

130. Der Selbstdiffusionskoeffizient in dampfförmigem Tetrachlorkohlenstoff

von P. Läger, W. Kuhn und M. Thürkauf

(19. III. 62)

1. Einleitung

Die im folgenden beschriebenen Messungen wurden ausgeführt im Anschluss an Untersuchungen über die Destillation in Leerrohrkolonnen. Wie im einzelnen gezeigt worden ist^{1) 2)}, lässt sich für ein gegebenes Substanzgemisch die Trenngüte einer Leerrohrkolonne berechnen aus für das Gemisch charakteristischen Konstanten, sowie aus den geometrischen Daten und den Betriebsbedingungen der Kolonne.

In die theoretischen Beziehungen für die Trenngüte geht insbesondere der *Diffusionskoeffizient* des Substanzgemisches in der Dampfphase ein. Am hiesigen Institut wurde u. a. die Anreicherung von $^{13}\text{CCl}_4$ bei der Destillation von Tetrachlorkohlenstoff in einer Leerrohrkolonne gemessen^{2) 3)}. Diese Versuche erlauben eine genaue Prüfung der Theorie der Leerrohrkolonne, sofern die Grösse des Selbstdiffusionskoeffizienten im gesättigten CCl_4 -Dampf bekannt ist. Selbstdiffusionskoeffizienten wurden, seit Isotopen-markierte Substanzen zur Verfügung stehen, an einer Reihe einfacher Gase gemessen, doch liegt über organische Dämpfe noch so gut wie kein Material vor. Andererseits wurde in den letzten Jahrzehnten die Theorie der Transportvorgänge in Gasen soweit ausgebaut, dass es heute möglich ist, z. B. den Selbstdiffusionskoeffizienten zu berechnen, sofern die Gestalt der Funktion $\varphi(r)$ bekannt ist, welche die auf Anziehung und Abstossung beruhende potentielle Energie zweier Molekeln als Funktion des Abstandes angibt. Da es heute noch an einer einigermaßen genauen Kenntnis der Potentialfunktion fehlt, ist man darauf angewiesen, über den Verlauf von $\varphi(r)$ Annahmen zu machen. Die Gestalt der versuchsweise angenommenen Funktion kann dabei so gewählt werden, dass *eine* bereits gemessene Eigenschaft des Gases, wie z. B. die Viskosität, in ihrer Abhängigkeit von der Temperatur richtig wiedergegeben wird. Für eine genaue Vorausberechnung des Selbstdiffusionskoeffizienten ist diese Grundlage jedoch noch recht unsicher, so dass auf eine experimentelle Bestimmung nicht verzichtet werden konnte. Wir berichten in dieser Arbeit über Messungen des Selbstdiffusionskoeffizienten in CCl_4 -Dampf bei Temperaturen zwischen 35 und 75°C und bei Drucken, die zum Teil nahe dem Sättigungsdruck lagen. Eine nachfolgende Arbeit wird eine Untersuchung über das zwischenmolekulare Potential des Tetrachlorkohlenstoffs enthalten.

2. Experimenteller Teil

a) *Prinzip der Messung.* Das Verfahren, das zur Messung des Diffusionskoeffizienten in Anwendung kam, bestand darin, den Grad der Vermischung festzustellen, die eintritt, wenn zwei Dampfvolumina, wovon das eine gewöhnlichen, das andere Isotopen-markierten Tetrachlor-

¹⁾ W. KUHN, *Helv.* 25, 252 (1942); 35, 1684 (1952); W. KUHN & K. RYFFEL, *Helv.* 26, 1693 (1943).

²⁾ W. KUHN, P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, *Chimia* 8, 109, 145 (1954).

³⁾ P. BAERTSCHI, W. KUHN & H. KUHN, *Nature* 171, 1018 (1953).

kohlenstoff enthält, während einer bestimmten Zeit miteinander in Berührung gebracht werden. Es wurde die bereits von LOSCHMIDT⁴⁾ in etwas anderer Form verwendete Anordnung benützt, bei der die beiden Diffusionskammern die Gestalt einseitig verschlossener zylindrischer Rohre haben, die mit ihren Öffnungen aneinandergesetzt sind. Zwischen den Öffnungen ist eine verschiebbare Lochblende angebracht, mit deren Hilfe die beiden Kammern getrennt oder miteinander verbunden werden können. Bei geschlossener Blende wird die eine Hälfte des Systems mit CCl_4 -Dampf von natürlichem Isotopengehalt, die andere mit CCl_4 -Dampf von höherem ^{13}C -Gehalt gefüllt. Durch Öffnen der Blende wird die Diffusion für eine gewisse Zeit freigegeben. Der Selbstdiffusionskoeffizient ergibt sich dann aus dem Unterschied der Isotopenzusammensetzung der Kammerinhalte vor und nach dem Versuch.

b) *Substanzen.* 2,6 l Tetrachlorkohlenstoff *puriss.* wurden in einer 1 m langen, mit RASCHIG-Ringen von 3 mm Durchmesser gefüllten Glaskolonne bei einem Rücklaufverhältnis $R = 30$ fraktioniert. Für die Diffusionsversuche verwendeten wir eine Mittelfraktion von 1 l.

^{13}C -markierter Tetrachlorkohlenstoff wurde an unserem Institut durch Destillation in einer hochwirksamen Leerrohrkolonne hergestellt^{2) 3)}. Die damit erhaltene Probe enthielt 1,8% ^{13}C (natürlicher Gehalt 1,1%). Die Xanthogenat-Reaktion auf CS_2 ⁵⁾ war bei beiden Proben negativ. Da die Löslichkeit von Wasser in CCl_4 nur 0,008% beträgt (bei 20°), wurde auf eine spezielle Trocknung verzichtet.

c) *Apparatur* (siehe Fig. 1 und 2). Die Apparatur war bis auf die Glasbehälter zum Aufnehmen der flüssigen Proben vollständig aus Metall konstruiert. Für die Diffusionskammern wurden innen polierte Messingrohre von 20 mm innerem Durchmesser und je 700 mm Länge verwendet, welche in nahezu horizontaler Lage aufgestellt wurden. Die Kammern waren jeweils am unteren Ende über 2 mm weite und 20 mm lange Kapillaren mit den Dampfzuleitungen verbunden. Zum Absperren der Leitungen dienten stopfbuchsenlose Membranventile mit Metallsitz.

Die Führung der Blende zwischen den beiden Kammern musste so beschaffen sein, dass einerseits die Kammern während des Versuches nach aussen völlig dicht abgeschlossen waren; andererseits musste die Blende am Anfang und Ende des Versuches verschoben werden können. Zu diesem Zweck wurden Teflon-ummantelte Buna-O-Ringe verwendet, welche bei einem genügend grossen Federdruck die erforderliche Abdichtung gewährleisteten. Zum Verschieben der Blende konnte der Anpressdruck durch eine entsprechende Vorrichtung reduziert werden (siehe Fig. 2). Weil während des Öffnens und Schliessens der Blende eine hermetische Abdichtung der Kammern nach aussen nicht mehr gegeben war, musste dafür gesorgt werden, dass ausserhalb der Kammern der gleiche Druck und die gleiche Zusammensetzung vorhanden war wie innen. Aus diesem Grund wurden die Diffusionskammern in einen Kupfertank eingeschlossen, welcher von CCl_4 -Dampf von entsprechendem Druck gefüllt wurde. Die Vorrichtungen zum Entspannen der Federn und Verschieben der Blende konnten mittels Drehdurchführungen von aussen betätigt werden.

Die Thermostatisierung des Systems musste sorgfältig durchgeführt werden, da Temperaturgradienten innerhalb der Kammern wegen der Gefahr von Konvektionströmungen unter allen Umständen zu vermeiden waren. Der Kupfertank Z wurde mit einem doppelwandigen Mantel Y umgeben, zwischen dessen Wandungen gesättigter Benzoldampf strömte; dieser Siedemantel diente als Hilfsheizung. Im ca. 3 cm breiten Spalt zwischen Siedemantel und Kupfertank strömte Luft mit einer Geschwindigkeit von etwa 2 m/s in einem geschlossenen Kreislauf. Die Temperatur der strömenden Luft wurde mit Hilfe einer Basisheizung und einer durch ein Kontaktthermometer gesteuerten Regelheizung von geringerer Leistung konstant gehalten. Der Druck über der Siedeblase war durch einen Manostaten so eingestellt, dass der Benzoldampf nahezu die gleiche Temperatur besass wie die strömende Luft. Die örtlichen Temperaturschwankungen in der äusseren Umgebung des Tankes waren auf diese Weise nicht grösser als 0,02°, wobei im Innern des Tankes eine noch wesentlich höhere Konstanz zu erwarten ist. Die zeitliche Änderung der Temperatur war über mehrere Stunden ebenfalls kleiner als 0,02°.

Überhitzte Rohrleitungen W führten von den Gefässen, die der Aufnahme der flüssigen Proben dienten, zum Tank und den Diffusionskammern. Das Gefäss, das CCl_4 von natürlicher Zusammensetzung enthielt, war mit dem Tank und der einen Kammer, das zweite Gefäss, welches markiertes

⁴⁾ J. LOSCHMIDT, S.-B. Akad. Wiss. Wien 67, 367 (1870).

⁵⁾ F. FEIGL & K. WEISSELBERG, Z. analyt. Chem. 83, 101 (1931).

CCl_4 enthielt, mit der anderen Kammer verbunden. Die Probenbehälter tauchten in einen Wasserthermostaten *S* mit mechanischer Rührung ein, welcher die Temperatur auf $0,02^\circ$ konstant hielt. Die Menge der Proben wurde so bemessen, dass stets noch Flüssigkeit in den Gefäßen zurückblieb; auf diese Weise war der Druck im Tank und in den Kammern durch die Temperatur des Wasserthermostaten festgelegt. Der kleine Dampfdruckunterschied in der Größenordnung von 10^{-3} Torr zwischen gewöhnlichem und angereichertem CCl_4 fällt dabei nicht ins Gewicht.

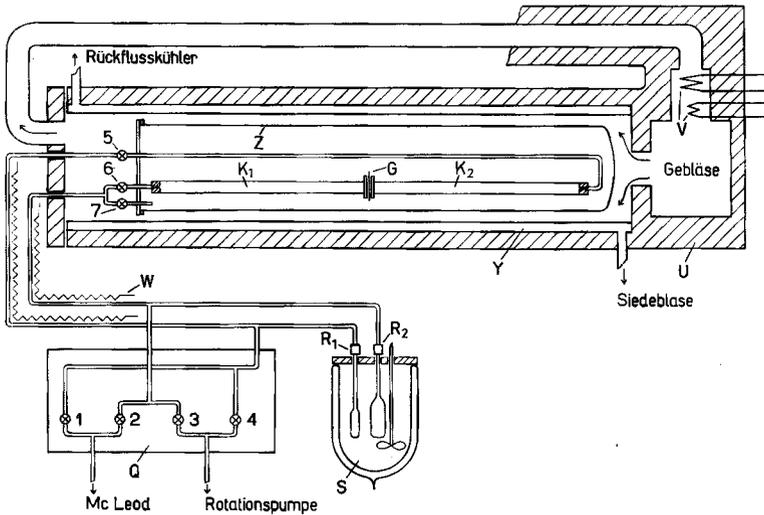


Fig. 1. *Apparatur zur Messung von Diffusionskoeffizienten in Dämpfen*

- G Verschiebbare Blende (Federmechanismus nicht eingezeichnet)
- K1, K2 Diffusionskammern
- Q beheizter Ventilkasten
- R1, R2 O-Ringverschraubungen
- S Wasserthermostat

- U Wärmeisolation
- V Regelheizung
- W überhitzte Rohrleitungen
- Y Siedemantel
- Z Kupfertank

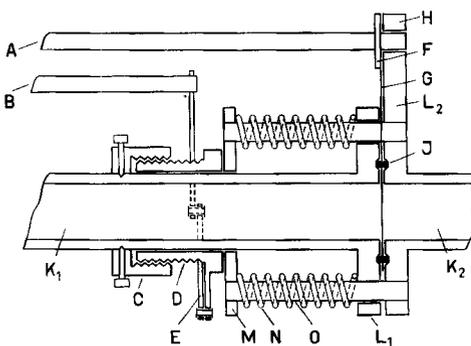


Fig. 2. *Mechanismus zum Verschieben der Blende*

- A Drehachse (zum Bewegen der Blende)
- B Drehachse (für das Entspannen der Federn)
- C feststehende Gewindemutter
- D beweglicher Gewindezapfen
- E Gelenkstange
- F Halterung der Blende
- G Blende
- H Lager
- J O-Ringe
- K1, K2 Diffusionskammern
- L1, L2 Flanschen
- M Widerlager
- N Spiralfeder
- O Führungsstange

Die Diffusionskammern *K1* und *K2* sind nach aussen durch teflonummantelte Buna-O-Ringe abgedichtet, welche durch die Spiralfedern *N* an die Blende *G* angepresst werden. Zum Verschieben der Blende wird die Federspannung reduziert durch Drehen des Gewindezapfens *D*, welcher dabei auf das Widerlager *M* drückt; dieses ist über die Führungsstangen *O* mit dem Flansch der

Kammer *K2* fest verbunden, so dass beim Drehen des Gewindepfens die Flanschen *L1* und *L2* etwas auseinandergedrückt werden.

d) *Beschreibung der Versuche.* Vor jedem Versuch wurden die dazu verwendeten CCl_4 -Proben durch Umsublimieren von gelöster Luft befreit.

Die eingefrorenen, entgasten Proben wurden bei R_1 und R_2 (Fig. 1) mit den Dampfzuleitungen verbunden und mit flüssiger Luft umgeben. Darauf wurde das ganze Rohrsystem einschliesslich Tank auf 10^{-3} Torr ausgepumpt, dann Vakuumpumpe und McLeod durch Schliessen der Ventile 1 bis 4 abgetrennt, und die flüssige Luft unter den Proben durch den Wasserthermostaten ersetzt. Tank und Kammer *K1* füllten sich nun mit CCl_4 -Dampf von natürlichem Isotopengehalt, Kammer *K2* mit markiertem CCl_4 -Dampf. Nachdem sich Gleichgewicht zwischen Dampf und Flüssigkeit eingestellt hatte, wurden die Ventile 5 und 6 geschlossen und die Blende geöffnet. Nach einer abgemessenen Zeit wurde die Diffusion durch Schliessen der Blende gestoppt. Inzwischen sind bei *R1* und *R2* frische Glaskölbchen angesetzt und die Zuleitungen evakuiert worden. Ventile 5 und 6 wurden dann wieder geöffnet und die Proben mit flüssiger Luft in die Kölbchen zurückkondensiert.

c) *Isotopenanalyse.* Zur massenspektrometrischen Analyse mussten die CCl_4 -Proben zunächst in CO_2 übergeführt werden; es geschah dies durch Verbrennung mit Sauerstoff im Hochspannungsfunkel⁶⁾. Das entstehende CO_2 wurde als BaCO_3 aufgefangen. Aus dem trockenen BaCO_3 wurde das CO_2 mit wasserfreier Phosphorsäure wieder freigesetzt und direkt ins Massenspektrometer eingelassen. Dieses, ein CONSOLIDATED-NIER 21-201, gestattete die Bestimmung des Konzentrationsverhältnisses von $^{13}\text{CO}_2$ zu $^{12}\text{CO}_2$ mit einer Genauigkeit von 0,02%.

Vom Inhalt einer einzelnen Kammer wurden je nach verfügbarer Menge 3-8 Verbrennungen durchgeführt.

3. Auswertung der Messungen

Wir bezeichnen die Konzentration an $^{13}\text{CCl}_4$ mit c ; die Anfangskonzentrationen in den Kammern 1 und 2 seien c_{10} bzw. c_{20} . Die zur Zeit t vorhandene Konzentrationsverteilung $c(x,t)$ ist gegeben durch die Lösung der Diffusionsgleichung $(\partial c/\partial t)_x = D(\partial^2 c/\partial x^2)_t$ mit den Randbedingungen

$$c(x, 0) = c_{10} \quad (0 \leq x \leq L) \quad (1)$$

$$c(x, 0) = c_{20} \quad (L \leq x \leq 2L) \quad (2)$$

$$\left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=0} = \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=2L} = 0 \quad (3)$$

(L = Länge einer einzelnen Kammer).

Die Lösung lautet⁷⁾:

$$c(x, t) = 2(c_{10} + c_{20}) + \frac{2}{\pi} (c_{10} - c_{20}) \sum_{\nu=1}^{\infty} \frac{(-1)^\nu}{2\nu+1} e^{-\left(\frac{2\nu+1}{2L}\pi\right)^2 Dt} \cos \frac{2\nu+1}{2L} \pi x. \quad (4)$$

Darin ist D der Diffusionskoeffizient.

Für die Anzahl n von Molen $^{13}\text{CCl}_4$, welche während der Zeit τ durch Diffusion aus der Kammer 1 in die Kammer 2 gelangt sind, gilt dann (q = Kammerquerschnitt)

$$n = -q \int_0^\tau D \left(\frac{\partial c}{\partial x}\right)_{x=L} dt = \frac{4qL}{\pi^2} (c_{10} - c_{20}) \left(\frac{\pi^2}{8} - S\right),$$

$$S \equiv \sum_{\nu=0}^{\infty} \frac{1}{(2\nu+1)^2} e^{-\left(\frac{2\nu+1}{2L}\pi\right)^2 D\tau} \quad (5)$$

⁶⁾ P. BAERTSCHI & M. THÜRKAUF, Helv. 39, 79 (1956).

⁷⁾ FRANK-V. MISES, Die Differential- und Integralgleichungen der Mechanik und Physik, New York 1943, 2. Band, S. 578.

Bedeutet c_1 die mittlere Konzentration an $^{13}\text{CCl}_4$ in der Kammer 1 nach Abschluss des Versuches und V_1 das Gesamtvolumen der Kammer 1 (gerechnet bis zum Ventil 6), so gilt

$$c_1 = c_{10} - \frac{n}{V_1} \tag{6}$$

Aus (5) und (6) erhält man dann:

$$\frac{\pi^2}{8} \left(1 - \frac{2 V_1}{q L} \frac{c_{10} - c_1}{c_{10} - c_{20}} \right) = e^{-\frac{\pi^2 D \tau}{4 L^2}} + \frac{1}{9} e^{-\frac{9 \pi^2 D \tau}{4 L^2}} + \frac{1}{25} e^{-\frac{25 \pi^2 D \tau}{4 L^2}} + \dots \tag{7}$$

Eine entsprechende Beziehung gilt für die Kammer 2.

Mit Hilfe von (7) wurde der Selbstdiffusionskoeffizient D aus den Versuchsdaten berechnet unter Benutzung eines iterativen Verfahrens. Da die Reihe sehr rasch konvergiert, brauchen nur die ersten drei Glieder berücksichtigt zu werden.

4. Messergebnisse

In der Tabelle sind die in fünf Messreihen erhaltenen Resultate angegeben. Bei drei Messreihen lagen Temperaturen und Druck so, dass der Dampf in den Diffusionskammern sich in der Nähe des Sättigungszustandes befand. Neben der Temperatur der Diffusionsrohre und der flüssigen Proben enthält die Tabelle auch die diesen Temperaturen entsprechenden Sättigungsdampfdrucke, welche berechnet wurden nach der Formel⁸⁾

$$\log_{10} p_{\text{Torr}} = 6,89406 - \frac{1219,58}{t_{\text{C}} + 227,16} \tag{8}$$

Gemessener Selbstdiffusionskoeffizient D von CCl_4 -Dampf

t_k Temperatur der Diffusionskammern.
 t_p Temperatur der flüssigen Proben.
 τ Diffusionszeit.

$p_D(t_p)$ Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur der flüssigen Proben = Druck in den Diffusionskammern.
 $p_D(t_k)$ Sättigungsdampfdruck bei der Temperatur der Diffusionskammern.

t_k °C	t_p °C	$p_D(t_p)$ Torr	$p_D(t_k)$ Torr	τ s	D cm ² /s	\bar{D} cm ² /s
36,50	35,00	174,6	185,6	8576	0,09968	0,0945 ± 0,0025 (± 2,7%)
				11440	0,09271	
				13160	0,09105	
				14400	0,09453	
52,60	51,00	323,4	342,5	8220	0,05523	0,0567 ± 0,0016 (± 2,9%)
				10800	0,06156	
				14580	0,05503	
				14640	0,05498	
74,97	72,83	674,0	720,2	11520	0,02923	0,0298 ± 0,0005 (± 1,5%)
				13620	0,03073	
				16200	0,02948	
52,75	35,00	174,6	344,4	9240	0,1019	0,1058 ± 0,0028 (± 2,7%)
				11400	0,1113	
				12600	0,1043	
75,00	35,00	174,6	720,8	5400	0,1217	0,1189 ± 0,0014 (± 1,2%)
				9000	0,1171	
				10800	0,1180	

⁸⁾ D. L. HILDENBRAND & R. A. McDONALD, J. physic. Chemistry 63, 1521 (1959).

Bei den Mittelwerten des Selbstdiffusionskoeffizienten sind jeweils die Standardabweichungen innerhalb einer Messreihe angegeben. Diese rühren im wesentlichen her von Schwankungen in der Isotopenzusammensetzung des bei der Verbrennung von CCl_4 entstehenden CO_2 ; es zeigte sich dabei, dass das Konzentrationsverhältnis der Massen 44 und 45 bei zwei aufeinanderfolgenden Verbrennungen derselben Probe CCl_4 im Mittel auf 0,2% reproduzierbar ist.

Die Abhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten D von der Temperatur und dem Druck wird häufig dargestellt in der Form

$$D = D_0 \frac{760}{p} \cdot \left(\frac{T}{273,2} \right)^x, \quad (9)$$

(p in Torr, T in °K)

wobei x ein Exponent ist, dessen Betrag in der Nähe von 2 liegt. Es zeigt sich tatsächlich, dass mit $x = 2$ der experimentell bestimmte Temperaturverlauf von D befriedigend wiedergegeben wird. Aus den Messungen erhält man

$$D_0 = 0,01680 \text{ cm}^2/\text{s}.$$

Da für die Bestimmung von D_0 die Ergebnisse sämtlicher Messungen herangezogen wurden, beträgt der statistische Anteil am Fehler von D_0 nur noch 0,6%; bei Berücksichtigung der möglichen systematischen Fehler ergibt sich für D_0 insgesamt eine Unsicherheit von 2%.

Im Zusammenhang mit der Theorie der Destillation in Leerrohrkolonnen wurde in einer früheren Arbeit eine auf halb-empirischem Wege gewonnene Beziehung angegeben (10a in Ref. 2), welche es gestattet, den Diffusionskoeffizienten D_0 einer binären Gasmischung aus der Kenntnis der Molekulargewichte M_1 und M_2 der Komponenten abzuschätzen. Für Tetrachlorkohlenstoff ($M = 153,84$) liefert die dort verwendete Formel $D_0 = 0,0128 \text{ cm}^2/\text{s}$, während der gemessene Wert um ca. 30% höher liegt. Abweichungen in dem Sinne, dass der wahre Wert von D_0 grösser ist, als auf Grund der Abschätzungsformel zu erwarten wäre, werden auch bei anderen relativ schweren Molekeln beobachtet²⁾.

In der folgenden Arbeit wird u. a. die experimentell bestimmte Temperaturabhängigkeit von D verglichen werden mit den auf Grund der kinetischen Gastheorie berechneten Werten.

Diese Arbeit wurde zunächst gemeinsam mit Herrn Dr. H. J. KUHN ausgeführt, dem wir für seine Mitarbeit bestens danken. Ausserdem danken wir der KOMMISSION FÜR ATOMWISSENSCHAFT für die Mittel, welche sie uns für die Beschaffung der Apparate zur Verfügung gestellt hat.

ZUSAMMENFASSUNG

Mit Hilfe eines auf dem Prinzip der LOSCHMIDT'schen Zelle beruhenden Verfahrens wurde die Diffusion von $^{13}\text{CCl}_4$ -Dampf gegen $^{12}\text{CCl}_4$ -Dampf gemessen bei Temperaturen zwischen 35 und 75°C und Drucken, die teilweise nahe am Sättigungsdruck lagen. Es ergab sich für den auf 0° und 760 Torr reduzierten Selbstdiffusionskoeffizienten $D_0 = 0,01680 \text{ cm}^2/\text{s}$, mit einer Genauigkeit von 2%.

Physikalisch-Chemisches Institut der Universität Basel