

Zwischenmolekulare Kräfte und die Temperaturabhängigkeit der Selbstdiffusion von CO₂

Von K. SCHÄFER und P. REINHARD

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Heidelberg
(Z. Naturforschg. 18 a, 187—192 [1963]; eingegangen am 25. Oktober 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Durch Beimengung von ¹⁴CO₂ zu normalem CO₂ wird mit Hilfe der radioaktiven Strahlung von ¹⁴C die Diffusion von ¹⁴CO₂ gegen CO₂ im Temperaturgebiet zwischen -40 °C und +240 °C untersucht. Die daraus ermittelten temperaturabhängigen Wirkungsquerschnitte, die als Mittelwerte über die Intensität anzusehen sind, mit der definierte Ablenkungswinkel beim Stoß zweier CO₂-Molekeln auftreten, lassen sich mit nahezu der gleichen Potentialkurve beschreiben, mit der auch die Darstellung des zweiten Virialkoeffizienten von CO₂ gelingt. Dabei erweist es sich bei Virialkoeffizienten und Wirkungsquerschnitten als notwendig, den durch die nicht-kugelförmige Gestalt der Molekeln und die relativ großen — sich freilich gegenseitig aufhebenden — partiellen CO-Dipolmomente bedingten Besonderheiten der zwischenmolekularen Kräfte der CO₂-Molekel Rechnung zu tragen. Zum Schluß kann kurz gezeigt werden, daß auch der Temperaturgang des Wärmeleitvermögens im gleichen Temperaturgebiet mit den gleichen Wirkungsquerschnitten richtig erfaßt wird.

Mit Hilfe der kinetischen Gastheorie kann man aus experimentellen Daten der Transportphänomene auf die Wirkungsquerschnitte schließen, wobei die aus der inneren Reibung einerseits und die aus Diffusion und Wärmeleitung andererseits über die elementare Gastheorie erhaltenen Wirkungsquerschnitte mitunter merklich voneinander abweichen. Dies liegt vornehmlich daran, daß das klassische Modell der starren Kugelmolekeln in Wahrheit durch ein Modell mit anziehenden und abstoßenden Kräften zu ersetzen ist, und daß die für Diffusion, Viskosität usw. maßgebenden Querschnitte durch verschiedene Integrale über den Streuvorgang in diesen Kraftfeldern definiert sind. Diese Integrale liefern zwar im Falle der starren Kugelmoleküle gleiche Wirkungsquerschnitte; bei Beachtung der anziehenden und abstoßenden Kräfte werden jedoch im allgemeinen temperaturabhängige und für Diffusion und Viskosität unterschiedliche Wirkungsquerschnitte erhalten.

Da für die Diffusion die Stoßquerschnitte bzw. die Kraftwirkungen zwischen den *verschiedenen* Diffusionspartnern maßgebend sind, ist es zum Vergleich mit anderweitig bestimmten zwischenmolekularen Kräften zwischen *gleichen* Molekeln erforderlich, Selbstdiffusionskoeffizienten heranzuziehen, weil nur dann die Kraftwirkungen zwischen den Diffusionspartnern die gleichen sind. Es soll deshalb kurz über die Messung der Temperaturabhängigkeit der

Selbstdiffusion von CO₂ und der daraus zu entnehmenden Größe der zwischenmolekularen Kräfte berichtet werden. Der Vergleich mit anderweitig ermittelten zwischenmolekularen Kräften bezieht sich dabei in erster Linie auf die Ergebnisse von Untersuchungen über den zweiten Virialkoeffizienten von CO₂. Die Messung selbst geschieht zweckmäßig durch Diffusion von ¹⁴CO₂ in CO₂, weil durch die Ermittlung der Radioaktivität des Gases in besonders leichter und empfindlicher Weise ein Fortschreiten der Diffusion beobachtet werden kann.

Meßmethode

Da die bei unseren früheren Versuchen benutzte Methodik zur Messung der Diffusion in Gasgemischen in einem größeren Temperaturbereich bereits an anderer Stelle beschrieben wurde¹, mögen hier einige kurze Hinweise genügen: Durch Verwendung von Silikon-Hahnfetten gelang im Prinzip die Benutzung einer einfachen Hahn-Apparatur (Abb. 1), in die bei geschlossenem Hahn die Diffusionspartner bei gleichem Druck in die etwa gleich großen Gefäße I und II eingefüllt wurden, worauf die Diffusion nach Einstellung einer zwischen -40 °C und +240 °C liegenden Versuchstemperatur durch Öffnen des Hahnes eingeleitet wurde. Nach Beendigung des Diffusionsvorganges durch Schließen des Hahnes konnte die β -Radioaktivität in den beiden Zellen I und II durch Einleiten von Proben in ein Zählrohr bestimmt und so die Konzentration an ¹⁴CO₂ ermittelt werden².

¹ K. SCHÄFER u. S. MASCHKE, Z. Elektrochem. 63, 111 [1959].

² Herrn Professor HAXEL und Herrn Dr. MÜNNICH sind wir für die Überlassung eines Zählrohres und eines automatischen Zählers zu Dank verpflichtet.



Dabei wurde selbstverständlich der radioaktive Kohlenstoff in nur geringer Konzentration in ein Gefäß beigegeben, weil diese Mengen bereits zur genauen Analyse genügen.

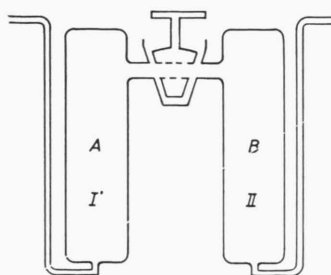


Abb. 1.
Diffusionszelle,
schematisch.

Nach dem Öffnen des Hahns ändert sich die Konzentrationsdifferenz $\Delta c(t)$ des radioaktiven Kohlenstoffs zwischen den Gefäßen als Funktion der Zeit gemäß dem Diffusionsgesetz wie

$$\Delta c(t) = \Delta c_0 \exp \left\{ \frac{2q}{lV} Dt \right\}, \quad (1)$$

wo Δc_0 die anfängliche Konzentrationsdifferenz ist, l die Länge des eigentlichen Diffusionsweges, q der Querschnitt des Diffusionsrohrs durch den Hahn, V das Volumen eines Diffusionsgefäßes, t die Diffusionszeit und D der gesuchte Diffusionskoeffizient. Die Größe $2q/(lV)$ faßt man zweckmäßig in eine Apparatekonstante zusammen, die man am besten durch Eichung mit einem Gaspaar von bekanntem Diffusionskoeffizient bestimmt, wodurch gleichzeitig der Effekt etwas unterschiedlicher Volumina der Gefäße I und II erfaßt wird³.

Protokoll und Auswertung einer Messung

Diffusion CO_2 – $^{14}\text{CO}_2$ bei 20°C . Diffusionsdruck 666 Torr. Diffusionsdauer $t=2$ Stdn. = 7200 sec. Die Anfangskonzentration des radioaktiven $^{14}\text{CO}_2$, der zunächst in Zelle I eingefüllt wurde, kann direkt durch die Teilchenausschlagszahl im Zählrohr gemessen werden, da ein Proportionalitätsfaktor bei der Auswertung gemäß Gl. (1) herausfällt. Definierte Proben aus Zelle I und II ergaben folgende Teilchenausschlagszahlen pro Minute:

Anfangskonzentration $^{14}\text{CO}_2$ in Zelle I	4299 Tl/Min.
Nulleffekt	28 Tl/Min.
wahre Anfangskonzentration in Zelle I	4271 Tl/Min.
Endkonzentration in Zelle I	3220 Tl/Min.
Nulleffekt	53 Tl/Min.
Wahre Endkonzentration in Zelle I	3167 Tl/Min.
Endkonzentration in Zelle II	1124 Tl/Min.
Nulleffekt	57 Tl/Min.
Wahre Endkonzentration in Zelle II	1067 Tl/Min.

³ Es ist dann in Gl. (1) an Stelle $2/V$ zu setzen $1/V_I + 1/V_{II}$. Siehe z. B. K. SCHÄFER u. H. MOESTA, Z. Elektrochem. **58**, 743 [1954].

Der Versuch ergab mithin

$$\Delta c_0 = 4271 \text{ Tl/Min.}$$

und $\Delta c(t) = 3167 - 1067 = 2100 \text{ Tl/Min.}$

Woraus nach Gl. (1) folgt, wenn wir gleichzeitig vom log nat auf den gewöhnlichen Logarithmus umrechnen:

$$D = \frac{2,303 l V}{2 q} \cdot \frac{1}{7200 \text{ sec}} \cdot \log \frac{4271}{2100} \quad (1a)$$

$$= \frac{K}{7200 \text{ sec}} \log \frac{4271}{2100}; \quad K = \frac{2,303 l V}{2 q}$$

Die Apparatekonstante K wurde durch eine Eichmessung – Diffusion von CO_2 in Luft – zu 2870 cm^2 ermittelt, so daß der Versuch $D = 0,123 \text{ cm}^2/\text{sec}$ ergibt. Die Reduktion dieses Diffusionskoeffizienten vom Versuchsdruck 666 Torr auf den Normaldruck 1 atm gemäß $Dp = \text{const}$ ergibt

$$D_{(1)} = 0,108 \text{ cm}^2/\text{sec.}$$

Temperaturbäder

Im Gebiet unter 0°C wurde mit Kohlendioxyd-Methanol-Bädern gearbeitet. Oberhalb Zimmertemperatur diente Silikonöl als Badflüssigkeit, die durch eine Heizspirale auf die gewünschte Temperatur gebracht wurde. Innerhalb des Bades wurde durch ein kleines Rührwerk der Temperaturengleich erreicht. Die Temperaturen waren bis herauf zu 240°C auf $\pm 0,5^\circ\text{C}$ konstant.

Meßfehler

Der wesentliche Fehler entstand bei der Ermittlung der ^{14}C -Aktivität im Zählrohr durch statistische Schwankungen; deshalb wurden diese Bestimmungen auf über 30 Min. ausgedehnt. Außerdem wurde peinlichst darauf geachtet, diese Messungen bei stets gleichem Druck und gleicher Temperatur im Zählrohr durchzuführen. Die Reproduzierbarkeit der Messungen der Selbstdiffusionskonstanten war bei tiefen Temperaturen bis auf 1% und bei Temperaturen oberhalb 180°C auf 2% gegeben. Der Absolutwert hängt dabei von der Richtigkeit des benutzten Eichwertes der zur Eichung verwandten CO_2 -Luft-Mischung ab, der mit $D_{12} = 0,142 \text{ cm}^2/\text{sec}$ bei 0°C und $p = 1 \text{ atm}$ angesetzt war.

Druckabhängigkeit

In früheren Untersuchungen war festgestellt worden, daß namentlich bei Molekeln mit Dipolmoment und tiefen Temperaturen in der Nähe des Siedepunktes – selbst bei Drucken unter einer Atmosphäre – noch eine starke Veränderlichkeit des nach der elementaren Gastheorie konstanten Produktes Dp mit dem Druck zu verzeichnen ist. Weil für Untersuchungen über zwischenmolekulare Kräfte in erster Linie die aus dem Grenzwert $(Dp)_{p \rightarrow 0}$ folgenden Diffusionswerte interessieren, wurde geprüft, ob in dem hier untersuchten

Druckbereich das Produkt Dp bei den Temperaturen unter Zimmertemperatur einen Gang mit dem Druck erkennen läßt. Dies war eindeutig nicht der Fall, insofern lediglich Schwankungen feststellbar waren, die innerhalb der Meßfehlergrenzen lagen.

Ergebnisse

Die direkt gemessenen Diffusionskoeffizienten $^{14}\text{CO}_2 - \text{CO}_2$ sind in Tab. 1 zusammengestellt. Wünscht man daraus die echten Selbstdiffusionskoeffizienten $^{12}\text{CO}_2 - ^{12}\text{CO}_2$ zu erhalten, so sind die Zahlwerte noch mit der Quadratwurzel des Verhältnisses der reduzierten Massen, d. h. mit

$$\sqrt{\frac{44 \cdot 46 \cdot 88}{90 \cdot 44 \cdot 44}} = 1,011$$

zu multiplizieren oder um 1,1% zu vergrößern.

Diskussion

Aus dem genauen Wert D_{12} des Diffusionskoeffizienten läßt sich über die Beziehung der elementaren kinetischen Gastheorie⁴

$$D_{12} = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{8RT(M_1 + M_2)}{M_1 M_2}} \cdot \frac{1}{(^1N_1 + ^1N_2) \sigma_T^2}, \quad (2)$$

in der 1N_1 und 1N_2 die Zahl der Molekeln der Teilchensorte „1“ und „2“ in der Volumeneinheit sind, sowie R , T und M_i die Bedeutung der Gaskonstanten, der absoluten Temperatur und der Molmassen der Teilchensorten haben, formal ein Wirkungsquerschnitt $\pi \sigma_T^2$ oder ein Durchmesser σ_T entnehmen, der sich i. allg. als temperaturabhängig erweist. Die in Tab. 1 angegebenen D_{12} -Werte ergeben die in Tab. 2 aufgeführten σ_T^2 -Werte als Funktion der Temperatur.

Die Temperaturabhängigkeit der Wirkungsquerschnitte rührt daher, daß das Molekülmodell der starrelastischen Kugeln mit einem geometrisch definierten Durchmesser keine durchweg brauchbare Näherung ist, daß vielmehr der Wirkungsquerschnitt durch ein Integral über die beim Stoß zweier Teil-

chen auftretende Winkelverteilung bestimmt ist, eine Verteilung, die von der Größe der zwischenmolekularen Kräfte und der Geschwindigkeit der Molekeln, d. h. der Temperatur, abhängt. Dabei ist die Form des Integrals über die Winkelverteilung noch von dem untersuchten Phänomen abhängig. Für die Diffusion hat man den Wirkungsquerschnitt gemäß

$$\pi \sigma_T^2 = 4 \pi \int I(\vartheta) \sin^2(\vartheta/2) \sin \vartheta d\vartheta \quad (3)$$

zu ermitteln, wo ϑ den Ablenkungswinkel und $I(\vartheta)$ die Streuintensität der beim Stoß um ϑ abgelenkten Teilchen bedeutet. Für starrelastische Kugeln besitzt $I(\vartheta)$ unabhängig von ϑ und der Teilchengeschwindigkeit den Wert $\sigma^2/4$, und Gl. (3) ergibt dann unabhängig von T den Wert $\sigma_T^2 = \sigma^2$ mit dem geometrischen Molekeldurchmesser σ .

Berücksichtigt man die zwischenmolekularen Kräfte, dann erhält man bei kugelsymmetrischem Kraftpotential für σ_T^2 eine Funktion, die lediglich vom Verhältnis (ϵ_{\min}/kT) abhängt, wo ϵ_{\min} die Tiefe des Kraftpotentials an der Stelle des Minimums ist (Abb. 2). Die rechnerische Ermittlung ge-

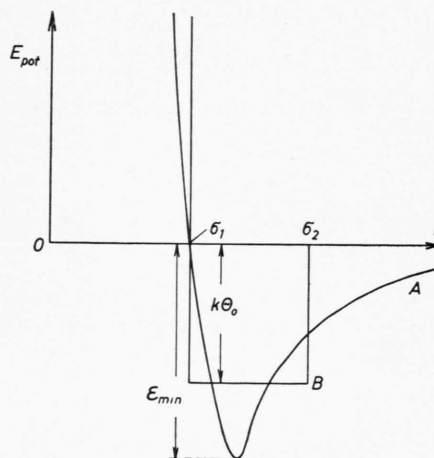


Abb. 2. Reale Potentialkurve (A) und vereinfachtes Kastenpotential (B) des richtungsunabhängigen Teils der zwischenmolekularen Kräfte. Für CO gilt annähernd $\sigma_1 = 3,72 \text{ \AA}$, $\sigma_2 = 6,85 \text{ \AA}$, $\theta_0 = 72^\circ \text{ K}$.

(°C)	-40	-20	1°	20	40	60	90	120	150	180	210	240
$D_{12} \text{ (cm}^2/\text{sec)}$	0,065 ₅	0,078 ₅	0,091 ₅	0,107 ₅	0,122 ₅	0,138	0,159 ₅	0,185 ₅	0,214	0,245	0,286	0,332
$D \text{ (cm}^2/\text{sec)}$	0,066 ₂	0,079 ₄	0,092 ₅	0,108 ₇	0,123 ₉	0,139 ₅	0,161 ₃	0,187 ₆	0,216 ₄	0,247 ₇	0,289 ₂	0,335 ₇

Tab. 1. Diffusionskoeffizienten D_{12} von $^{14}\text{CO}_2 - ^{12}\text{CO}_2$ und Selbstdiffusionskoeffizienten D von $^{12}\text{CO}_2 - ^{12}\text{CO}_2$ als Funktion der Temperatur, reduziert auf $p = 1 \text{ atm}$.

⁴ Betreffe der in Gl. (2) und Gl. (3) benötigten Relationen der kinetischen Gastheorie vgl. z. B. A. Eucken, Lehrbuch

der Chemischen Physik II, 1, Akademische Verlags-Gesellschaft, Leipzig 1942, S. 343 f. u. S. 353 ff.

staltet sich am einfachsten und ist auch meist hinreichend genau, wenn man das Kraftpotential durch ein Kastenpotential ersetzt (s. Abb. 2), das zwischen $r = \sigma_1$ und $r = \sigma_2$ einen konstanten Minimalwert $\epsilon_{\min} = -k\Theta$ besitzt, unterhalb $r = \sigma_1$ „unendlich“ hoch ist und oberhalb $r = \sigma_2$ verschwindet. Das Kraftpotential wird durch die drei Parameter σ_1 , σ_2 und Θ charakterisiert und man erhält bei der Auswertung von Gl. (3) σ_T^2/σ_2^2 als Funktion von Θ/T und des Parameters σ_2/σ_1 , den man noch geeignet wählen kann.

Es ist wünschenswert, die Parameter so zu wählen, daß auch andere von den zwischenmolekularen Kräften abhängige Erscheinungen – wenigstens mit brauchbarer Annäherung – gleichzeitig erfaßt werden. Zum Beispiel erhält man für den zweiten Virialkoeffizienten $B(T)$ über das Kastenpotential von Abb. 2 den einfachen Ausdruck

$$B(T) = \frac{2\pi}{3} N_L \sigma_2^3 \cdot \{1 - [1 - (\sigma_1/\sigma_2)^3] e^{\Theta/T}\}, \quad (4)$$

in dem N_L die LOSCHMIDTSche Zahl ist und die übrigen Größen die bereits gegebene Bedeutung haben. Gl. (4) ergibt richtige Werte in erster Linie, wenn das Kraftpotential kugelsymmetrisch ist; bei Molekeln von gestreckter Gestalt oder Molekeln mit Dipolmoment erhält man Abweichungen, die am besten durch eine Variation von Θ zu erfassen sind, wobei der Gang von Θ mit der Temperatur direkt mit der Größe des Dipolmoments in Zusammenhang gebracht werden kann. Bei länglich gebauten Molekeln läßt sich der Gang von Θ aus dem Abstand l der äußersten Kraftzentren der Molekel in ähnlicher Weise wie bei Dipolmolekeln ermitteln.

Bei der CO_2 -Molekel beträgt der Abstand zwischen den beiden O-Atomen 2,3 Å. Die CO-Gruppen der Molekel besitzen ein relativ hohes partielles elektrisches Dipolmoment, das zwar auf größere Entfernung nicht in Erscheinung tritt, weil die elektrischen Wirkungen der beiden partiellen Dipole sich dann aufheben, bei starker Annäherung wird aber die Wirkung des einen partiellen elektrischen Dipols überwiegen, was einen zusätzlichen Gang der Θ -Werte mit der Temperatur bedingt. Aus dem Kristallgitterabstand und der Sublimationswärme des CO_2 kann man die für eine Darstellung des zweiten

Virialkoeffizienten zu verwendenden Werte von σ_1 , σ_2 und Θ abschätzen, während der Gang von Θ mit der Temperatur dann durch l nahezu eindeutig bestimmt ist⁵. Man kann nun mit

$$\Theta(T) = 72^\circ (1 + 2 \cdot 125^\circ/T) \quad (4a)$$

und $\sigma_2/\sigma_1 = 1,84$ und $\sigma_2 = 6,85$ Å (also $\sigma_1 = 3,72$ Å) über Gl. (4) die Virialkoeffizienten im Temperaturgebiet vom Siedepunkt bis fast zum BOYLE-Punkt befriedigend darstellen (Tab. 3). Der Gang der Θ -Werte entspricht dabei einem $l = 3,3$ Å, ist also von plausibler Größe. Gl. (4) besitzt dann die Gestalt

$$B = 405 \{1 - 0,84 e^{\Theta(T)/T}\} (\text{cm}^3/\text{Mol}). \quad (4b)$$

Bei der BOYLE-Temperatur, die für CO_2 bei 500 °C liegt, ergibt Gl. (4b) einen Wert von ca. $-15 \text{ cm}^3/\text{Mol}$, so daß auch hier in Anbetracht eines Molvolumens von ca. 64 Litern, die verschwindende Abweichung vom idealen Gasgesetz durch das einfache Kastenmodell der zwischenmolekularen Kräfte befriedigend erfaßt wird.

Die Wirkungsquerschnitte lassen sich nicht durch eine derartig einfache Formel wie die Virialkoeffizienten beschreiben, da die Auswertung des Integrals (3) und die Mitteilung über die bei der Temperatur T auftretenden Teilchengeschwindigkeiten nur numerisch durchgeführt werden kann. Wir können das Ergebnis dieser numerischen Auswertung der Arbeit SCHÄFER und MOESTA³ entnehmen, in der freilich die Skala der reziproken Temperaturen für den dort behandelten Fall $\Theta = 78^\circ \text{K}$ und nicht Θ/T als unabhängige Variable angegeben war; jedoch bereitet die Umrechnung auf Θ/T keine Schwierigkeiten.

Man findet z. B. für 233 °K und den $\Theta(T)$ -Wert von Tab. 3 den Wert $\Theta(T)/T = 149/233 = 0,64$, welcher bei $\Theta = 78$ einer reziproken Temperatur $1/T = 0,0082$ entspricht. Aus der Zahlentabelle bei SCHÄFER-MOESTA interpoliert man für $\sigma_2/\sigma_1 = 1,84$ und für $1/T = 0,0082$ den Wert $\sigma_T^2/\sigma_2^2 = 0,524$, womit jetzt über $\sigma_2 = 6,85$ Å bzw. $\sigma_2^2 = 46,9 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ erhalten wird

$$\sigma_{T=233^\circ \text{K}}^2 = 46,9 \cdot 0,524 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 = 24,6 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2, \quad (5)$$

⁵ Betreffs der Ableitung der bei den Gln. (4) bis (4b) benötigten Beziehungen, siehe z. B. K. SCHÄFER, Statistische Theorie der Materie I. Vandenhoeck u. Ruprecht, Göttingen 1960, S. 216 f. und S. 251 f.

⁶ K. SCHÄFER, Z. physik. Chem. (B) 36, 85 [1937]. Man be-

achte, daß die dort angegebenen Messungen sich auf die Differenz des Virialkoeffizienten gegen den bei 0 °C beziehen. Der dort benutzte Bezugswert bei 0 °C ist jedoch durch $-157 \text{ cm}^3/\text{Mol}$ zu ersetzen, womit die in Tab. 3 gegebenen Zahlen folgen.

T (°K)	233,15	253,15	274,15	293,15	313,15	333,15	363,15	393,15	423,15	453,15	483,15	513,15
$D_{12} \frac{\text{cm}^2}{\text{sec}}$	0,065 ₅	0,078 ₅	0,091 ₅	0,107 ₅	0,122 ₅	0,138	0,159 ₅	0,185 ₅	0,214	0,245	0,286	0,332
$\sigma_T^2 \cdot 10^{16} \text{ cm}^2$	24,1	22,7	22,0	20,7	20,0	19,5	19,2	18,7	18,0	17,5	16,5	15,5

Tab. 2. Für die Diffusion maßgebende Stoßquerschnitte der CO₂-Molekel als Funktion der Temperatur.

T_0 (°)	$\Theta(T)$ (°K)	$e^{\Theta(T)/T}$	$-B$ (cm ³ /Mol)	$-B_{\text{exp}}$ (cm ³ /Mol) ⁶
203	160	2,40	340	345
210	258	2,11	311	315
233	149	1,89	236	226
250	144	1,78	198	190
273,15	138	1,65	158	157

Tab. 3. Virialkoeffizienten B von CO₂ nach Gln. (4 a) und (4 b).

was mit der Angabe von Tab. 2 für die genannte Temperatur hinreichend übereinstimmt.

Die restlichen σ_T^2 -Werte lassen sich dann näherungsweise mit einer einfachen SUTHERLAND-Formel⁷

$$\sigma_T^2 = \sigma_\infty^2 (1 + C/T) \quad (6)$$

erfassen, wo $\sigma_\infty = \sigma_1$ und C proportional $\Theta(T)$ gesetzt wird. Der Proportionalitätsfaktor ist dabei so zu wählen, daß sich bei $T = 233$ °K und $\Theta(233) = 149$ °K der Wert von Gl. (5) ergibt. Man findet den Proportionalitätsfaktor 1,23, womit Gl. (6) die Gestalt

$$\sigma_T^2 = 13,8 \left[1 + \frac{1,23 \Theta(T)}{T} \right] \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2 \quad (6a)$$

mit $\Theta(T)$ nach Gl. (4 a) erhält. Aus Gl. (6 a) gewinnt man die in Tab. 4 wiedergegebenen σ_T^2 -Werte.

Bedenkt man, daß die Zahlangaben von Tab. (4) aus den Virialkoeffizienten absolut bestimmt wurden, dann ist im Hinblick darauf, daß der bei 233 °K ermittelte Wert bereits um $0,5 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ zu groß ausgefallen ist, der Gang der σ_T^2 -Werte durch Gl. (6 a) wie ein Vergleich mit Tab. 2 zeigt, richtig wiedergegeben. Lediglich der letzte Wert und vielleicht auch der vorletzte Wert zeigt dann noch eine Abweichung, die größer ist, als sie der Reproduzierbarkeit der Diffusionsexperimente entspricht.

Bei der höchsten Temperatur begannen sich jedoch schon Schwierigkeiten mit der Abdichtung des Hahns zwischen den beiden Diffusionsgefäßen anzudeuten, weshalb die Experimente auch nicht über 240 °C ausgedehnt wurden, so daß möglicherweise bei den beiden letzten Temperaturen der tatsächliche Fehler merklich größer ist und die starke Abweichung gegen Gl. (6 a) darauf beruht. Zum andern ist zu beachten, daß das Kastenpotential natürlich nur eine Annäherung an die Wirklichkeit ist und daß die Größe der Virialkoeffizienten stärker durch die weiter außen liegenden Anziehungskräfte beeinflusst wird, während die für die Transportphänomene maßgebenden Wirkungsquerschnitte in erster Linie durch den Abstoßungsast des Kraftpotentials gegeben werden. Deshalb ist es verständlich, daß mit dem Kastenpotential eine in jeder Beziehung befriedigende Darstellung aller Phänomene nicht möglich ist. In jedem Fall kann die durch die Gln. (4 a), (4 b) und (6 a) gegebene theoretische Erfassung der verschiedenen von den zwischenmolekularen Kräften abhängenden Phänomene als ausreichend angesehen werden.

Es mag der Vollständigkeit wegen noch erwähnt werden, daß auch der Temperaturverlauf des Wärmeleitvermögens mit den oben angegebenen Wirkungsquerschnitten annähernd richtig erfaßt wird. Man

T °K	233	253	274	293	313	333	363	393	423	453	483	513
$10^{16} \cdot \sigma_T^2$ in cm ²	24,6	23,4	22,4	21,5	20,7	20,2	19,4	18,8	18,4	17,9	17,6	17,3

Tab. 4. Wirkungsquerschnitte von CO₂ nach Gl. (6 a).

⁷ Siehe z. B. EUCKEN⁴, S. 320.

hat dann bei der Reduktion auf das Wärmeleitvermögen für die translatorischen und rotatorischen Freiheitsgrade der Molwärme den Anteil zur Wärmeleitung λ mit

$$\lambda_{\text{trans+rot}} = \frac{1,90}{1,25 \cdot 3 \pi} \sqrt{\frac{8 R T}{\pi M} \frac{C_{\text{trans+rot}}}{N_L \cdot \sigma T^2}} \quad (7)$$

anzusetzen⁸, wo $C_{\text{trans+rot}}$ mit 4,96 cal/Mol einzusetzen ist, während der Schwingungsanteil wegen des schlechten Austauschs der Schwingungsquanten beim Stoß⁹ als Diffusion der Schwingungsquanten angesehen werden kann und mit

$$\lambda_{\text{Schw.}} = \frac{N_L}{D C_S^2 N} \quad (7a)$$

$$(\lambda = \lambda_{\text{trans+rot}} + \lambda_{\text{Schw}})$$

⁸ Vgl. EUCKEN⁴, insbes. S. 324 u. S. 346.

⁹ A. EUCKEN u. H. JAACKS, Z. physik. Chem. (B) **30**, 85 [1935].

in Rechnung geht (D = Selbstdiffusionskoeffizient und C_S = Schwingungsanteil der Molwärme). Das gesamte Wärmeleitvermögen wird dann durch die Summe von Gl. (2) und Gl. (7a) gegeben.

Man erhält so die Wärmeleitwerte von CO_2 : $3,74 \cdot 10^{-5}$ (0°C); $5,59 \cdot 10^{-5}$ (100°C) und $7,75 \cdot 10^{-5}$ (210°C) cal/grad cm, die mit den experimentellen Werten $3,56 \cdot 10^{-5}$; $5,52 \cdot 10^{-5}$ und $7,71 \cdot 10^{-5}$ cal/grad cm bei den gleichen Temperaturen im Einklang stehen¹⁰.

Der Bucher-Forschungsfonds, dem Fonds der Chemie und der Badischen Anilin & Sodafabrik, Ludwigs-hafen/Rh., sind wir für die Unterstützung der Arbeit mit Chemikalien und Hilfsmitteln, die zur Durchführung der Untersuchung erforderlich waren, dankbar.

¹⁰ H. GEIER u. K. SCHÄFER, Allgemeine Wärmetechnik **10**, 70 [1961].

Selbstdiffusion adsorbierter Moleküle in porösen Systemen

Von R. HAUL und M. MÜLLER

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
(Z. Naturforsch. **18 a**, 192—196 [1963]; eingegangen am 9. Dezember 1962)

Herrn Professor Dr. KLAUS CLUSIUS zum 60. Geburtstag gewidmet

Als Modell-System wird ein poröses SiO_2 -Adsorbens (Preßling aus Aerosil) verwendet, in dem CO_2 adsorbiert wird. In einer Versuchsreihe A wird aus Messungen von Adsorptionsgeschwindigkeiten ein Diffusionskoeffizient D ermittelt, der den Stofftransport unter dem Einfluß eines Druckgradienten beschreibt. In einer Serie B wird das Adsorbens von vornherein bei demselben Gleichgewichtsdruck mit CO_2 belegt und dann die Gasphase mit $^{13}\text{CO}_2$ indiziert. Aus den Austauschgeschwindigkeiten ergibt sich ein Selbstdiffusionskoeffizient D^* . Unter Verwendung der Adsorptionsisotherme kann gezeigt werden, daß in dem untersuchten Bereich der Oberflächenbelegung $\Theta=0,5$ bis 0,85 die thermodynamisch zu erwartende Beziehung zwischen D und D^* erfüllt ist.

Der Stofftransport adsorbierbarer Gase in porösen Festkörpern kann als Diffusionsvorgang behandelt werden, wenn die freie Weglänge der Moleküle im Vergleich zum Durchmesser der Poren hinreichend groß ist. Unter diesen Umständen kann die viskose (POISEUILLE) Strömung unberücksichtigt bleiben und man hat es nur mit molekularer (KNUDSEN) und gegebenenfalls Oberflächendiffusion zu tun. Der Gesamttransport kann dann durch einen effektiven Diffusionskoeffizienten beschrieben werden, dessen Ermittlung mit Hilfe einer Reihe von stationären und nichtstationären Methoden möglich ist¹. Bei derartigen Messungen ist stets die Anwen-

dung einer Druckdifferenz erforderlich, was insofern prinzipielle Schwierigkeiten mit sich bringt, als der Diffusionskoeffizient der adsorbierten Moleküle stark von dem Bedeckungsgrad der Oberfläche abhängt. Zwar ist es durch geeignete empfindliche Meßvorrichtungen möglich, den Konzentrationsgradienten relativ klein zu halten², aber erst die Anwendung von Isotopen gestattet es, den Diffusionsvorgang bei jeweils konstanter Oberflächenbelegung zu untersuchen³.

Der Zusammenhang zwischen der unter dem Einfluß eines Gradienten des chemischen Potentials erfolgenden Diffusion (D) und der mit Hilfe isotoper

¹ Vgl. P. C. CARMAN, Flow of Gases through Porous Media, Butterworth Scientific Publications, London 1956.

² R. HAUL, H. MOESTA u. B. BODDENBERG, Z. Elektrochem. **66**, 754 [1962].

³ R. HAUL u. D. JUST, Untersuchung der Selbstdiffusion von adsorbiertem Äthylen in porösen Preßlingen aus Zinkoxyd durch Austausch mit deuteriertem Äthylen in der Gasphase; vorgetragen auf der Bunsentagung, Bonn 1960. Angew. Chem. **72**, 630 [1960].