

## О ДВУХ МОДИФИКАЦИЯХ ВОДОРОДА

Ю. Харитон, Ленинград

## ВВЕДЕНИЕ

Разделение двух модификаций водорода было практически одновременно осуществлено Бонгефером и Гартеком в Берлине и Эйкенем в Бреславле. Предварительные сообщения тех и других авторов были напечатаны рядом в мартовском номере немецкого журнала „Naturwissenschaften“ за 1929 г.

Вопрос о существовании двух модификаций водорода был, однако, поставлен несколько раньше.

Распределение интенсивностей в спектре молекулярного водорода <sup>1</sup> и некоторых других двухатомных газов, с одной стороны, и ход теплоемкости водорода при низких температурах, <sup>2</sup> с другой, не поддавались расчету с точки зрения обычных квантово-механических представлений. Объяснение этих „аномалий“ является одним из триумфов волновой механики.

Первые попытки объяснения этих аномалий были сделаны Гейзенбергом <sup>3</sup> и Гундом <sup>4</sup> и затем уточнены Деннисоном. Рассматривая молекулу водорода с точки зрения волновой механики, Гейзенберг приходит к заключению, что должны существовать два состояния молекул водорода. Для молекул одного типа возможны вращательные

---

<sup>1</sup> R. Mecke. Phys. ZS. 25, 597, 1924.

<sup>2</sup> A. Eucken. Sitzber. Preuss. Akad. Wiss. S. 141, 1912.

<sup>3</sup> W. Heisenberg. Z. Physik. 41, 239, 1927.

<sup>4</sup> F. Hund. Z. Physik. 42, 93, 1927.

состояния только с нечетными квантовыми числами, для молекул другого типа — с четными. Первые молекулы будем называть ортоводородом, вторые — параводородом.

Соотношение между количеством тех и других молекул Гунд пытается получить из опытных данных относительно зависимости ротационной теплоемкости водорода от температуры. Для обеих конфигураций кривые теплоемкости

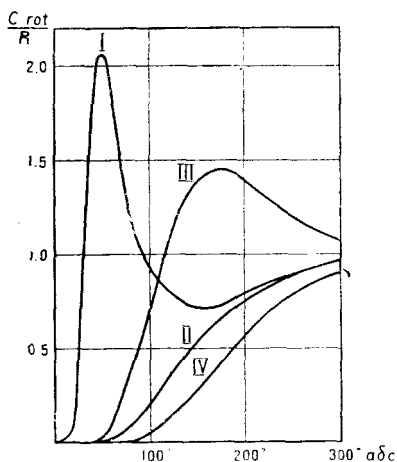


Рис. 1

различны и обе отличаются как от экспериментальной кривой, так и от кривой, соответствующей классическому ротатору. Гунд нашел, что можно получить кривую, близкую к экспериментальной, если считать статистический вес молекул параводорода вдвое меньше статистического веса молекул ортоводорода. Деннисон,<sup>1</sup> пользуясь в своих вычислениях более новыми данными Гори<sup>2</sup> относительно момента инерции молекулы водорода, нашел, что опытные

данные лучше всего удовлетворяются, когда концентрации пара и ортоводорода относятся как 1 : 3.

Не вдаваясь в историю вопроса, рассмотрим современное его положение.

Молекула водорода состоит из двух протонов и двух электронов. При очень низких температурах большинство молекул будет обладать лишь кинетической энергией и ротационная теплоемкость (часть теплоемкости, приходящаяся на вращательное движение) будет равна нулю. По мере повышения температуры часть внутренней энергии пойдет на вращательное движение. Если бы молекулы водорода вели себя согласно классической квантовой теории, то сначала стал бы заполняться главным образом первый вращательный уровень, затем

<sup>1</sup> Dennison. Proc. Roy. Soc. 115, 483, 1927.

<sup>2</sup> Hori. Z. Physik. 44, 834, 1927.

второй и т. д. Теплоемкость водорода в зависимости от температуры выразилась бы в этом случае (т. е. в предположении, что каждая молекула может занимать любой вращательный уровень) кривой I на рис 1. Опыт, однако, дает нечто совсем отличное, а именно кривую II на том же рисунке.

Волновая механика указывает нам, что каждая молекула может занимать не любое вращательное состояние. Одни молекулы могут иметь лишь четные вращательные квантовые числа, другие — лишь нечетные.

Характеристическая функция молекулы в первом приближении может быть выражена как произведение характеристических функций для ядер и электронов,

$$\psi = \psi_{яд} \cdot \psi_{эл},$$

при чем как  $\psi$  ядер, так и  $\psi$  электронов должны быть антисимметричны. Относительно  $\psi$  ядер можно написать:

$$\psi_{яд} = \psi_{rot} \cdot \psi_m,$$

где  $\psi_{rot}$  зависит только от вращения ядер, а  $\psi_m$  от расположения моментов ядер (если таковые имеются). Решение уравнения Шредингера для случая вращения показывает, что  $\psi_{rot} = \theta_n$ , где  $\theta_n$   $n$ -я шаровая функция, соответствующая  $n$ -му вращательному квантовому числу. Следовательно  $\psi_{rot}$  — симметрическая функция для четных  $n$  и антисимметрическая для нечетных. Соответственно этому  $\psi_m$  должно быть антисимметрическим или симметрическим, т. е.

$$\psi_{яд}^- = \psi_{rot}^+ \cdot \psi_m^-$$

или

$$\psi_{яд}^+ = \psi_{rot}^- \cdot \psi_m^+$$

При пермутации моментов могут встретиться следующие расположения относительно некоторой оси

↑ ↑      ↓ ↓      ↑ ↓      ↓ ↑

Один из двух последних случаев нужно откинуть, так как мы не можем различать индивидуальность каждого из двух ядер, так что фактически мы располагаем следующими комбинациями

↑ ↑      ↓ ↓      ↑ ↓

Очевидно, что первые две комбинации могут дать только симметрические  $\psi_m$ , последняя же может дать как  $\psi_m^-$ , так и  $\psi_m^+$ . Иначе говоря, мы тремя способами можем осуществлять  $\psi_m^+$  и лишь одним способом  $\psi_m^-$ . Поэтому  $\psi_{rot}^-$ , которое сможет комбинироваться с тремя  $\psi_m^+$ , будет иметь втрое больший статистический вес, чем  $\psi_{rot}^+$ . Так как смещение энергетических уровней, вызываемое различными конфигурациями моментов, совсем ничтожно, в результате мы получим лишь утроенную интенсивность линий, соответствующих переходам между нечетными  $n$  по сравнению с линиями, получающимися от переходов между четными  $n$ . Такое распределение интенсивностей в спектре водорода и было подмечено Мекке <sup>1</sup> в 1925 г.

В случае отсутствия магнитного момента у ядер одинаковых атомов, составляющих молекулу, мы будем иметь дело с еще более характерным явлением. Так как здесь уже невозможно получить антисимметричное  $\psi_m$ , то молекулы будут существовать только в состояниях с антисимметричным  $\psi_{rot}$ . Поэтому, напр., в спектре  $\text{He}_2$  все линии, соответствующие переходам между четными  $n$ , попросту отсутствуют.

Если же ядра имеют большой магнитный момент, то соотношение статистических весов  $\frac{g(\psi_{rot}^-)}{g(\psi_{rot}^+)}$  будет уже не 3 : 1, а другое. Для  $\text{N}_2$ , повидимому, 2 : 1. Для  $\text{I}_2$  и  $\text{Na}_2$  — 1 : 1.

Молекулы, у которых  $n$  четное и  $\psi_{rot}$  симметрично, называются молекулами пароводорода, те же, у которых  $n$  нечетное — молекулами ортоводорода. В обычных условиях обе конфигурации устойчивы одна по отношению к другой (подобно паравелию и ортовелию) и водород представляет собою, таким образом, смесь пара и ортоводорода в пропорции 1 : 3.

Вероятность спонтанного перехода из одного состояния в другое приближенно подсчитана Вигнером <sup>2</sup> (его вычисления приведены в статье Бонгефера и Гартека).

<sup>1</sup> Mecke, l. c.

<sup>2</sup> Dennison, l. c.

Расчет его дает для вероятности перехода  $10^{-10}$  сек $^{-1}$ , что соответствует времени полураспада около 300 лет.

Вернемся теперь к вопросу о теплоемкости водорода.

Благодаря тому что пара- и ортоводород обладают различными  $n$ , вращательные теплоемкости их, отличны одна от другой. Кривая III (рис. 1) изображает вычисленный температурный ход теплоемкости пароводорода, кривая IV тоже для ортоводорода. Если теперь построить кривую теплоемкости водорода по формуле

$$C_{H_2} = \frac{1}{4} C_{para} + \frac{3}{4} C_{orto},$$

т. е., считая, что отношение 1 : 3 сохраняется при всех температурах,<sup>1</sup> то полученная кривая пройдет как раз по точкам, полученным из измерений Эйкена и др., т. е. по кривой II.

Соотношение 1 : 3 для количеств параводорода и ортоводорода будет, однако, равновесным только для относительно высоких температур, когда теплоемкости обеих модификаций мало отличаются одна от другой. Для низких температур, где теплоемкости и энтропии весьма различны равновесие будет смещаться в сторону параводорода. Эйкен приводит следующую (вычисленную) таблицу равновесных концентраций:

| T abs  | Пара-<br>водород | Орто-<br>водород |
|--------|------------------|------------------|
| 21,2°  | 99,70%           | 0,30%            |
| 28,3°  | 97,8             | 2,2              |
| 42,5°  | 85,8             | 14,2             |
| 60,0°  | 65,2             | 34,8             |
| 85,0°  | 48,0             | 52,0             |
| 170,0° | 25,3             | 74,7             |

Можно ожидать, следовательно, что при низких температурах водород с течением времени будет обогащаться параводородом.

<sup>1</sup> K. F. Bonhoeffer und P. Hartek. Z. Phys. Chem. Abt. B 4. S. 126, 1929.

## ПОЛУЧЕНИЕ И ОБНАРУЖЕНИЕ ПАРАВОДОРОДА

Работы Бонгеффера и Гартека<sup>1</sup> и работа Эйкена<sup>2</sup> и были предприняты с целью обнаружить такое изменение состава водорода. В обеих работах измерялось изменение со временем теплоемкости водорода, находящегося при низкой температуре. Эйкен измерял непосредственно теплоемкость водорода. Бонгеффер и Гартек измеряли теплопроводность водорода, которая пропорциональна теплоемкости.

Измерение теплопроводности производилось следующим образом. В неширокой стеклянной трубке натягивалась волластонова нить толщиной в 0,01 мм. Концы нити припаяны к медным вводам толщиной в 0,3 мм. Для измерения сосуд погружался в баню с жидким водородом. При этом, нужно заметить, отпадают все неприятности, которые могли бы быть вызваны загрязнениями и примесями к водороду, так как все кроме водорода просто вымерзает. Измерительная волластонова нить, включенная в мост Витстона, подогревается 12-вольтовой батареей, напряжение которой контролируется нормальным элементом. В трубке поддерживается давление около 40 мм Hg., при котором конвекция уже не сказывается. В зависимости от теплопроводности газа, заполняющего трубку, волластонова нить имеет ту или иную температуру, а следовательно и сопротивление, которое измеряется посредством Витстонова моста. При температуре жидкого водорода сопротивление нити было 32,21Ω. При включении напряжения на мост сопротивление (в атмосфере обычного водорода) подымалось до 111,85Ω, что соответствует 203,9° абс.

В первых опытах Бонгеффера и Гартека, наполненный водородом измерительный сосуд погружался в жидкий воздух, в котором и выдерживался несколько недель. По истечении четырех недель пребывания при температуре жидкого воздуха теплопроводность водорода оставалась—в пре-

<sup>1</sup> Bonhoeffer und Hartek, l. c. 113.

<sup>2</sup> A. Eucken und K. Klusius. Ztschr. Phys. Chem. (B) 4, 142, 1929.

делах погрешности измерения — постоянной. Т. е. не было никакого смещения концентраций пара- и ортоводорода в сторону равновесия.

Если, однако, водород находится под большим давлением, то дело обстоит иначе. В латунном цилиндре, наполненном при комнатной температуре до давления в 350 атм. и охлажденном жидким воздухом, наблюдается заметное изменение концентраций уже в течение суток. В течение двух суток концентрация параводорода повышается с 25 до 35%. В этих опытах можно было бы опасаться каталитического действия металлических стенок и считать поэтому результаты не вполне достоверными. Но опыты с жидким водородом в стеклянных сосудах дали примерно такую же скорость превращения. Так как опыты при малом давлении показали, что стеклянные стенки не катализируют превращения, то можно заключить, что и латунные стенки заметно на скорость реакции не влияют.

Быстрое достижение равновесия осуществляется посредством катализаторов. Например, практически чистый (99,7%) параводород получается следующим образом. Кварцевый сосуд объемом около 50 см<sup>3</sup> заполняется кокосовым углем и прокаливается в вакууме докрасна в течение четверти часа (пока не прекратится выделение газа). После остывания уголь насыщается водородом под давлением в одну атмосферу сначала при комнатной температуре, затем при температуре жидкого воздуха и, наконец, при температуре жидкого водорода. В результате поглощается около 9 л водорода. Если теперь откачивать поглощенный в угле газ при температуре жидкого водорода, то выделяется практически чистый параводород.

Благодаря лучшей по сравнению с ортоводородом теплопроводности параводорода, температура нити в измерительном приборе, когда он заполнен параводородом, должна быть понижена, а соответственно и сопротивление ее меньше, чем в случае нормального водорода. Приводимая ниже таблица показывает сопротивление нити в сосуде, заполненном газом, откачанным из угля через различные промежутки времени после адсорбции.

| Минуты | Сопротивление<br>нити в % | Содержание пара-<br>водорода в % |
|--------|---------------------------|----------------------------------|
| —      | 111,85                    | 25                               |
| 5      | 107,13                    | 88                               |
| 10     | 106,35                    | 98,3                             |
| 15     | 106,27                    | 99,3                             |
| 20     | 106,25                    | 99,7                             |
| 120    | 106,25                    | 99,7                             |

Ход изменения сопротивления со временем показывает, что превращение ортоводорода в параводород на катализаторе происходит не мгновенно, завершаясь примерно в течение 20 минут.

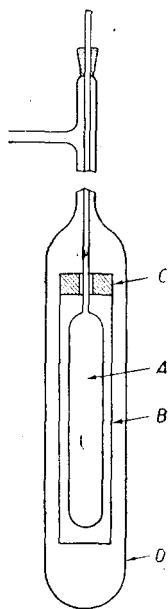


Рис. 2.

Совершенно аналогичный результат был получен Эйкеном посредством иной методики. Эйкен и Гиллер, а также Клузиус, непосредственно измеряли теплоемкость водорода. В одной серии опытов водород под давлением порядка 100 атм. содержался в течение нескольких дней в вакуумном калориметре. Калориметр состоял из цельнотянутого стального цилиндра А (см. рис. 2) с наваренными сферическими крышками, помещавшегося в сосуде О, который мог заполняться гелием для теплового сообщения с окружающей охлаждающей баней, или же эвакуироваться. Калориметр заполнялся водородом посредством нейзильберового капилляра. Существенным улучшением по сравнению со старым калориметром Эйкана было введение цилиндрического латунного чехла В, верхняя часть которого была для увеличения теплоемкости заполнена свинцом С. Посредством электрического подогрева чехол поддерживался при той же температуре, что и цилиндр А. Отсутствие разности температур между А и В контролировалось термопарой медь-константан. Одинаковость температур А и В исключала возможность обмена лучистой энергией между А и окружающим пространством. Для нагревания самого калориметра, т. е. А, на нем помещена константановая обмотка с сопротивлением 580  $\Omega$ . Пропусканием некоторого

тока в течение определенного промежутка времени калориметру сообщается количество энергии, которое легко может быть вычислено. Нагревающий ток был во всех случаях 40,73 миллиампер.

Повышение температуры измерялось по сопротивлению намотанной на тот же цилиндр платиновой проволоки диаметром 0,05 мм, сопротивление которой при 0° С было около 110 Ω. Обе обмотки намотаны на тонкой шелковой бумаге и укреплены терпентинным лаком.

В условиях опыта полная теплоемкость водорода, нагнетенного в цилиндр, составляла около 25% теплоемкости цилиндра, ротационная теплоемкость  $C_{rot}$  следовательно еще меньшую часть. Соответственно этому измерение теплоемкости должно производиться с очень большой точностью. В действительности отклонения от средней величины при измерении теплоемкости пустого цилиндра не превышали 0,2%.

Продолжительность пропускания тока измерялась посредством секундомера с точностью отсчета до  $\frac{1}{50}$  сек. Обычно нагревание продолжалось около минуты.

Теплоемкость водорода, заполняющего калориметр под давлением 100—200 атм., измерялась непосредственно после заполнения, а затем через несколько дней. Приводимая таблица дает представление о происходящих изменениях. (См. табл. III, стр. 104.)

Как уже было указано, превращение ортоводорода в параводород при температуре жидкого водорода происходит очень быстро при адсорбции на угле. Бонгефер и Гартек исследовали также действие других катализаторов. Исследование производилось следующим образом. U-образная трубка заполнялась катализатором и поддерживалась при определенной температуре. Через нее пропускался водород со скоростью 200 см<sup>3</sup>/мин. и исследовалось смещение концентраций в сторону равновесия.

При температуре жидкого водорода через трубку пропускался обычный водород (25% параводорода). Оказалось, что заполнение U-образной трубки палладиевой или платиновой чернью не давало никакого смещения концентраций

При заполнении трубки углем содержание параводорода при выходе из трубки повышалось до 27,5%,

Т а б л и ц а III  
В калориметр помещено, 0,24118 моля  $H_2$

| Град<br>абс.                                                    | Теплоем-<br>кость кало-<br>риметра с Н.<br>(кал/град) | Теплоем-<br>кость пу-<br>стого кало-<br>риметра<br>(кал/град) | (кал/град) | (кал, моля<br>град) | (кал, моля<br>град) |
|-----------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------|------------|---------------------|---------------------|
| Измерение 19 февраля 1929 г. (непосредственно после заполнения) |                                                       |                                                               |            |                     |                     |
| 94,12                                                           | 3,349                                                 | 2,529                                                         | 0,820      | 3,343               | 0,363               |
| 100,42                                                          | 3,598                                                 | 2,751                                                         | 0,847      | 3,458               | 0,478               |
| 106,64                                                          | 3,822                                                 | 2,960                                                         | 0,862      | 3,518               | 0,538               |
| 112,52                                                          | 4,024                                                 | 3,142                                                         | 0,882      | 3,602               | 0,622               |
| 118,63                                                          | 4,213                                                 | 3,318                                                         | 0,895      | 3,958               | 0,678               |
| 136,62                                                          | 4,709                                                 | 3,760                                                         | 0,949      | 3,876               | 0,896               |
| 142,89                                                          | 4,847                                                 | 3,890                                                         | 0,957      | 3,910               | 0,930               |
| 148,98                                                          | 4,991                                                 | 4,000                                                         | 0,991      | 4,042               | 1,062               |
| То же, но измерение 25 февраля 1929 г.                          |                                                       |                                                               |            |                     |                     |
| 99,78                                                           | 3,594                                                 | 2,731                                                         | 0,863      | 3,525               | 0,545               |
| 105,62                                                          | 3,807                                                 | 2,926                                                         | 0,881      | 3,600               | 0,620               |
| 111,42                                                          | 4,009                                                 | 3,108                                                         | 0,901      | 3,685               | 0,702               |
| 117,30                                                          | 4,205                                                 | 3,280                                                         | 0,924      | 3,776               | 0,796               |
| 135,01                                                          | 4,708                                                 | 3,724                                                         | 0,984      | 4,021               | 1,041               |
| 141,14                                                          | 4,842                                                 | 3,852                                                         | 0,990      | 4,049               | 1,069               |
| 146,99                                                          | 4,992                                                 | 3,971                                                         | 1,021      | 4,171               | 1,191               |

При комнатной температуре в трубку вводился водород с 50% параводорода (в этом случае равновесному состоянию соответствует 25% параводорода). Следующая таблица дает содержание параводорода после прохождения через трубку, заполненную различными катализаторами.

| Катализатор                   | Содержание<br>параводорода в % |
|-------------------------------|--------------------------------|
| Платиновая чернь . . . . .    | 25                             |
| Палладиевая чернь . . . . .   | 26                             |
| Уголь . . . . .               | 46                             |
| Медь (крупная) . . . . .      | 49,5                           |
| Медь (осажденная) . . . . .   | 48                             |
| Никкель . . . . .             | 49,5                           |
| Железо (пирофорное) . . . . . | 48                             |
| Железный порошок (крупный)    | 50                             |

При комнатной температуре действие платиновой и палладиевой черни уже значительно превосходит действие угля. Вероятно механизм их воздействия на водород носит какой-то

иной характер, чем в случае угля, который активен при низких температурах.

При комнатной температуре характер поверхности, как это видно из таблицы IV, не играет особенно большой роли. Роль поверхности делается значительной при более высоких температурах. Так, например превращение параводорода в ортоводород требует время порядка секунд, если водород протекает по кварцевой или глазированной фарфоровой трубке при  $800-900^{\circ}\text{C}$ . В неглазированной фарфоровой трубке превращение идет с такой же скоростью при температуре  $300-400^{\circ}\text{C}$ . О механизме превращения на поверхности пока нельзя высказать никаких определенных предположений.

#### ТЕПЛОЕМКОСТЬ ЖИДКОГО И ТВЕРДОГО ПАРАВОДОРОДА, ЕГО УПРУГОСТЬ ПАРА И ТЕПЛОТА ПЛАВЛЕНИЯ И ИСПАРЕНИЯ

Теплоемкость жидкого и твердого параводорода были измерены Клузиусом и Гиллером.<sup>1</sup> Чистый параводород конденсировался в небольшую ( $10\text{ см}^3$ ) стальную бомбу, помещенную в атмосфере гелия, охлаждаемого до  $10^{\circ}\text{abs.}$  посредством испаряющегося при низком давлении водорода. По окончании конденсации гелий удалялся и бомба служила вакуумным калориметром,<sup>2</sup> для чего она была снабжена нагревательной и измерительной обмоткой.

Результаты измерения теплоемкости твердого и жидкого параводорода в точности совпали с соответствующими данными для обычного водорода.<sup>3</sup> То же самое относится и к теплоте плавления (которая, конечно, может быть измерена на той же установке). Для нее Клузиус и Гиллер получили (для параводорода)  $28,03\text{ кал/моль}$ . Симон и Ланге, работая с обычным водородом, получили  $28,0 \pm 0,12\text{ кал/моль}$ .

<sup>1</sup> K. Klusius und K. Hiller. Ztschr. Phys. Chem. 4, 158, 1929. 41, 1929.

<sup>2</sup> Описание аналогичной установки см. Ztschr. Phys. Chem. 3.

<sup>3</sup> A. Eucken. Verhandlg. Deutsch Phys. Ges. 18, 4, 1916. F. Simon und F. Lange. Z. Physik. 15, 312, 1923.

Температура плавления параводорода была измерена с помощью того же прибора и оказалась равной  $13,88^\circ$  абс. (для обычного водорода  $13,95^\circ$  абс. Бонгефер и Гартек,<sup>1</sup> определяя эту величину косвенным путем, получили  $13,83^\circ$  абс.).

Бонгефер и Гартек проследили также ход давления насыщающих пространство паров параводорода. Прибор, которым они пользовались, позволял одновременно мерить как разность давлений пара - и обыкновенного водорода, так и аб-

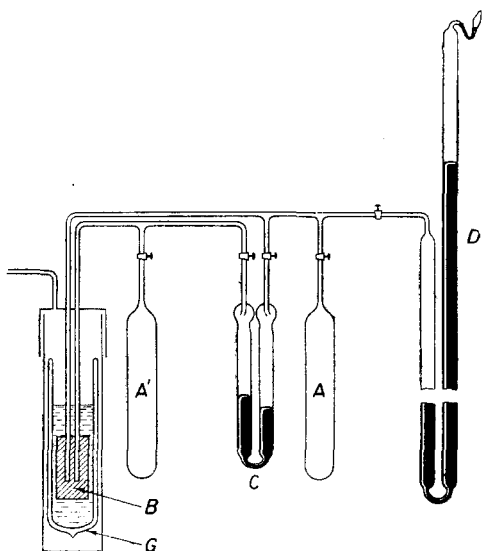


Рис. 3.

солютную величину для одного из веществ. Прибор состоял (см. рис. 3) из сосудов *A* и *A'*, которые охлаждались до температуры жидкого воздуха и заполнялись соответственно параводородом и обыкновенным водородом. Сосуды соединялись посредством трубок с медным блоком *B*, погруженным в сосуд *G* с жидким водородом. Затем жидкий воздух убирался с *A* и *A'*, тогда избыток водорода и параводорода

конденсировался на медном блоке, и в сосудах устанавливалось давление, соответствующее температуре водорода в дьюаре *G*. Сосуды *A* и *A'* сообщались тогда с дифференциальным манометром *C* и абсолютным манометром *D*.

Когда водород в *G* кипел под нормальным давлением ( $T = 20,39^\circ$  абс.), то разность уровней в дифференциальном манометре была 25 мм. Окончательная обработка результатов наблюдения дала следующие значения упругости

<sup>1</sup> A. Eucken l. с. 135.

насыщающих пространство паров при  $20,39^\circ$  абс.:  $787 \pm 1$  мм для параводорода и  $751 \pm 1$  для ортоводорода.

В тройных точках давления обычного водорода и параводорода оказались соответственно:  $53,9 \pm 0,1$  мм и  $53,1 \pm 0,1$  мм. Измерение производилось посредством очень простого прибора, изображенного на рис. 4. Весь прибор погружается в жидкий водород и трубка *D* сообщается с резервуаром, содержащим обычный водород или параводород. При повышении давления сверх атмосферы параводород в шаре *C* сжимается и стекает в шарик *B*, окруженный эвакуированным пространством *A*. Затем водород непродолжительное время откачивался из *B*, вследствие чего он там замерзал и, наконец, трубка присоединялась к манометру. Твердый водород в *B* постепенно начинал нагреваться и давление соответственно повышаться. Это продолжалось до достижения тройной точки, где давление устанавливалось на время таяния водорода — примерно  $\frac{1}{4}$  часа — и могло быть тщательно измерено. Меньшее давление параводорода в тройной точке указывает на то, что температура ее лежит ниже, чем для обычного водорода, так как при равных температурах параводород имеет большую упругость паров, вблизи температуры плавления на 2,9 мм большую. Отсюда Бонгефер и Гартек и получили для температуры плавления параводорода  $13,83^\circ$  абс.

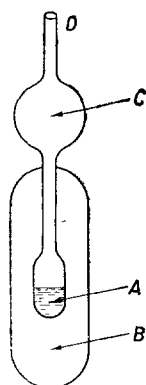


Рис. 4.

Для ортоводорода, предполагая линейную зависимость плавления от концентраций компонентов, получается:

$$P_{13,95\text{абс.}} = 52,9 \text{ мм} \quad P_{13,99\text{абс.}} = 54,2 \text{ мм (тройная точка)}.$$

Вычисление показывает, что если разность давлений пара и ортоводорода обусловлена различными теплотами испарения, то теплота испарения у параводорода должна быть примерно на 0,65% меньше, чем у ортоводорода.

В общем все результаты сводятся к тому, что теплоты испарения и плавления пара- и ортоводорода отличаются не больше чем на 1%. А если это так, то можно сказать, что в твердом состоянии молекулы пара и ортоводорода разли-

чаются энергетически так же, как и в газообразном. При температурах ниже  $20^\circ$  абс. уже все молекулы ортоводорода можно считать обладающими минимальным возможным для них количеством вращательной энергии — одним квантом. Молекулы же параводорода, для которых первый вращательный уровень есть 2 (после 0), вообще уже практически лишены вращательной энергии. (При  $20^\circ$  абс. к  $T = 380$  кал/моль как раз одного порядка с энергией первого вращательного уровня — 336 кал/моль.) Таким образом и в твердом водороде молекулы ортоводорода на один квант богаче энергией, чем молекулы параводорода, т. е. они вращаются и в жидкости и находясь в кристаллической решетке.

В твердом и жидком параводороде, состоящем из не вращающихся молекул, ван-дер-Ваальсовы силы должны были бы, как будто, проявляться сильнее, чем в ортоводороде. Соответственно этому взаимная энергия, а значит и теплота испарения параводорода должны были бы превышать те же величины у ортоводорода. Из опыта, однако, приходится делать противоположные заключения, так как большая упругость пара над параводородом указывает на меньшую теплоту испарения. Это противоречие пока остается нераскрытым.

Интересно отметить, что энергия первого вращательного состояния, в котором находятся при низких температурах молекулы параводорода, а именно 336 кал/моль, примерно в полтора раза больше теплоты испарения водорода. Поэтому обыкновенный жидкий водород, в котором ортоводород постепенно превращается в параводород, будет всегда испаряться несколько быстрее, чем жидкий ортоводород.

#### ХИМИЧЕСКИЕ И СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА ПАРА- И ОРТОВОДОРОДА

Химические активности обеих модификаций водорода в пределах погрешности произведенных пока опытов оказались одинаковыми, хотя экспериментальные данные здесь весьма скудны. Гольдман<sup>1</sup> определял предельную (на-

<sup>1</sup> Goldmann. Ztschr. Phys. Chem. 5, 305, 1929.

именьшую и наибольшую) концентрацию водорода в воздухе, при которой еще происходит распространение взрыва после зажигания смеси искрой. Никакой разницы между параводородом и обычным водородом замечено не было.

Во время опытов Гольдман обнаружил следующий факт. В случаях, когда концентрации компонентов смеси были таковы, что сгорание водорода происходило не полностью, оставшийся после прохождения пламени водород всегда был обычным водородом, даже если смесь была составлена из чистого параводорода и воздуха.

Температура пламени в условиях опыта была порядка  $900^{\circ}\text{C}$ . Прохождение пламени через каждую точку пространства продолжалось примерно  $10^{-4}$  сек и этого времени оказывалось достаточно для полного достижения обычного соотношения 1:3. В опытах же Бонгефера и Гартека при  $900^{\circ}\text{C}$  для этой цели требовалось около одной секунды. Повидимому, наличие энергетически богатых молекул, имеющих в пламени, значительно облегчает процесс перехода параводорода в ортоводород.

Бонгефер и Гартек<sup>1</sup> получили спектр параводорода при возбуждении его в разрядной трубке. Так как разряд быстро превращает параводород в нормальный водород, разрядная трубка должна была питаться проточным параводородом. В таких условиях удалось получить спектр, в котором были ярко выражены как раз те линии, которые в обычном спектре водорода имеют втрое меньшую по отношению к остальным интенсивность. Все яркие линии спектра обычного водорода были сильно ослаблены, а в случае слабого тока в разрядной трубке и совсем исчезали.

В заключение коснемся аналогичных явлений в других веществах. Согласно изложенным в начале статьи теоретическим соображениям различные модификации одной и той же молекулы будут существовать в тех случаях, когда оба ядра одинаковы, например, в молекулах  $\text{C}_2$ ,  $\text{Na}_2$ ,  $\text{F}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Br}_2$ . Однако для более тяжелых молекул разделение модификаций будет значительно труднее. Вследствие боль-

<sup>1</sup> L. c. S. 138.

шего момента инерции энергетическая лестница вращательных уровней будет иметь меньшие ступени и кривые вращательной теплоемкости обеих модификаций будут заметно различаться лишь при очень низких температурах. Поэтому и равновесие сместится заметно также лишь при очень низких температурах (порядка  $3^{\circ}$  абс.). Это уже температуры, достижимые лишь с помощью жидкого гелия. Поэтому следует скорее надеяться на разделение модификаций фракционированной перегонки.

Хотя до сих пор существование двух модификаций обнаружено на опыте лишь для водорода, принципиальное значение опытов Бонгефер<sup>а</sup> и Гартека, а также Эйкена и его сотрудников исключительно велико. Во-первых серьезно подтверждается предположение о существовании магнитного момента у протона, а во-вторых все описанные факты еще раз подтверждают правильность и мощь методов волновой механики.

---