ , so ist der betreffende Gang, wenn nicht völlig beseitigt, doch erheblich gemildert<sup>3)</sup>.

Tabelle 3. Troutonsche Regel und Nullpunktenergie.

	Normaler Siedepunkt $T_n$	Verdampfungswärme $L_n$ cal/Mol	$E_0$ cal/Mol	$L_n$ $T_n$	$\frac{E_0 + L_n}{T_n}$
He .....	4,2	20	(27)	4,7	(11,2)
H <sub>2</sub> .....	20,4	216	305	10,6	25,5
D <sub>2</sub> .....	23,6	302	215	12,8	21,9
Ne .....	27,2	415	141	14,9	20,4
N <sub>2</sub> .....	77,4	1443	150	18,7	20,6
Ar .....	87,3	1557	178	17,8	19,9
O <sub>2</sub> .....	90,2	1681	199	18,1	20,3
CH <sub>4</sub> .....	111,5	1955	174	17,5	19,1

entropie nun keineswegs konstant, sondern nimmt mit sinkender Temperatur immer mehr ab. Bildet man aber den Quotienten  $\frac{E_0 + L_n}{T_n}$ , so ist der betreffende Gang, wenn nicht völlig beseitigt, doch erheblich gemildert<sup>3)</sup>.

Besonders eindrucksvoll sollten diese Zusammenhänge nach *Lennard-Jones* in der Reihe der Edelgase zutage treten. Bei diesen wählt man zweckmäßig die kritische Temperatur  $T_k$  als Bezugsparameter und mißt die Tiefe der Potentialmulde durch die Summe von Nullpunktenergie  $E_0$  und Sublimationswärme am absoluten Nullpunkt  $L_0$ . Tatsächlich sind die so erhaltenen Werte gut konstant, wie Tab. 4 zeigt. Der nicht mit der Nullpunktenergie korrigierte Quotient  $L_0/RT_k$  zeigt dagegen einen kräftigen Gang. Dabei sehen wir vom Helium ab, bei dem infolge extremer Verhältnisse unsere summarische Betrachtung versagt. Experimentell wird für  $\frac{E_0 + L_0}{RT_k}$  im Mittel der Wert 6,78 gefunden, während *Lennard-Jones* mit dem zwischenmolekularen Kraftansatz

$$\varphi = \lambda r^{-12} - \mu r^{-6}$$

<sup>3)</sup> B. Bennewitz u. P. Simon, Z. Physik 16, 183 [1923].

Tabelle 4. Einfluß der Nullpunktenergie auf die Tiefe der Potentialmulde der Edelgase.

	Verdampfungswärme am Nullpunkt $L_0$ cal/Mol	Nullpunktenergie $E_0$ cal/Mol	Kritische Temperatur $T_k$	$\frac{L_0}{RT_k}$	$\frac{L_0 + E_0}{RT_k}$	Schmelzwärme $L_e$ cal/Mol	Schmelztemperatur $T_e$	$\frac{L_e}{T_e}$
He .....	~14	~27	5,2	(1,36)	(4,0)	—	—	—
Ne .....	448	141	44,7	5,07	6,63	80,1	24,5	3,26
Ar .....	1847	178	150,7	6,21	6,76	280,8	83,8	3,35
Kr .....	2678	141	209,4	6,48	6,78	390,7	115,9	3,36
X .....	3790	123	289,9	6,63	6,79	548,5	161,3	3,40

den Wert 6,45 voraus berechnet hat<sup>4)</sup>. Die Übereinstimmung ist in Anbetracht der Schwierigkeit der Rechnung sehr zufriedenstellend. In der letzten Spalte ist schließlich noch der Quotient von Schmelzwärme und Temperatur, die Schmelzentropie, eingetragen. Er zeigt vom Neon zum Xenon hin einen leicht ansteigenden Gang, was auf eine geringfügige Änderung der Nullpunktenergie beim Schmelzen hindeutet.

Am klarsten kommt jedoch die Wirkung der Nullpunktenergie bei den kondensierten **Wasserstoff-Isotopen** zum Vorschein<sup>5)</sup>. Tab. 5 gibt eine Zusammenstellung von Eigen-

Tabelle 5. Vergleich von thermischen und kalorischen Eigenschaften der H-Isotope.

	D <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>
Sublimationswärme $L_s$ bei 0° abs. ....	274,0 cal	183,4 cal
Schmelzwärme $L_e$ .....	47,0 cal	28,0 cal
Schmelztemperatur $T_e$ .....	18,65° abs.	13,95° abs.
Schmelzentropie .....	2,52 cal/°	2,01 cal/°
Siedetemperatur .....	23,6 abs.	20,38° abs.
Tripelpunktendruck mm Hg .....	128,5	53,8
Molvolumen $\left. \begin{array}{l} \text{flüssig} \\ \text{fest} \end{array} \right\}$ am Tripelpunkt .....	23,14 cm <sup>3</sup> 20,48 cm <sup>3</sup>	26,15 cm <sup>3</sup> 23,31 cm <sup>3</sup>
Kompressibilität bei 4,2° abs. ....	3,3 · 10 <sup>-4</sup>	5,0 · 10 <sup>-4</sup>
Ausdehnungskoeffizient am Tripelpunkt .....	0,08	0,12
Nullpunktenergie $E_0$ des Gitters .....	~215 cal	~305 cal
$h\nu_k$ nach Debye $\left\{ \begin{array}{l} \text{für } C_p \\ \text{für } C_v \end{array} \right.$ .....	89° 97°	91° 105°

schaften der beiden Molekelsorten D<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>. Da bei ihnen der Unterschied der Nullpunktenergie wegen des extremen Massenverhältnisses von D:H wie 2:1 besonders hohe Werte annimmt, treten hier sogar Effekte bei den Molvolumina im kondensierten Zustand auf, die man bei anderen Isotopen noch nicht hat beobachten können. Bei der Deutung der Beobachtungen muß man berücksichtigen, daß die Gitterschwerpunktswegung auch für die Nullpunktsschwingung der Wasserstoff-Isotope bereits stark anharmonisch ist. Sicher ist wegen der größeren Nullpunktsamplitude die Bewegung des leichten Isotops stärker anharmonisch als die des schweren. Die Molekel hält sich dann besonders lange auf dem rechten flachen Ast (Abb. 2) der Potentialmulde auf. Dadurch erhält das Isotop H<sub>2</sub> im Zeitmittel einen größeren Abstand vom Koordinatenanfangspunkt als D<sub>2</sub>, womit sein größeres Molvolumen erklärt ist. Das Molvolumen des flüssigen Deuteriums bei 18,65° abs. ist sogar immer noch kleiner als das des festen H<sub>2</sub> bei 13,95° abs. Gewöhnlicher Wasserstoff schmilzt bei 13,95° abs. und einer Molwärme von 1,4 cal. Das bedeutet, daß nur wenige Stellen des Gitters ein erstes Schwingungsquant aufzunehmen brauchen, um seinen Zusammenbruch zu bewirken. Beim schweren Wasserstoff müssen wegen seiner kleineren Nullpunktenergie mehr Gitterschwingungen angeregt werden, um das Schmelzen einzuleiten. Demnach steigt der Schmelzpunkt des D<sub>2</sub> so weit, daß seine Molwärme immerhin im festen Zustand am Schmelzpunkt 2,8 cal erreicht. Eine gewisse Änderung der Nullpunktenergie findet auch beim Schmelzen statt, wie aus der Größe der Schmelzentropien hervorgeht. H<sub>2</sub> besitzt die kleinere Schmelzwärme bzw. -entropie entsprechend seiner größeren Nullpunktenergie, die teilweise für den Schmelzvorgang zur Verfügung steht und ihn erleichtert. Die Schmelzkurven der Wasserstoff-Isotope wurden ebenfalls gemessen und aus ihnen ein angenäherter Wert für die Binnendrucke gewonnen. Dabei ergibt sich, daß die Nullpunktenergie den Binnendruck herabsetzt, so daß H<sub>2</sub> einen um 170 kg/cm<sup>2</sup> kleineren Wert als D<sub>2</sub> hat. Man muß ferner wegen der Existenz der Nullpunktenergie erwarten, daß der Ausdehnungskoeffizient und die Kompressibilität des leichten Wasserstoffs die des schweren übertreffen. Umgekehrt wird der schwere Wasserstoff die größere Oberflächenspannung und Viskosität aufweisen. Das Mischmolekül HD liegt in seinem Verhalten gerade zwischen den Eigenschaften von D<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>.

<sup>4)</sup> Literatur bei K. Clusius u. K. Weigand, Z. physik. Chem., Abt. B 42, 111 [1939].

<sup>5)</sup> K. Clusius u. E. Bartholomé, ebenda 30, 237 [1935]; E. Bartholomé, ebenda 33, 387 [1936].

Der Umstand, daß wegen der großen Nullpunktsenergie des Wasserstoffs sein Schmelzpunkt tiefer liegt, als man normalerweise erwarten sollte, hat die Eroberung des Gebietes der tiefsten Temperaturen bedeutend erleichtert, da eine Flüssigkeit als Kältebad viel geeigneter ist als ein fester Körper.

Die extremsten Verhältnisse in dieser Hinsicht trifft man beim Helium an, das unter seinem eigenen Sättigungsdruck überhaupt nicht erstarrt. Hier übertrifft die Nullpunktsenergie die Tiefe der Potentialmulde, wodurch das Gitter des sich etwa bildenden Kristalls sofort wieder zerstört wird. Flüssiges Helium zeigt daher Besonderheiten, die bei keinem and. ren Stoff mehr angetroffen werden. Die größte Merkwürdigkeit liegt darin, daß es die Eigenschaften, die es beim normalen Siedepunkt von 4,2° abs. hat, nicht bis zu beliebig tiefen Temperaturen beibehält, sondern in der Nähe von 2,19° abs., einer Temperatur, bei der man seinen Schmelzpunkt erwarten sollte, eine eigentümliche Umwandlung erfährt. Die Eigenschaftsänderungen sind hier so tiefgreifend, daß man von zwei flüssigen Helium-Modifikationen spricht und das He I zwischen 2,19° abs. und dem kritischen Punkt vom He II unterhalb 2,19° unterscheidet. Daraus folgt ein einzigartiges Zustandsdiagramm, das auf Abb. 3 angegeben ist. Auf ihm

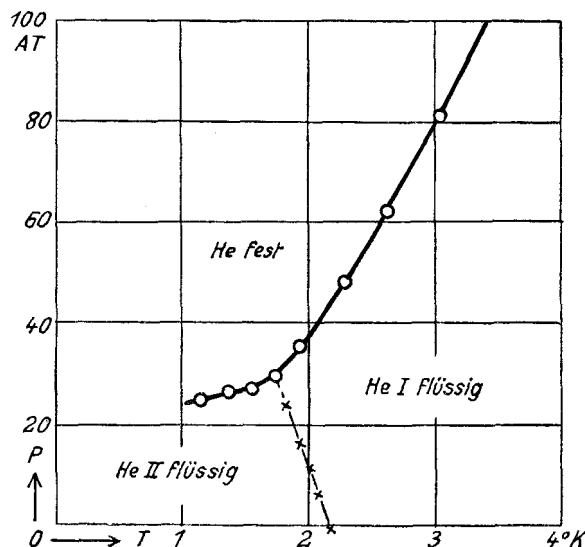


Abb. 3. Zustandsdiagramm des Heliums; die Dampfdruckkurve verläuft in dieser Darstellung so flach, daß sie praktisch mit der Abszisse zusammenfällt.

erkennen wir auch, daß die Schmelzkurve nur durch gleichzeitige Anwendung von Druck und tiefer Temperatur erreicht werden kann. Während He I hinsichtlich seiner Viscosität und seiner Wärmeleitfähigkeit dem Verhalten einer normalen Flüssigkeit entspricht, zeigt He II ein extrem hohes Wärmeleitvermögen und „Superfluidität“, wie sie sonst nirgends mehr beobachtet werden. Theoretisch bereitet im Augenblick der Umstand besondere Schwierigkeiten, daß eine eigentliche isotherme Umwandlungswärme beim Übergang des He I in

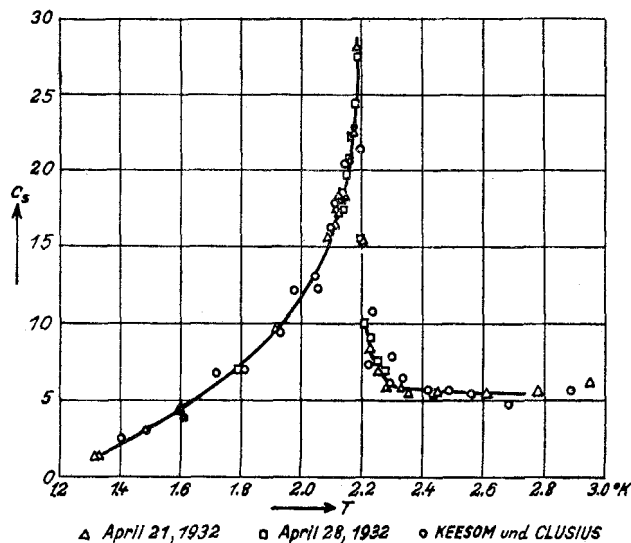


Abb. 4. Atomwärme des flüssigen Heliums.  
(Dreiecke und Quadrate nach W. H. Keesom u. A. P. Keesom.)

He II fehlt. Der fragliche Wärmeeffekt ist, wie Abb. 4 zeigt, durch ein Maximum im Verlauf der spezifischen Wärme ersetzt, das wegen der Ähnlichkeit mit dem griechischen Buchstaben  $\lambda$  der Erscheinung den Namen Lambda-Phänomen eingetragen hat<sup>6)</sup>.

So verlockend eine eingehende Betrachtung des He II auch ist, müssen wir es doch verlassen und dafür einige weitere Fälle betrachten, bei denen durch die Nullpunktsenergie ein unerwartetes Verhalten hervorgerufen wird, wenn auch nicht in so drastischer Weise wie beim Helium. Die Forschungen der letzten Jahre haben ergeben, daß Gitterbausteine nicht nur um ihren Schwerpunkt Schwingungen ausführen, sondern bei geeigneten Raum- und Kräfteverhältnissen sich sogar im Gitter völlig herumdrehen, d. h. rotieren können<sup>7)</sup>. Diese Rotation erfolgt unter dem Einfluß des Kraftfeldes der Umgebung nicht völlig frei, sondern mit einer gewissen Behinderung. Ihr Einsatz macht sich in einer Zacke der spezifischen Wärmekurve bemerkbar, die auf den normalen Verlauf der Molwärme aufgesetzt erscheint. Ist die Nullpunktsenergie, die zu der betreffenden Bewegung gehört, groß gegenüber den Gitterkräften, so wird die fragliche Rotation auch bei den tiefsten Temperaturen nicht absterben. Das schönste Beispiel einer

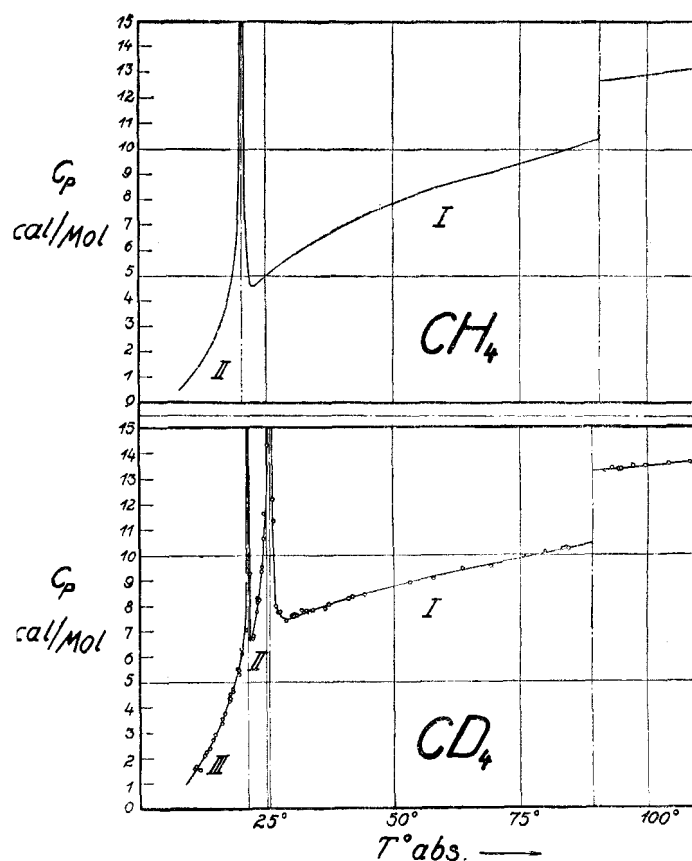


Abb. 5. Molwärme der festen Methane  $\text{CH}_4$  und  $\text{CD}_4$ . Man beachte, daß  $\text{CD}_4$  zwei,  $\text{CH}_4$  dagegen nur einen Umwandlungspunkt aufweist.

solchen Nullpunktsrotation bietet wohl Methan<sup>8)</sup>. Auf Abb. 5 sind untereinander die Molwärmen für leichtes Methan  $\text{CH}_4$  und Deuteriomethan  $\text{CD}_4$  eingetragen.  $\text{CD}_4$  zeigt zwei Umwandlungspunkte, wobei die bei tiefster Temperatur stabile Modifikation in einem Gitter niedrigerer Symmetrie als die bei höheren Temperaturen stabilen Kristallarten auftritt. Diese Umwandlung fehlt jedoch beim Methan  $\text{CH}_4$  vollkommen. Offenbar wird durch die um  $\sim\sqrt{2}$  größere Nullpunktsenergie der Rotation des  $\text{CH}_4$  die Umwandlung in das niedriger symmetrische Gitter unmöglich gemacht, die man beim  $\text{CD}_4$ , übrigens auch schon beim  $\text{CH}_3\text{D}$ , noch beobachten kann.

Ein weiteres Beispiel, das allerdings nicht so eindrucksvoll ist, betrifft das Mischmolekül HD. Aus Entropieberechnungen läßt sich zeigen, daß dem HD im Kristallgitter keine bestimmte Achsenlage, die durch die Verbindungslinie seiner ungleichen Kerne markiert ist, zukommt, sondern daß die Achsenrichtungen im Gitter regellos verteilt sind; d. h. die Molekel rotiert.

<sup>6)</sup> Siehe W. H. Keesom u. K. Clusius, Proc. Amsterdam Akad. **35**, 307 [1932]; weitere Literatur bei Helium the Superfluid, K. K. Darrow, Rev. mod. Physics **12**, 257 [1940].

<sup>7)</sup> Siehe dazu den Aufsatz von K. Schäfer, „Umwandlungserscheinungen im festen Aggregatzustand“, diese Ztschr. **56**, 99 [1943].

<sup>8)</sup> Literatur bei K. Clusius u. L. Popp, Z. physik. Chem., Abt. B **48**, 63 [1940].

Während nämlich unsymmetrische Molekeln wie CO oder NNO im Gitter eine Mischentropie von der Größenordnung  $R \ln 2$  aufweisen, tritt diese Mischentropie beim HD auffälligerweise nicht auf<sup>9)</sup>.

Es sei noch erwähnt, daß man aus der Gleichheit der Schmelzwärme von Ortho- und Parawasserstoff ebenfalls auf eine Rotation auch der symmetrischen  $H_2$ -Molekeln im Gitter (dank ihrer Nullpunktsenergie schließen muß<sup>10)</sup>). Für  $D_2$  gilt vermutlich dasselbe.

#### D. Nullpunktsenergie und Gleichgewichte.

Eine unmittelbare Folge der verschiedenen Verdampfungswärmen der Wasserstoff-Isotope ist ihr unterschiedlicher Dampfdruck. Wir kommen damit zur Beeinflussung von Gleichgewichten durch die Nullpunktsenergie. Die Verhältnisse sind verwickelt, da die unterschiedlichen Massen der Isotope nicht nur in die Nullpunktsenergie, sondern auch in andere Bestimmungsgrößen, wie die Chemischen Konstanten, eingehen.

Das **Dampfdruckverhältnis**  $p_2/p_1$  zweier isotoper Elemente oder Verbindungen wird allgemein durch folgenden Ausdruck dargestellt<sup>11)</sup>:

$$\ln \frac{p_2}{p_1} = -\frac{E_{02}-E_{01}}{RT} + \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_{p, \text{gas}} - C_{p, \text{liq}}) dT - \int_0^T \frac{dT}{RT^2} \int_0^T (C_{p, \text{kond}} - C_{p, \text{liq}}) dT + \frac{3}{2} \ln \frac{M_2}{M_1} + f \ln \frac{\bar{J}_2}{\bar{J}_1}$$

Die beiden letzten Glieder rühren von der Chemischen Konstanten her;  $f$  ist ein Faktor, der den Wert 1 für zweiatomige und gestreckte Molekeln, für mehratomige den Wert  $3/2$  annimmt. Ferner bedeuten  $\bar{J}$  das mittlere Trägheitsmoment,  $C_{p, \text{gas}}$  den temperaturabhängigen Anteil der Molwärme des Gases und  $C_{p, \text{kond}}$  seine Molwärme im Kondensat.

Die leichteren Molekeln haben keineswegs unter allen Umständen den höheren Dampfdruck. Das Verhältnis der Dampfdrucke wird vielmehr durch entgegenwirkende Umstände bestimmt. Das erste Glied der rechten Seite ist stets negativ, da immer  $E_{01} > E_{02}$  gilt; es wird aber mit steigender Temperatur immer kleiner. Die beiden letzten Glieder sind temperaturunabhängig und stets positiv, weil  $M_2 > M_1$  und  $\bar{J}_2 > \bar{J}_1$  sein muß. Da die Schwingungen des schwereren Isotops weicher als die des leichteren sind und somit eher angeregt werden, liefert das erste Doppelintegral mit steigender Temperatur einen zunehmend positiven, das zweite dagegen einen zunehmend negativen Wert. Zwei Grenzfälle sind leicht zu unterscheiden:

a) Bei tiefen Temperaturen, also Gasen mit niedrigem Siedepunkt, überwiegt wegen der Kleinheit von  $T$  stets die Nullpunktsenergie im ersten Glied; die rechte Seite von Gl. 7 ist also negativ, und das leichtere Isotop hat den größeren Dampfdruck.

Wie erinnern, gelang die erste Anreicherung des Deuteriums durch bevorzugte Verdampfung des leichten Isotops, und selbst dem winzigen Unterschied der Dampfdrucke von  $H_2^{16}O$  und  $H_2^{18}O$  kommt zur Anreicherung des schweren Sauerstoff-Isotops heute noch praktische Bedeutung zu. Als Kuriosum sei erwähnt, daß das sehr seltene Helium-Isotop  $^3\text{He}$  bei Atmosphärendruck wegen der Größe seiner Nullpunktsenergie vielleicht überhaupt nicht verflüssigt werden kann.

b) Bei hohen Temperaturen tritt der Einfluß der Nullpunktsenergie mehr und mehr zurück, und auch das dritte Glied wächst um so langsamer, je mehr man sich dem *Dulong-Petit*-schen Gebiet nähert, während das 2. Glied jetzt merklich positive Beiträge zu liefern beginnt. Es ist bekannt, daß bei Deuterium-Verbindungen schließlich eine Kompensation aller Glieder eintritt; die Dampfdruckkurven schneiden sich, und bei noch höherer Temperatur hat die D-Verbindung den höheren Dampfdruck. Damit dürfte die Tatsache zusammenhängen, daß die kritische Temperatur deuterierter Gase etwas eher erreicht wird und somit 1–2° tiefer liegt als die der gewöhnlichen Wasserstoff-Verbindungen. Bei anderen Isotopen liegen hierüber noch keine eingehenden Untersuchungen vor.

Zur Erläuterung sind für eine Reihe von Stoffen die Dampfdruckverhältnisse in Tab. 6 angegeben, wobei nur gemessene Werte aufgenommen sind.

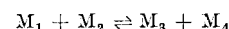
Tabelle 6. Dampfdruckverhältnisse isotoper Elemente und Verbindungen.

Gas	$p_1$ mm Hg	$T^\circ$ abs	$(p_1-p_2)$ mm Hg	$p_1/p_2$
$H_2, D_2$ .....	190,6 486,5 749,8	16,45 18,95 29,33	155,6 343,3 497,8	5,446 3,397 2,975
$^{20}\text{Ne}, ^{22}\text{Ne}$ .....	36,5 739,4	20,4 27,0	2,6 27,3	1,0784 1,0886
$^{14}\text{N}_2, ^{15}\text{N}_2$ .....	112,5 199,0 311,1 545,0	64,1 67,5 70,4 74,6	1,4 2,2 3,1 4,7	1,0126 1,0112 1,0101 1,0088
$Kr_1-Kr_2 = 1,74$ Atomgewichtseinheiten .....	1,5 20,5 340	77,2 90,2 111,7	<0,05 0,075 1,07	~1,0033 1,0037 1,0032
$X_1-X_2 = 2,95$ Atomgewichtseinheiten .....	bis 760 mm Hg ist $p_1-p_2 < 0,01$ mm Hg			
$NH_3, ND_3$ .....	77 367 714	202,3 226,1 238,6	14 54 86	1,2222 1,1725 1,1369
$H_2O, D_2O$ .....	17,5 149,4 355,1 760,0	293,2 333,2 353,2 373,2	2,3 13,1 23,9 38,4	1,1513 1,0961 1,0722 1,0532
$H_2^{16}O, H_2^{18}O$ .....	21,1	296,2	0,19	1,0090

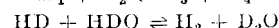
Für **chemische Gleichgewichte** gilt eine entsprechende Formel. Es wird

$$\ln K = -\frac{\Delta E_0}{RT} + \ln \frac{Q_1 Q_2}{Q_3 Q_4} + \frac{3}{2} \ln \frac{M_1 M_2}{M_3 M_4} \quad (8)$$

für ein Gleichgewicht



z. B.



Dabei bedeutet  $\Delta E_0$  die Differenz der Nullpunktsenergien der Reaktionsteilnehmer von linker und rechter Seite und  $Q$  die zu der einzelnen Molekel gehörige Zustandssumme, von der die Nullpunktsenergie abgespalten ist,

$$Q = \sum p_{v,j} \cdot e^{-\frac{E_{v,j}}{kT}}$$

mit dem Quantengewicht  $p$  und der vom jeweiligen Schwingungs- bzw. Rotationszustand  $j$  abhängigen Energie  $E_{v,j}$ . Die letzteren Größen sind aus spektroskopischen Daten zugänglich, so daß die Gleichgewichtskonstante  $K$  berechnet werden kann.

Bald nach der Entdeckung des schweren Wasserstoffs wurde der Einfluß von Nullpunktsenergie und Molekelmasse auf die Gleichgewichtskonstante nachgewiesen. Einige Jahre später hat *Urey* gezeigt, daß der Einfluß dieser Größen auch bei anderen leichten Elementen noch eine merkliche Abweichung von dem klassisch zu erwartenden Wert bedingt<sup>12)</sup>. Eine Auswahl einiger solcher Gleichgewichte ist in Tab. 7 zusammen-

Tabelle 7. Isotope Gleichgewichte.

Gleichgewicht	$T^\circ$	$\Delta E_0$ cal	$K$ gemessen	$K$ ber.
$H_2 + D_2 \rightleftharpoons 2HD$ .....	{ 83 273 741 }	155	{ 2,24 2,96 3,75 }	2,20 3,19 3,82
$C_2H_2 + HDO \rightleftharpoons C_2HD + H_2O$ .....	293	—	0,45	—
$HD + H_2O \rightleftharpoons H_2 + HDO$ .....	298	887	3,1–3,8	3,68
$D_2 + H_2S \rightleftharpoons H_2 + D_2S$ .....	{ 623 773 873 }	885	{ 0,85 0,94 0,97 }	0,86 0,95 0,98
$^{15}\text{NH}_4\text{OH}_{\text{fl}} + ^{14}\text{NH}_3 \rightleftharpoons ^{14}\text{NH}_4\text{OH}_{\text{fl}} + ^{15}\text{NH}_3$ .....	293	—	1,006	—
$(^{15}\text{NH}_4)\text{NO}_3_{\text{fl}} + ^{14}\text{NH}_3 \rightleftharpoons (^{14}\text{NH}_4)\text{NO}_3 + ^{15}\text{NH}_3$ .....	293	—	1,023	—
$H^{13}\text{CN} + ^{12}\text{CN}_{\text{fl}} \rightleftharpoons H^{12}\text{CN} + ^{13}\text{CN}_{\text{fl}}$ .....	293	—	0,987	0,975
$^{34}\text{SO}_2 + H^{32}\text{SO}_{\text{fl}} \rightleftharpoons ^{32}\text{SO}_2 + H^{34}\text{SO}_{\text{fl}}$ .....	293	—	1,012	—

gestellt. Bei der Berechnung der Gleichgewichte für Lösungen wurde angenommen, daß in grober Näherung die für Gase gültigen Daten auch für die Flüssigkeit benutzt werden können, was allerdings nur sehr bedingt zutrifft. Wir bemerken, daß das schwere Isotop meistens — aber durchaus nicht immer — in der flüssigen Phase angereichert wird. Es gilt darüber folgende Regel: Nimmt die Zahl der Schwingungsfreiheitsgrade beim Übergang in die flüssige Phase zu (z. B.  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH}_4^+$ ), so wird das schwere Isotop stets im Kondensat angereichert; nimmt sie ab (z. B.  $\text{HCN} \rightarrow \text{CN}^-$ ), so kann je nach dem numerischen Beitrag der einzelnen Zustandssummen die Anreicherung des schweren Isotops in der Flüssigkeit oder im Gas erfolgen.

Isotope Gleichgewichte, an denen kein schwerer Wasserstoff beteiligt ist, liefern eine nur wenig von 1 verschiedene Gleichgewichtskonstante. Trotzdem sind sie von *Urey* mit großem Erfolg zur Anreicherung der seltenen Elemente  $^{15}\text{N}$ ,  $^{13}\text{C}$  und  $^{34}\text{S}$  unter Benutzung geeigneter Gegenstromverfahren herangezogen

<sup>9)</sup> R. Clusius, L. Popp u. A. Frank, *Physica* **4**, 1105 [1937].

<sup>10)</sup> K. F. Bonhoeffer u. P. Hartek, *Z. physik. Chem., Abt. B* **4**, 113 [1929]; K. Clusius u. H. Hüller, ebenda, Abt. B **4**, 166 [1929].

<sup>11)</sup> R. Clusius, *Z. Elektrochem. angew. physik. Chem.* **44**, 21 [1938].

<sup>12)</sup> H. C. Urey u. L. J. Greiff, *J. Amer. chem. Soc.* **57**, 321 [1935].

worden. Es ist dies eine der erfolgreichsten Anwendungen der Quantenstatistik, der für die zukünftige Entwicklung der Isotopenforschung immer noch steigende Bedeutung zukommt.

### E. Nullpunktsenergie und Reaktionsgeschwindigkeit.

Wir wollen uns schließlich klarmachen, daß auch die Reaktionsgeschwindigkeit durch die Nullpunktsenergie beeinflußt werden muß<sup>13)</sup>. Bei einer bimolekularen Reaktion wird z. B. die Zahl  $Z$  der zur Reaktion führenden Stöße durch einen Ausdruck der Form

$$Z = Z_0 e^{-W_A/RT} \quad (9)$$

beschrieben. Dabei bedeutet  $W_A$  die Aktivierungswärme und  $Z_0$  die absolute Stoßzahl zwischen Molekeln mit dem mittleren Wirkungsquerschnitt  $r^2\pi$

$$Z_0 = \sqrt{2} \bar{r}^2 \pi \bar{w} N^2$$

Die mittlere Geschwindigkeit  $\bar{w}$  ist dabei der Wurzel aus der Masse verkehrt proportional. Für das Verhältnis der erfolgreichen Stöße bei der Reaktion zweier Isotope unter denselben Druck- und Temperaturbedingungen wird dann

$$Z_1/Z_2 = \sqrt{M_2/M_1} e^{\frac{W_{A2}-W_{A1}}{RT}} = \sqrt{M_2/M_1} e^{\frac{E_{01}-E_{02}}{RT}} \quad (10)$$

da die Differenz der Aktivierungswärmen gleich der Differenz der Nullpunktsenergien gesetzt werden kann.

Danach wird die Reaktion des leichteren Isotops einmal durch seine größere Stoßzahl, zum anderen noch durch seine kleinere Aktivierungswärme begünstigt. Dies gilt jedoch allgemein nur für den obigen einfachen Reaktionsmechanismus. Denn es ist durchaus denkbar und auch bekannt, daß eine Reaktion überein vorgelagertes Gleichgewicht abläuft, das zugunsten des schweren Isotops verschoben ist, so daß letzteres bruttomäßig rascher umgesetzt wird als das leichte. Einige Beispiele, die die raschere Reaktion des leichten Isotops zeigen, sind in Tab. 8 zu-

Tabelle 8. Verhältnis der Reaktionsgeschwindigkeiten von H- und D-Verbindungen.

Reaktion	T°	kH <sub>2</sub> /kD <sub>2</sub>	$\Delta E_0$ ber.	$\Delta A_{00}$ gef.
H <sub>2</sub> (bzw. D <sub>2</sub> ) + Cl <sub>2</sub> → 2HCl (DCl).....	303	9,75	1789	1630
H <sub>2</sub> (bzw. D <sub>2</sub> ) + Br <sub>2</sub> → 2HBr (DBr).....	578	3,3	970	—
H <sub>2</sub> (bzw. D <sub>2</sub> ) + N <sub>2</sub> O → N <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O (D <sub>2</sub> O).....	{432 465}	{2,47 2,10}	~700	{750 690}
2H <sub>2</sub> (bzw. D <sub>2</sub> ) + O <sub>2</sub> → 2H <sub>2</sub> O (D <sub>2</sub> O).....	{450 528}	{2,42 2,31}	—	{780 880}
Auflösung in Wasser von Li.....	293	1,5	—	—
Auflösung in Wasser von Na.....	203	2,8	—	—

sammengestellt — auch hier sind genauere Messungen bislang nur mit den Wasserstoff-Isotopen angestellt worden.

### F. Nullpunktsdruck, sowie Nullpunktsenergie der Elektronen und Strahlung.

Mit diesen Tatsachen ist die Bedeutung der Nullpunktsenergie keineswegs erschöpft. Es ist nützlich, noch an einigen Beispielen zu zeigen, auf welchen entlegenen Gebieten dieser Begriff Anwendung gefunden hat. Aus Analogiegründen taucht zunächst die Frage auf, ob nicht auch die Translation Nullpunktsenergie besitzt. Das ist nur möglich, wenn dem idealen Gasgesetz keine universelle Gültigkeit zukommt. *Nernst* hat nun als erster behauptet, daß das Gasgesetz nur eine sehr gute Näherung darstellt, die bei tiefsten Temperaturen nicht mehr gilt. Zu diesem Schluß kam er, um die allgemeine Anwendbarkeit seines Wärmetheorems zu retten, das bei exakter Gültigkeit des Gasgesetzes für Gase jedenfalls versagt. Dieser Schönheitsfehler wird vermieden, wenn man das Gas bei tiefsten Temperaturen „entarten“ läßt. Danach muß man erwarten, daß die Gase eine Nullpunktsenergie der Translation besitzen. Legt man die *Fermi*-Statistik zugrunde, so erhält man im Falle schwacher Entartung an Stelle des idealen Gasgesetzes

$$pV = RT \left[ 1 + \frac{h^3 N_L^{3/2}}{16 V (\pi m k T)^{3/2}} \right] \quad (11)$$

Der Druck ist also größer als beim idealen Gasgesetz. Im Falle starker Entartung bleibt sogar ein endlicher Nullpunktsdruck auch beim absoluten Nullpunkt bestehen. Ein sicherer Nachweis dieses Effektes, der erst bei sehr tiefen Temperaturen merklich sein kann, ist wegen der Kondensation sämtlicher Gase noch nicht möglich gewesen. Einzig Helium kommt als Versuchsobjekt in Frage, wobei aber stets die Schwierigkeit bleibt, die von der *van der Waals*-Kräften herrührenden Abweichungen vom Gasgesetz von den Wirkungen

der Gasentartung zu trennen. Immerhin liegt — außer älteren Versuchen von *Eucken* — eine Beobachtung von *Meißner* vor, nach der die Atomwärme  $C_V$  des Helium-Gases bei 5,5° abs. nur 1,94 cal beträgt, während normalerweise 2,98 cal zu erwarten sind<sup>14)</sup>. Es muß aber noch dahingestellt bleiben, ob diese Abweichung mit der Gasentartung etwas zu tun hat oder nicht.

Dagegen ist die Gasentartung bei den Elektronen, die rund 8000mal leichter als Helium sind, nachgewiesen worden. Hier bestand die für die klassische Metallelektronentheorie unüberwindliche Schwierigkeit, daß die elektrische Leitfähigkeit der Metalle zwar die Anwesenheit freier Elektronen anzeigt, daß diese sich aber in der Atomwärme nicht bemerkbar machen. *Sommerfeld* wandte nun die *Fermi*-Statistik auf die Elektronen an und zeigte, daß diese auch bei Zimmertemperatur, ja bis weit über den Schmelzpunkt sämtlicher Metalle als streng entartet gelten können<sup>15)</sup>. In diesem Zustand haben sie nicht die normale spez. Wärme 3/2 R, sondern liefern einen Beitrag

$$C_E = 1,6 \cdot 10^{-4} T \quad (12)$$

der bei Zimmertemperatur nur 0,8% des *Dulong-Petitschen* Wertes von 6,2 cal ausmacht und daher unmerklich bleibt. Bei Helium-Temperaturen kann man dagegen diesen linearen Anteil der Elektronenwärme bequem messen, da dort die Atomwärme des Gitters nach dem *Debye*-schen  $T^3$ -Gesetz zu genügend kleinen Werten abgeklungen ist. Die experimentelle Bestätigung der Entartung im Falle der Elektronen gehört mit zu den schönsten Ergebnissen der Tieftemperaturforschung unserer Tage. Derartige Messungen sind für Nickel auf Abb. 6 wiedergegeben<sup>16)</sup>.

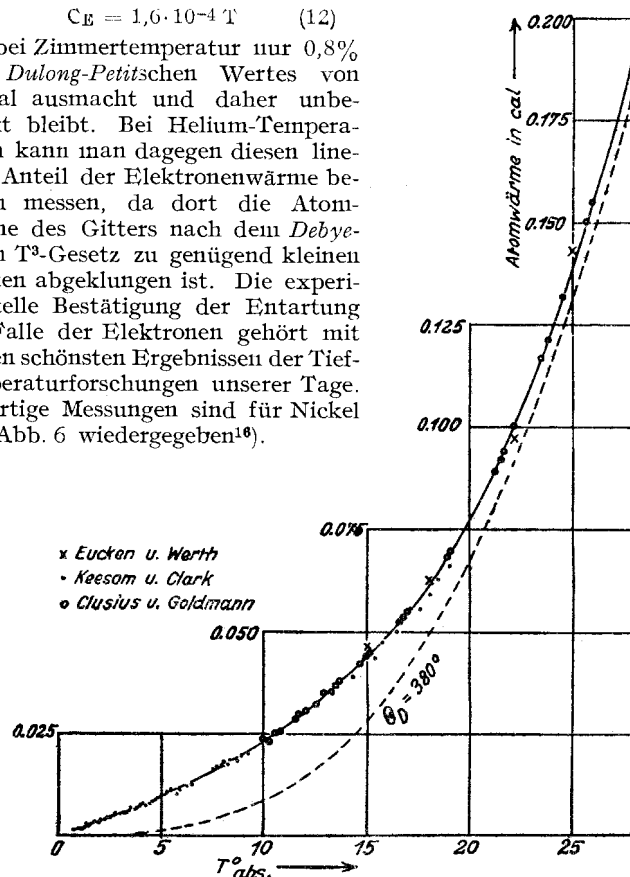


Abb. 6. Atomwärme des Nickels bei tiefen Temperaturen. Die große Abweichung der Meßkurve gegen eine zum Vergleich eingezeichnete *Debye*-Kurve  $\Theta_D = 380^\circ$  rührt wesentlich von der „Elektronenwärme“ her.

Noch in anderer Hinsicht ist der Begriff der Nullpunktsenergie für die Elektronen bedeutungsvoll geworden. Früher stellte man sich den Aufbau der Atomkerne durch Zusammenlagerung von Protonen und Elektronen vor. Nach *Heisenberg* hat man dagegen anzunehmen, daß die Atomkerne aus Protonen und Neutronen bestehen. Ein wichtiger Grund gegen die Annahme freier Elektronen in den Atomkernen ist die Tatsache, daß auf denselben Raum beschränkt ein Elektron wegen seiner kleineren Masse eine größere Nullpunktsenergie als ein Proton oder Neutron besitzt. Bei den kleinen Kernabmessungen von  $10^{-13}$  cm würde nun die Nullpunktsenergie der Elektronen die von den Kernkräften herrührende Bindungsenergie rund um das Zehnfache übersteigen. Ein Elektron könnte sich also gar nicht im Kern halten, sondern würde sofort emittiert werden<sup>17)</sup>. Diese Schwierigkeit entfällt, wenn man die Anwesenheit der leichten Elektronen im Atomkern ausschließt, wie es bei unseren gegenwärtigen Anschauungen der Fall ist.

Es nimmt nicht wunder, daß man auch an eine Nullpunktsenergie der Strahlung selbst gedacht hat. *Nernst* hat in seinen letzten Lebensjahren mit der ihm eigenen wissenschaftlichen Phantasie sich bemüht, die Zerstreung der Energie des

<sup>14)</sup> W. Meißner, Physik. Z. 29, 897 [1928].

<sup>15)</sup> A. Sommerfeld, Z. Physik 47, 1 [1928].

<sup>16)</sup> Literatur bei K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem., Abt. B 31, 256 [1936].

<sup>17)</sup> Siehe z. B. v. Weizsäcker: Die Atomkerne, Akaverlag, Leipzig 1937, S. 20.

<sup>13)</sup> S. z. B. E. Cremer u. M. Polanyi, Z. physik. Chem., Abt. B 19, 443 [1932].



Universums durch eine Art *Brownscher* Bewegung der Nullpunktsenergie der Strahlungsquanten wieder wett zu machen<sup>18)</sup>. Er schätzt, daß in 1 cm<sup>3</sup> Hohlraum eine Nullpunktsenergie vorhanden ist, die der Existenz von mehreren Tonnen Masse äquivalent ist. Findet in manchen Gegenden des Universums eine Materialisation der Nullpunktsstrahlung statt, so würde eine Erschöpfung der Weltenergie sowie eine nach dem zweiten Hauptsatz zu erwartende Entropiezunahme nicht mehr zu befürchten sein, sondern sich das Weltall in einem stationären Zustand befinden.

### G. Schluß.

Allgemeine Anerkennung haben diese Gedanken bislang noch nicht gefunden. Es ist auch noch verfrüht, auf so kühne, mit unseren gegenwärtigen Erfahrungen nur lose verknüpften Ansichten näher einzugehen. Die vorangehenden Ausführungen eröffnen schon wunderbare Ausblicke genug, und die geschil-

<sup>18)</sup> W. Nernst, Z. Physik 97, 511 [1935], 106, 633 [1937].

derten Ergebnisse gehören dabei zum gesicherten Tatbestand der physikalischen Chemie, aus deren Ideenkreis sie nicht mehr fortzudenken sind. Es ist kennzeichnend für die Fruchtbarkeit des großen Gedankens, den die *Plancksche* Schöpfung des Begriffs der Nullpunktsenergie bedeutet, daß er in dem Maße, wie die Wissenschaft fortschreitet, die theoretischen Zusammenhänge mehr und mehr durchdringt und heute schon praktische Anwendungen auslöst, an die zunächst niemand gedacht hat.

Zum Schluß möchte ich der Erwartung Ausdruck geben, daß durch eine gründliche theoretische Ausbildung unser Nachwuchs instandgesetzt wird, an den großen hier noch ausstehenden Aufgaben erfolgreich mitzuarbeiten, damit uns nicht nur die Ehre zufällt, glückliche wissenschaftliche Gedanken der Welt zu schenken, sondern damit uns auch die Früchte der dadurch angebahnten Entwicklung zuteil werden, deren Ernte schon allenthalben begonnen hat!

Eingeg. 15. Juli 1943. [A. 27.]

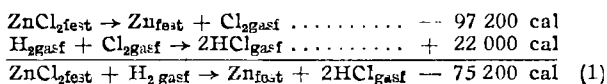
## Die Umsetzung von Methan-Gas mit Zinkchlorid

Von Prof. Dr.-Ing. C. CÂNDEA und Dr. I. G. MURGULESCU, Chemisches Institut am Polytechnikum Timișoara

Wie auch in früheren Arbeiten<sup>1)</sup>, teilen wir die vorliegende Untersuchung in zwei Teile. Im ersten Teil wird, bei festgelegten Bedingungen, die Wirkung gasförmigen Wasserstoffs auf wasserfreies Zinkchlorid studiert, wobei die Ausbeute an gebildetem Chlorwasserstoff verfolgt wird. Im zweiten Teil der Arbeit wird dann die Aktion des Methan-Gases untersucht, das hier als Wasserstoff-Quelle dient. Bei der Beschreibung der Resultate werden wir diese Reihenfolge beibehalten.

### 1. Die Wirkung des Wasserstoffs.

Das Zinkchlorid ist eine ziemlich stabile Verbindung (Bildungswärme bei 20°: 97 200 cal), deshalb ist seine direkte Reduktion mit Wasserstoff kein leicht durchführbarer Vorgang. Diese Reaktion ist ein stark endothermer Prozeß:



Die thermochemische Berechnung zeigt somit eine Wärmeabsorption von 37 600 cal je Mol gebildeten Chlorwasserstoffs.

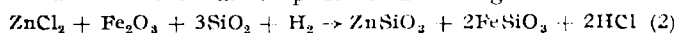
Die thermochemischen Angaben decken sich vollkommen mit den exakten Schlußfolgerungen, zu welchen die Auswertung der Änderung der freien Energie führt. Die normale Änderung der freien Energie<sup>2)</sup>  $\Delta F^0$  wurde von A. B. Bagdasaria<sup>3)</sup> bestimmt:

$$\Delta F^0 = 47\,939 + 2,07 T \log T - 0,00005 T^2 - 2,46 T$$

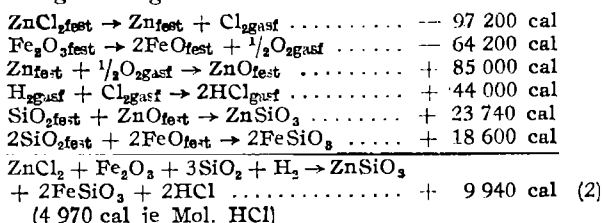
Bei der Berechnung der Gleichgewichtskonstante der Reaktion aus  $\Delta F^0$ :

$$\Delta F^0 = -RT \ln K$$

ist es leicht festzustellen, daß bei niedrigen Temperaturen (unter 600°) die Reaktion sehr wenig nach rechts vor sich geht, und daß die HCl-Konzentration im Gleichgewichtsgemisch sehr gering ist. In dem Maße, wie die Arbeitstemperatur gesteigert wird, verschiebt sich die Reaktion immer mehr nach rechts. Die Steigerung der Temperatur kann jedoch nicht über den Siedepunkt des Zinkchlorids (730°) getrieben werden; es muß also die HCl-Bildung auf anderem Wege begünstigt werden. Zu diesem Zweck vermengten wir das auch in früheren Arbeiten<sup>4)</sup> mit Erfolg verwendete Gemisch aus SiO<sub>2</sub> und Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit dem Zinkchlorid. Es spielt sich dabei folgende Reaktion ab:



deren exothermer Charakter aus folgender thermochemischen Berechnung hervorgeht:



<sup>1)</sup> C. CÂNDEA u. I. G. Murgulescu, Chim. et Ind. 33, 800 [1935], 36, 896 [1936]; ebenda, Numéro spécial C. R. XIV—e congrès Chim. ind. 1934; Chim. et Ind. 38, 27 [1937].

<sup>2)</sup> In den vorliegenden Formeln sind die Bezeichnungen nach Lewis-Randall, Thermodynamik, deutsche Übersetzung von Otto Redlich (1937), angewandt.

<sup>3)</sup> Trans. electrochem. Soc. 51, 449 [1927].

<sup>4)</sup> Die zur Berechnung nötigen thermochemischen Daten sind den Physikalisch-Chemischen Tabellen von Landolt-Börnstein, Hauptwerk (1923), entnommen.

Der exotherme Charakter der Reaktion läßt eine bedeutende Ausbeute an HCl auch bei niedrigeren Temperaturen erwarten. Die experimentellen Ergebnisse (Tab. 1) haben diese Erwartung bestätigt, die Reaktion (2) führt bereits bei 400° zu praktisch merklichen Ausbeuten an Chlorwasserstoff.

Tabelle 1.

t	Gemisch g	cm <sup>3</sup> NaOH	Ausbeute	
			g	%
400°	1,1638	2,857	0,01042	6,25
400°	1,2042	2,572	0,00988	5,44
450°	1,3794	13,38	0,04515	22,84
450°	1,3986	12,43	0,04532	22,62
500°	1,2874	21,14	0,07710	41,80
500°	1,2004	20,00	0,07293	42,40
550°	1,1976	21,33	0,07779	45,34
550°	1,4742	27,81	0,10141	48,01
600°	1,2310	22,67	0,08265	46,86
600°	1,1586	21,05	0,07675	46,23

Zur experimentellen Durchführung der Reaktion (2) und zum Studium der Einwirkung des Methans auf das Gemisch Z. Cl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub> bedienten wir uns der in einer früheren Arbeit<sup>4)</sup> beschriebenen Apparatur. Die gebildete Chlorwasserstoffsäure wurde mit Natronlauge titriert.

Das Gemisch von ZnCl<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und SiO<sub>2</sub> hatte annähernd die der Reaktionsgleichung entsprechende mengenmäßige Zusammensetzung. Es war nur der Gehalt an Zinkchlorid durch Titration nach Volhard genau bestimmt; die übrigen Komponenten des Gemisches, die ja die Ausbeute nicht direkt beeinflussen, waren nur annähernd bekannt. Die Zusammensetzung des Gemisches war folgende: ZnCl<sub>2</sub>: 26,77%, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: ~34,0, SiO<sub>2</sub>: ~38,5.

Das Zinkchlorid wurde vorher entwässert, die anderen Komponenten gut getrocknet. Der Wasserstoff wurde einer Stahlflasche entnommen und durch ein auf Rotglut erhitztes Rohr mit Kupfer geleitet, um evtl. Verunreinigungen an Sauerstoff zu entfernen, nachher wurde er über Calciumchlorid völlig trocken ins Reaktionsrohr geführt. Die Durchgangsgeschwindigkeit des H<sub>2</sub> betrug etwa 1 l je Stunde.

In Tab. 1 sind die Resultate bei Arbeitstemperaturen zwischen 400 und 600° zusammengestellt. Die 1. Spalte enthält die Arbeitstemperatur, in der 2. Spalte ist die Menge des Gemisches angeführt, in der 3. Spalte ist das Volumen der zur Titration des gebildeten Chlorwasserstoffes verbrauchten  $\frac{N}{10}$  Natronlauge enthalten, in der 4. Spalte ist die mengenmäßige, in der 5. die prozentuelle Ausbeute an Chlorwasserstoff angeführt. Die Reaktionsdauer betrug bei allen Versuchen 2 h.

Die Ausbeute erreicht bei 500—550° ihren maximalen Wert und behält diesen nachher, unabhängig von der weiteren Erhöhung der Temperatur bei. Dieses Verhalten erklärt sich

<sup>5)</sup> C. CÂNDEA u. I. G. Murgulescu, Chim. et Ind., Spezialnummer des XIV. Kongresses für Industrielle Chemie vom Oktober 1934.

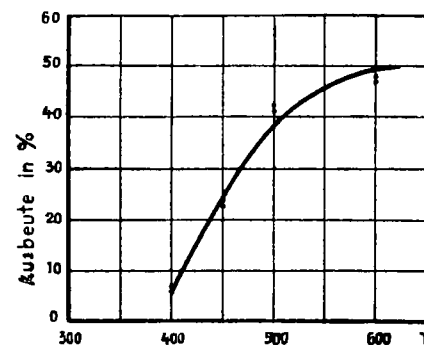


Abb. 1.  
HCl-Ausbeute.