Bestimmung der Konzentration des schweren Wasserstoffs in Gemischen von H und D mittels der Wärmeleitfähigkeitsmethode

Von *R. Burstein*

Die von A. und L. Farkas[1] für die Bestimmung des schweren Wasserstoffs ausgearbeitete Mikromethode beruht auf der verschiedenen Wärmeleitfähigkeit des leichten und schweren Wasserstoffs. Diese Methode wurde von verschiedenen Forschern[2] benutzt und von vielen als eine Methode bezeichnet, mit welcher reproduzierbare Resultate schwer zu erhalten sind. Dieser Umstand wurde auch durch unsere Messungen bestätigt. Farkas, sowie auch andere Forscher haben ihre Messungen bei einem Druck von 0,05 mm Hg durchgeführt, das Messgefäss wurde dabei in flüssige Luft getaucht, und der Widerstandsfaden auf 300°K erwärmt.

Die Hauptschwierigkeit dieser Methode liegt offenbar darin, dass der Widerstand des Fadens bei kleinen Drucken dem Drucke proportional ist und da der Unterschied zwischen dem Widerstand des Fadens im schweren und leichten Wasserstoff gering ist, so führen kleine Druckänderungen zu relativ grossen Fehlern. Man könnte erwarten, dass bei Anwendung von grösseren Drucken, ähnlich wie dies bei Messungen von Ortho-Parawasserstoffumwandlungen geschieht, die Methode besser reproduzierbare Resultate ergeben würde.

Bei Untersuchungen des schweren Wasserstoffs sind oft zwei Aufgaben zu lösen:

---

[1] A. Farkas a. L. Farkas, Proc. Roy. Soc., **144**, 467 (1934).

[2] Fajans, Z. physik. Chem., **B 23**, 239 (1935). K. Wirtz, Z. physik. Chem., **B 30**, 289 (1935); **32**, 335 (1936), Reitz u. Bonhoeffer, Z. physik. Chem., **A 174**, 427 (1935), Taylor a. Diamond, J. Am. Chem. Soc., **57**, 1256 (1935), Eley a. Tuck, Trans. Farad. Soc., **32**, 1425 (1936).

1. Messungen der Reaktionskinetik im System $H_2 + D_2 = 2HD$, d. h. ein Fall, wo die Gesamtkonzentration von D und H in der Gasphase unverändert bleibt.

2. Messungen des Austausches oder der Kinetik der Austauschreaktion zwischen schwerem Wasserstoff und irgend einer Wasserstoffverbindung (die sich während der Messungen nicht in der Gasphase befindet), wie z. B. $D_2 + H_2O = HD + DOH$, d. h. ein Fall, wo die Gesamtkonzentration in der Gasphase sich verändert.

Der Unterschied zwischen den Wärmeleitfähigkeiten und folglich auch zwischen dem Widerstand des Fadens im leichten und im schweren Wasserstoff wird dadurch bedingt, dass die Masse der beiden Gase verschieden ist, und bei niedrigen Temperaturen sind auch ihre spezifischen Wärmen verschieden. Da die Wärmeleitfähigkeit des Gases dem Ausdruck $\frac{C_v}{\sqrt{m}}$ proportional ist und die vom Faden abgegebene Wärmemenge — dem Ausdruck $\int_{T_1}^{T_2} \frac{C_v}{\sqrt{m}} dT$ (wo C_v — Molwärme, m — Masse, T_1 — Wandtemperatur, T_2 — Temperatur des Fadens bedeuten), so können durch Änderung der Temperatur des Fadens und der Gefässwände in jedem gegebenen Falle die günstigsten Versuchsbedingungen gewählt werden. Beim Lösen der ersten Aufgabe müssen, z. B., solche Bedingungen geschaffen werden, welche erlauben, die Änderungen der spezifischen Wärme des Gasgemisches bequem zu beobachten, da die spezifische Wärme der gebildeten Moleküle HD bei niedrigen Temperaturen bedeutend grösser als die spezifische Wärme von H_2 ist und beinahe dieselbe wie von D_2. Die mittlere Masse des Gemisches jedoch bleibt in diesem Falle praktisch unverändert.

Bei der Lösung der zweiten Aufgabe dagegen sind diejenigen Versuchsbedingungen am günstigsten, bei welchen die spezifischen Wärmen des leichten und des schweren Wasserstoffs gleich sind und die beobachtete Änderung der Wärmeleitfähigkeit des Gemisches durch die Massenänderung bedingt wird. Fig. 1 zeigt die Apparatur, welche für diese Messungen benutzt wurde.

Im Kolben *A* befindet sich der leichte und im Kolben *B* der schwere Wasserstoff. Zur Gewinnung des schweren Wasserstoffs

wurden die Dämpfe von schwerem Wasser über destilliertes metallisches Kalium im Gefäss *C* geleitet.

Das Probierglas *D* enthielt schweres Wasser. Die Falle *E* war in flüssige Luft getaucht. Mittels der Töplerpumpe *K* konnte der schwere Wasserstoff im Kolben *B* gesammelt werden. Im Messgefäss

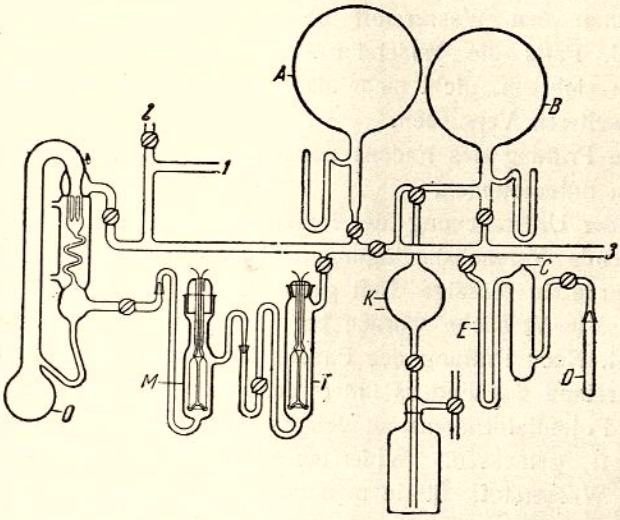

Fig. 1.

T war ein Platinfaden von 0,01 mm Durchmesser ausgespannt. Im Gefäss *M* wurde ein Platindraht elektrisch auf 700°C erhitzt. Auf diesem Draht fand der Austausch zwischen leichtem und schwerem Wasserstoff statt. Das Umrühren des Gases im Gefäss wurde mittels einer elektromagnetischen Pumpe oder mit Hilfe der Diffusionspumpe *O* ausgeführt. Die Rohre 1, 2 und 3 waren mit dem Manometer bzw. den Pumpen und dem Elektrolyseur verbunden.

Damit der Messfaden während der Messungen einen konstanten Widerstand behält, muss das Messgefäss während der Pausen zwischen den Versuchen bei der Temperatur der flüssigen Luft gehalten werden; in denjenigen Fällen, wo die flüssige Luft verdampfte und der Widerstand des Fadens seinen konstanten Wert nicht bewahrte, tauchte man das Messgefäss in flüssige Luft und erhitzte den Faden während 15 min bis auf 200°C, worauf der Faden von neuem einen konstanten Widerstand annahm. Die Konstanz des Fadenwider-

standes wurde auf folgende Weise geprüft: in das Messgefäss wurde leichter Wasserstoff unter Druck von 12—15 mm eingeleitet. Die Druckmessungen wurden mit einer Genauigkeit bis auf 0,1 mm ausgeführt. Der Druck im System konnte mittels des Hahnes *N* reguliert werden. Der Widerstand wurde bei drei verschiedenen Drucken mit einem Intervall von 1,5—2 mm gemessen. Darauf pumpte man den Wasserstoff ab und wiederholte den Versuch 3—4 mal. Falls die Widerstand-Druck-Kurven bei verschiedenen Versuchen sich um nicht mehr als 0,02 Ohm unterschieden, schritt man zu weiteren Versuchen.

Diese Prüfung des Fadens wurde jeden Tag vor und nach den Versuchen unternommen.

Bei der Untersuchung der Reaktion $H_2 + D_2 = 2HD$ erwiesen sich folgende Versuchsbedingungen als die günstigsten: das Messgefäss wurde in flüssige Luft getaucht und der Faden auf 170°K erwärmt. Die Versuche wurden bei einem Druck von 12—15 mm ausgeführt. Nach Prüfung des Fadens im leichten Wasserstoff wurde der Widerstand des Fadens unter denselben Bedingungen (ein und dieselbe Potentialdifferenz an den Enden des Fadens) im schweren Wasserstoff gemessen. Widerstandsmessungen des Fadens im schweren Wasserstoff führte man auch bei verschiedenen Drucken aus.

Der Unterschied zwischen dem Widerstand des Fadens im schweren und leichten Wasserstoff betrug 4 Ohm, wobei der gemessene Widerstand des Fadens 125—130 Ω war. Mit der Abnahme der Konzentration des schweren Wasserstoffes ändert sich der Widerstand des Fadens entsprechend der Kurve auf Fig. 2.

Wie aus der Figur ersichtlich, wächst der Widerstand des Fadens mit der Konzentrationszunahme des schweren Wasserstoffs (*O* auf der Ordinate entspricht dem Widerstand des Fadens im leichten Wasserstoff). Die erhaltenen Ergebnisse sind sehr gut reproduzierbar und liegen immer glatt auf der Kurve I.

Die angeführten Daten beziehen sich auf ein Gemisch $H_2 + D_2$, das sich nicht im Gleichgewichtszustande befindet. Beim Durchleiten dieses Gemisches durch das Gefäss *M*, in dem sich der auf 700° C erhitzte Platindraht befand, konnte man die Kinetik des Überganges dieses Gemisches in das Gleichgewichtsgemisch HD beobachten. Beim Übergang in das Gleichgewichtsgemisch ändert sich der Zusam-

menhang zwischen dem Widerstand des Fadens und der Gesamtkonzentration D, entsprechend der Kurve 2. Diese Kurve ist auch gut reproduzierbar. Wie die Figur zeigt, ist der Widerstand im Gleichgewichtsgemisch bedeutend kleiner als im Gemisch, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet, und bei Konzentrationen bis 50% D wird es sogar etwas kleiner als der Widerstand des Fadens im leichten Wasserstoff.

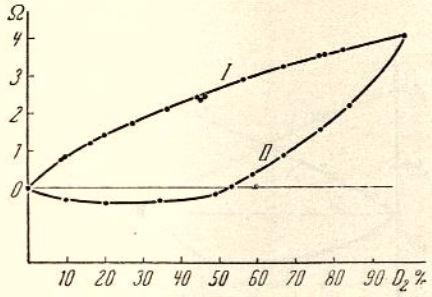

Fig. 2.

Der Unterschied zwischen dem Widerstand des Fadens im Gleichgewichtsgemische und in einem sich nicht im Gleichgewichtszustande befindenden Gemische war bei unseren Versuchen bedeutend grösser als in der Arbeit von Farkas. In einem 50%-igen Gemische beträgt dieser Unterschied 2,7 Ohm, was bei unserer Messgenauigkeit 0,2% D_2 entspricht.

Analoge Kurven können erhalten werden, wenn man die Gesamtkonzentration von D als Funktion der Wärmeleitfähigkeit ausdrückt. Diese Kurven sind auf Fig. 3 wiedergegeben. Dabei ist auf der Ordinatenachse eine dem Verhältnis der im Mittel abgegebenen Wärme (im Temperaturintervall von 90—170°K) zu der mittleren Masse proportionale Grösse aufgetragen. Diese Grösse wird aus den Gleichgewichtskonzentrationen nach der Formel

$$A \sim \frac{D_2\% \int_{90}^{170} C_{v_I} dT + HD\% \int_{90}^{170} C_{v_{II}} dT + H_2\% C_{v_{III}} dT}{D_2\% \sqrt{4} + HD\% \sqrt{3} + H_2\% \sqrt{2}}$$

berechnet.

Die Daten über die spezifische Wärme von H_2,D_2 und HD führen zu dem Schlusse, dass im Temperaturgebiet, in welchem diese Gase verschiedene spezifische Wärme aufweisen, die Wärmeleitfähigkeit eines Gleichgewichtsgemisches immer grösser sein muss als diejenige eines Gemisches, das sich nicht im Gleichgewichtszustande befindet.

Von diesem Standpunkt aus ist das Ergebnis von A. und L. Farkas[1], nach welchen der Widerstand des Fadens im Gleichge-

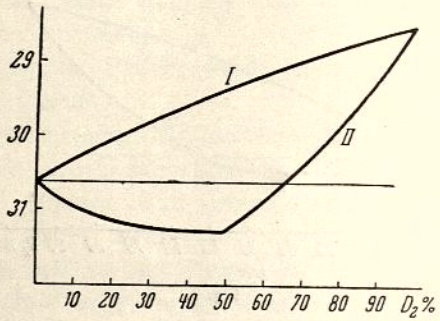

Fig. 3.

wichtsgemisch grösser ist als im Gemische, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befindet, unverständlich. Diese Resultate hat Wirtz[3] in einer grossen Zahl von Versuchen geprüft und dabei eine schlechte Reproduzierbarkeit erhalten. Die Form der Kurven ändert sich von Versuch zu Versuch, in den meisten Fällen aber erhielt er für den Widerstand des Fadens im Gleichgewichtsgemische einen geringeren Wert als für ein Gemisch, das sich nicht im Gleichgewichtszustand befand. Die Veränderlichkeit des Kurvenganges in der Arbeit von Wirtz ist offenbar durch die Schwierigkeit, welche die Beobachtung geringer Widerstandsänderungen bei kleinen Drucken bietet, zu erklären, sowie auch durch geringe Verunreinigungen, die immer möglich sind, und die beim Arbeiten mit kleinen Drucken einen grösseren Einfluss als beim Arbeiten mit grösseren Drucken ausüben. Es muss bemerkt werden, dass beim Arbeiten mit Drucken von 12—15 mm die Temperaturdifferenz zwischen der Gefässwand und dem Faden 80—90° nicht

[3] K. Wirtz, Z. physik. Chem., **32**, 335 (1936).

übersteigen darf; sonst erhält man nicht reproduzierbare Resultate. So z. B., wenn die Temperatur der Gefässwände 90° K beträgt und die des Fadens 300°K, so schwanken die Resultate sehr erheblich. Dies ist wahrscheinlich durch eine rasche Verdampfung der flüssigen Luft zu deuten. Wirtz weist in seiner Arbeit auf die Unmöglichkeit der Messungen bei grossen Drucken hin; auf Grund unserer Versuche können wir diesen Befund nur durch eine unzweckmässige Wahl der Temperatur erklären.

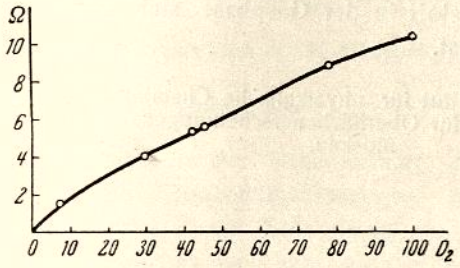

Fig. 4.

Die hohe Temperatur des Fadens (300°K) ist auch deshalb unbequem, weil bei diesen Bedingungen der Austausch auf dem Faden selbst stattfinden kann. Auf diesen Umstand weisen Eley und Tuck[4], welche zur Vergiftung des Fadens aktivierte Adsorption von Wasserstoff anwenden.

Ein Arbeiten im horizontalen Gebiete der Kurve 2 auf Fig. 2 ist natürlich unbequem, wenn es sich um die Messungen des Austausches bei der Reaktion $D_2 + H_2O = HD + HDO$ handelt. In diesem Falle wurden die folgenden Bedingungen gewählt: die Temperatur der Gefässwände betrug 203°K und der Faden wurde auf 273°K erhitzt, d. h. es wurde ein Temperaturgebiet gewählt, in welchem die spez. Wärmen des leichten und schweren Wasserstoffs sich wenig voneinander unterscheiden. In diesem Falle wird die Abhängigkeit zwischen dem Widerstand des Fadens und der Konzentration des schweren Wasserstoffs für ein Gleichgewichtsgemisch durch die Kurve der Fig. 4 wiedergegeben.

[4] Eley a. Tuck, Trans. Farad. Soc., **32**, 1475 (1936)

Der Unterschied zwischen dem Widerstand des Fadens im leichten und schweren Wasserstoff betrug 10,3 Ohm bei einem Widerstand des Fadens von 210 Ohm.

Um reproduzierbare Werte zu erhalten, muss die Temperatur des Thermostaten, in welchen das Messgefäss eintaucht, auf 0,1—0,2° konstant gehalten werden. Die Temperaturdifferenz zwischen der Wand des Messgefässes und dem Faden darf ebenso wie im vorangehenden Falle 80—90° nicht übersteigen. Die relativ hohe Temperatur des Fadens (0°C) bei diesen Messungen spielt keine Rolle, da der Wasserstoff in der Gasphase sich immer im Gleichgewichtszustand befindet.

Karpow-Institut für physikalische Chemie,
Abteilung für Oberflächenerscheinungen,
Moskau.

Eingegangen am 31. März 1937.