

Selbstdiffusion in flüssigem Ammoniak

Von R. HAUL und TH. DORFMÜLLER *

Institut für Physikalische Chemie der Universität Bonn
und Arbeitsgruppe für Physikalische Chemie der Kernforschungsanlage Jülich

(Z. Naturforschg. **19 a**, 100—106 [1964]; eingegangen am 16. Oktober 1963)

Herrn Prof. Dr. W. GROTH zum 60. Geburtstag gewidmet

Mit Hilfe der Kapillarmethode und Markierung durch Deuterium und Stickstoff-15 wurde die Selbstdiffusion in flüssigem Ammoniak zwischen +30 und -60 °C gemessen:

$$D(\text{Deut}) = (3,55 \pm 0,11) \cdot 10^{-5} \exp - \left(\frac{1870 \pm 75}{R T} \right).$$

Die Ergebnisse werden in Analogie zum Wasser erörtert und die Isotopieeffekte der isobaren Moleküle $^{15}\text{NH}_3$ und $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ diskutiert.

Bei Untersuchungen über den durch Kaliumamid katalysierten Deuteriumaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak hatte sich herausgestellt, daß Transportvorgänge für die Austauschgeschwindigkeit maßgebend sind¹. In diesem Zusammenhang wurde daher neben der Diffusion von Wasserstoff in flüssigem Ammoniak, über die an anderer Stelle berichtet wird, auch die Selbstdiffusion untersucht. Hierzu wurde die Kapillarmethode benutzt, wobei Deuterium und Stickstoff-15 zur Markierung dienen. Während der Ausführung der vorliegenden Untersuchung wurden Spinecho-Messungen in einem Temperaturbereich von -34 °C bis -74 °C von DOUGLASS und McCALL² veröffentlicht, die im folgenden mit berücksichtigt werden. Die Tracer-Versuche wurden auch bei höheren Temperaturen bis +30 °C ausgeführt. Messungen mit markiertem Ammoniak sind auch im Zusammenhang mit Isotopie-Effekten interessant, die ihrerseits Aufschlüsse über den Mechanismus der Diffusion in Flüssigkeiten geben können.

Experimentelles

Bei der Kapillarmethode³ befindet sich eine Meßkapillare mit der isotopen-markierten Substanz in einem relativ großen, gut durchmischten Volumen der gleichen, nur durch ihren Isotopengehalt unter-

schiedenen Flüssigkeit. Im Verlauf der Diffusion tritt eine Änderung der Isotopenkonzentration in der Kapillare ein, während diese in der umgebenden Flüssigkeit praktisch unverändert bleibt. Aus dem mittleren Isotopengehalt der Flüssigkeit in der Kapillare am Beginn und Ende eines Versuches kann der Diffusionskoeffizient ermittelt werden.

Für Versuche mit flüssigem Ammoniak wurde eine druckfeste und hochvakuumdichte Metallappara-

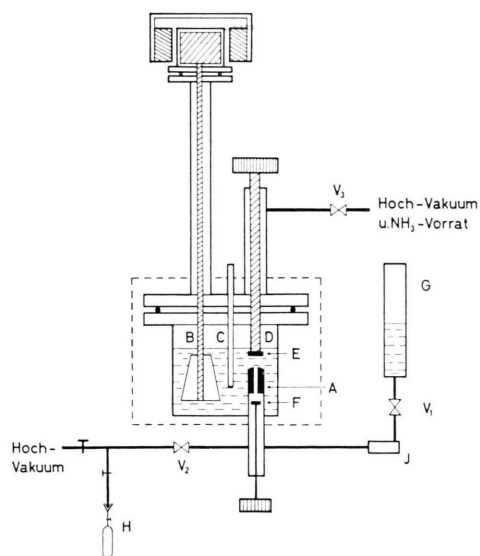


Abb. 1. Schematische Darstellung der Diffusionsmeßzelle.

* Teil der Dissertation von TH. DORFMÜLLER, Bonn 1964; vorgetragen auf der Bunsentagung Mainz 1963.

¹ Vgl. J. BIGEISEN, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1957, North Holland Publ. Comp. 1958. — R. HAUL, H. IHLE u. H. SCHIERHOLZ, Chem. Ing. Techn. **33**, 713 [1961]. — P. I. BOURKE, Trans. Inst. Chem. Engrs. (Lond.) **39**, 280 [1961]. — K. BAR-ELI u. F. S. KLEIN, J. Chem. Soc., Lond. **1962**, 1378.

² D. W. McCALL, D. C. DOUGLASS u. E. W. ANDERSON, Phys. Fluids **4**, 1317 [1961].

³ T. S. ANDERSON u. K. SADDINGTON, J. Chem. Soc., Lond. **1949**, 381. — T. H. WANG, J. Amer. Chem. Soc. **73**, 510 [1951].



tur verwendet, die auch Messungen oberhalb des normalen Siedepunkts gestattete. Die Diffusions-Meßzelle ist schematisch in Abb. 1 dargestellt. Einzelheiten der Konstruktion werden in einem Bericht der Kernforschungsanlage Jülich beschrieben.

Beim Aufstellen der Meßzelle, dem Antrieb des magnetisch angekoppelten Rührers B und der Verbindung zum Thermostaten wurde auf die Vermeidung der Übertragung von Erschütterungen und Schwingungen sorgfältig geachtet.

Zunächst wird die Meßzelle aus Edelstahl (600 cm^3) über die Ventile V_2 und V_3 bei 250°C und 10^{-5} Torr längere Zeit ausgepumpt. Anschließend wird das obere abgerundete Ende der Kapillare A (Bohrung 1 mm weit, 40 mm lang) mit einer polierten Kupferdichtung E verschlossen und etwa 300 g NH_3 von natürlichem Isotopengehalt eindestilliert. Die Meßzelle ist allseitig mit einem aufgelöteten und nach außen thermisch isolierten Kupferrohr versehen, durch das die Thermostaten-Flüssigkeit umgepumpt wird. Die Temperatur wird mit einem in dem Tauchrohr C befindlichen Platin-Widerstands-Thermometer gemessen und oberhalb 0°C auf $\pm 0,1$ bei tieferen Temperaturen bis -70°C auf mindestens $\pm 0,2^\circ\text{C}$ konstant gehalten. Nachdem das System auf die Versuchstemperatur gebracht ist, wird der Vorratsbehälter G mit markiertem flüssigem Ammoniak bei geschlossenem Ventil V_2 mit Hilfe des Gelenkes J nach oben gedreht, wie dies in Abb. 1 veranschaulicht ist. Durch Öffnen des Ventils V_1 fließt das markierte Ammoniak in das untere Ventilgehäuse und die Kapillare. Dabei wird dafür gesorgt, daß die Flüssigkeit in der Kapillare unter einem höheren Druck steht als das Ammoniak in dem umgebenden Flüssigkeitsvolumen, damit beim Öffnen des Plattenventils E unter keinen Umständen leichtes Ammoniak in die Kapillare eindringt. Nachdem sich die Temperatur wieder stabilisiert hat, wird das untere Plattenventil F, das mit einer Teflondichtung versehen ist, verschlossen und das im Ventilgehäuse und in den Zuleitungen befindliche Ammoniak durch Herunterdrehen des Vorratsbehälters G und dessen Kühlung mit flüssiger Luft zurückkondensiert.

Zur Einleitung des Diffusionsvorganges wird das obere Plattenventil E geöffnet. Da die Füllung und Entleerung der Meßkapillare durch die gleichen Zuleitungen erfolgt, muß besonders auf die Vermeidung von Memory-Effekten bei der Probennahme für die Isotopenanalyse geachtet werden. Hierzu wird während des Versuchs das untere Kapillargehäuse mit Ammoniak von einem Isotopengehalt gespült, der etwa dem bei Versuchsende in der Kapillare zu erwartenden entspricht. Anschließend wird dieser Teil der Zuleitung und das Probegefäß laufend evakuiert. Nach Versuchszeiten von 5 bis 30 Stunden wird die Kapillare oben verschlossen und deren Inhalt vollständig in das Probegefäß H einkondensiert.

Zur Ausführung des nächsten Versuchs wird die Meßzelle auf Zimmertemperatur gebracht, die Teflon-

dichtung des unteren Plattenventils ausgewechselt und die Kapillare wie beschrieben erneut mit markiertem Ammoniak gefüllt.

Das verwendete reine Ammoniak wurde durch mehrfaches Destillieren im Hochvakuum über Kalium nachgereinigt. Deuteriertes Ammoniak wurde aus Magnesiumnitrid mit etwa 99,5% D_2O unter sauberen Hochvakuumbedingungen hergestellt. NH_3 mit einem Gehalt von 95% Stickstoff-15 wurde von der Firma Isomet Corp., Palisades Park, New Jersey, bezogen. Die Verdünnung auf die erwünschten Isotopenkonzentrationen erfolgte durch Eindestillieren von natürlichem Ammoniak. Das sowohl mit Deuterium als auch mit Stickstoff-15 markierte Ammoniak enthielt etwa 0,5 Atom-Proz. D und 1,25 Atom-Proz. ^{15}N .

Zur massenspektrometrischen Analyse der Ammoniakprobe wurde diese an einem glühenden Wolframdraht vollständig zersetzt, wobei der Wasserstoff durch ein Palladiumröhrchen laufend abgepumpt wurde. Die Deuteriumanalyse wurde an einem Spezial H/D-Massenspektrometer der Firma Compagnie Française Thomson-Houston mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1\%$ ausgeführt. Die Stickstoff-15 Analysen erfolgten mit einem Massenspektrometer Typ CH_4 der Firma Atlas-Werke Bremen mit $\pm 1\%$ Genauigkeit.

Auswertung

Unter Berücksichtigung der vorliegenden Anfangs- und Randbedingungen kann folgende Lösung der Diffusionsgleichung verwendet werden ⁴:

$$\frac{\bar{c}_i - c_a}{c_i - c_a} = \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[- \left(\frac{(2n+1)\pi}{2l} \right)^2 D t \right]. \quad (1)$$

Hierin bedeutet c_i die Isotopenkonzentration der Flüssigkeit in der Kapillare am Versuchsbeginn, \bar{c}_i die mittlere Isotopenkonzentration in der Kapillare am Ende der Versuchszeit t und c_a die als konstant angesehene Isotopenkonzentration in der umgebenden Flüssigkeit. Zur Auswertung von Versuchen mit Kapillaren verschiedener Länge l führt man zweckmäßig die Größe

$$\tau = \pi^2 t / (4 l^2) \quad (2)$$

ein.

Bei hinreichend langen Meßzeiten kann der Beitrag höherer Glieder in Gl. (1) vernachlässigt werden, beispielsweise ist dieser für $D\tau > 0,44$ kleiner als 1%. Unter diesen Umständen ergibt sich:

$$\ln \frac{\bar{c}_i - c_a}{c_i - c_a} = -D\tau + \ln \frac{8}{\pi^2}. \quad (3)$$

⁴ Vgl. z. B. W. Jost, Diffusion, Academic Press Inc. Publ., New York 1952, S. 35.

Trägt man daher den Logarithmus der relativen Abnahme der mittleren Isotopenkonzentration in der Kapillare gegen die der Versuchszeit proportionale Größe τ auf, so sollte die Meßkurve in eine Gerade übergehen, aus deren Neigung der Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann.

Versuchsergebnisse

Die Fehlerquellen der Kapillarmethode sind wiederholt diskutiert worden⁵⁻⁸. Dabei können eine Reihe von Faktoren eine zusätzliche Durchmischung und somit zu hohe Diffusionskoeffizienten bewirken. Solche Fehlerquellen wurden durch die Konstruktion und Aufstellung der Meßzelle sowie durch die Art der Versuchsdurchführung nach Möglichkeit vermieden. Durch Vorversuche wurde der Einfluß der Rührgeschwindigkeit geprüft und diese in einem Bereich gewählt, in welchem das Meßergebnis von der Rührung innerhalb der Fehlergrenze unabhängig ist.

Der zeitliche Verlauf der Diffusion ist in Abb. 2 veranschaulicht, in der entsprechend Gleichung (3) $\ln[(c_i - c_a)/(c_i - c_a)]$ gegen τ aufgetragen ist. Hierbei wurde jeder Meßpunkt durch einen getrennten

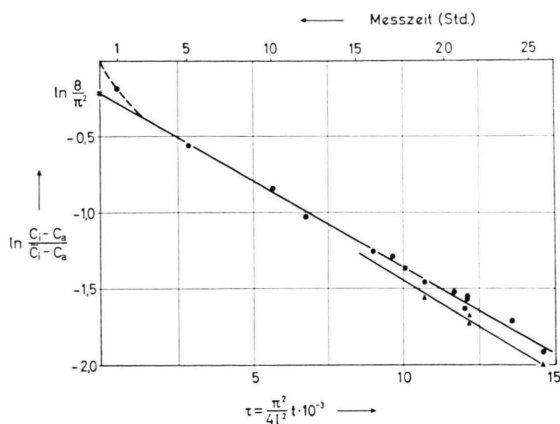


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf der Diffusion in flüssigem NH_3 entsprechend Gl. (3). Markierung mit Deuterium ●, mit Stickstoff-15 ▲.

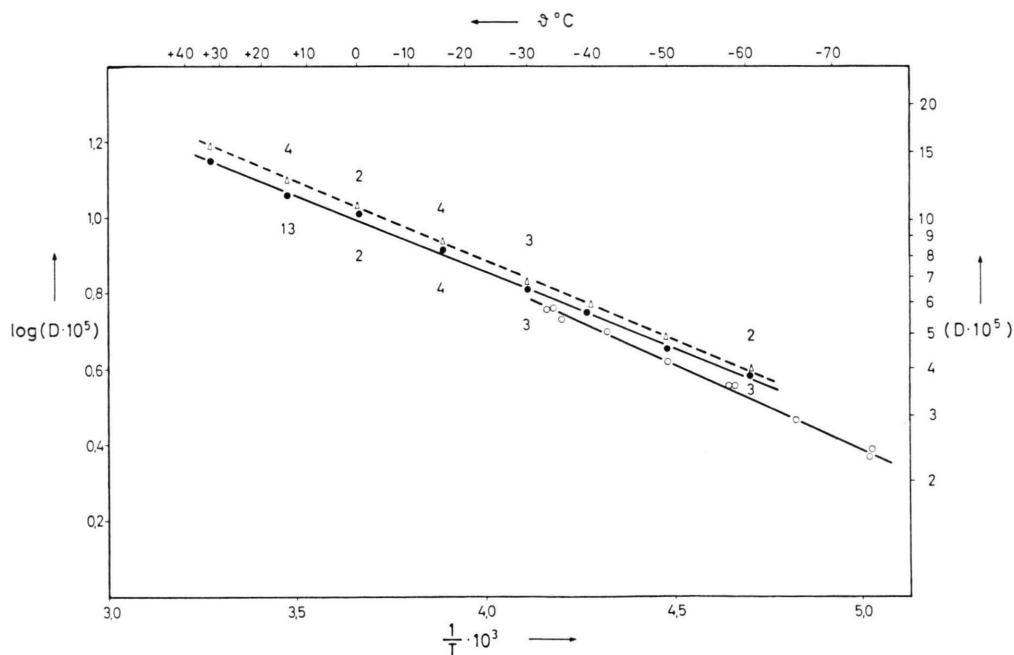


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten im flüssigen NH_3 . Markierung mit Deuterium ●, mit Stickstoff-15 ▲, Spinecho-Messungen ○.

⁵ W. BAMBYNEK u. V. FREISE, Z. Phys. Chem., N. F. **7**, 317 [1956].

⁶ W. LANGE, W. PIPPEL u. G. ZEPPENFELD, Z. Phys. Chem. **221**, 264 [1962].

⁷ R. MILLS, J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6116 [1955].

⁸ E. BERNE u. T. BERGGREN, Acta Chem. Scand. **14**, 428 [1960].

Versuch gewonnen, wobei in einer Reihe von Fällen bei dem gleichen Experiment Diffusionskoeffizienten sowohl auf Grund der Deuterium- als auch der Stickstoff-15-Markierung ermittelt wurden. Man erkennt, daß oberhalb einer Versuchszeit von etwa 3 Stunden die Meßwerte wie gefordert auf Geraden liegen, die durch den Ordinatenabschnitt $\ln(8/\pi^2)$ verlaufen. Dies ist ein Hinweis dafür, daß der Diffusionsvorgang nicht durch zusätzliche Durchmischung am Versuchsbeginn beeinflusst wird. Mit Hilfe der Methode der kleinsten Fehlerquadrate wurden durch die Meßpunkte für beide Isotopenmarkierungen die beste Gerade gelegt, aus deren Neigung sich für $14,9^\circ\text{C}$ folgender Diffusionskoeffizient ergibt:

$$D_D = (11,60 \pm 0,1) \cdot 10^{-5}.$$

Die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten ist in Abb. 3 veranschaulicht. Die Fehler der einzelnen Meßwerte betragen bei Indizierung mit Deuterium $\pm 3\%$. Die einzelnen Punkte sind Mittelwerte aus mehreren Versuchen, deren Anzahl die beigefügten Zahlen angeben. Neben den Tracer-Diffusionskoeffizienten sind auch die Spinecho-Messungen von DOUGLASS und MCCALL² angegeben, die systematisch etwas unterhalb der Tracer-Meßwerte liegen.

$$D_{\text{Spinecho}} = 4,44 \cdot 10^{-3} \exp - (2060/RT),$$

$$D_{\text{Deut}} = (3,55 \pm 0,11) \cdot 10^{-3} \exp - \left(\frac{1870 \pm 75}{RT} \right).$$

Um eindeutig entscheiden zu können, ob die Aktivierungsenergie für Versuche mit Stickstoff-15-Markierung anders ist als für solche mit Deuterium, sind weitere genauere Messungen im Gange.

Diskussion

Im Hinblick auf die Analogie zwischen den polaren Molekülen NH_3 und H_2O ist es aufschlußreich, die Transporteigenschaften in beiden Flüssigkeiten zu vergleichen. Die Selbstdiffusion im Wasser ist wiederholt sowohl mit Tracer-Methoden als auch mit Hilfe des Spinechoverfahrens untersucht worden. Die Ergebnisse verschiedener Autoren sind in Abb. 4 in einem $\log D$ gegen $1/T$ -Diagramm zusammengestellt.

Bereits WANG⁹ hatte darauf hingewiesen, daß die größenordnungsmäßige Übereinstimmung der Diffusionskoeffizienten bei Markierung mit verschiedenen Isotopen ein Zeichen dafür ist, daß beim Was-

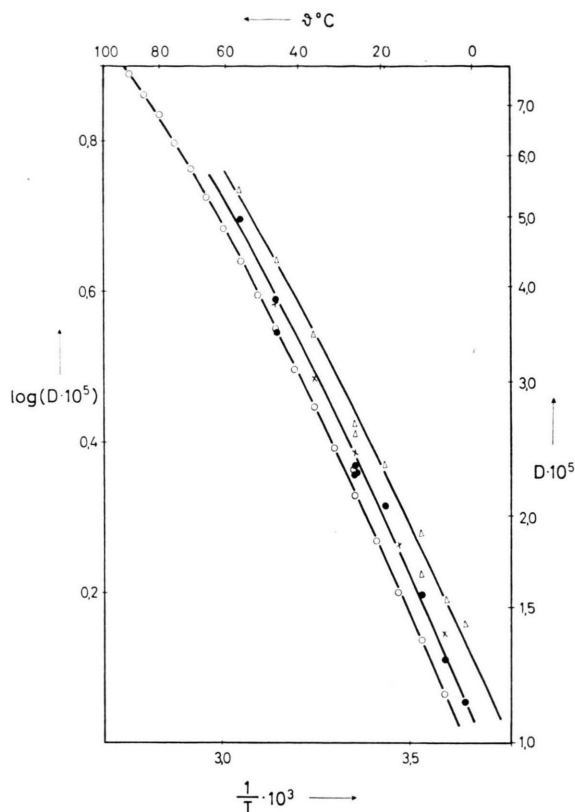


Abb. 4. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten im Wasser. Markierung mit Deuterium⁹⁻¹¹ ●, Tritium^{9, 11, 12} ○, Sauerstoff-18⁹ ×, Spinecho-Messungen^{13, 14} ○.

ser die Molekel als Ganzes am Stofftransport beteiligt ist und kein spezieller schneller Transportmechanismus für den Wasserstoff vorliegt. Abb. 3 zeigt, daß diese Schlußfolgerung auch für flüssiges Ammoniak zutrifft. Allerdings sind in beiden Fällen feinere Unterschiede vorhanden. Beim Wasser diffundiert die mit Sauerstoff-18 markierte Molekel rascher als die Deuterium oder Tritium enthaltende Verbindung, wobei letztere sich praktisch gleich verhalten. Entsprechend ist, nach den bisherigen Versuchen, der Diffusionskoeffizient des mit ^{15}N markierten Ammoniaks größer als derjenige der deuterier-

⁹ T. H. WANG, C. V. ROBINSON u. I. S. EDELMANN, J. Amer. Chem. Soc. **75**, 466 [1953].

¹⁰ L. G. LONGSWORTH, J. Phys. Chem. **58**, 770 [1954].

¹¹ L. DEVELL, Acta Chem. Scand. **16**, 2177 [1962].

¹² R. B. CUDDEBACK, R. C. KOELLER u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. **21**, 589 [1953].

¹³ J. H. SIMPSON u. H. Y. CARR, Phys. Rev. **111**, 1201 [1958].

¹⁴ D. C. DOUGLASS u. D. W. MCCALL, J. Chem. Phys. **31**, 569 [1959].

ten Verbindung. Auf diese Isotopieeffekte wird weiter unten noch eingegangen.

Die Analogie zwischen dem Stofftransport bei der Diffusion und dem Impulstransport bei der Viskosität kommt bekanntlich in der STOKES-EINSTEIN-SUTHERLAND-Beziehung¹⁵ zum Ausdruck:

$$f = \frac{T}{D \eta} \cdot \frac{k}{6 \pi r} = \frac{1+2/\beta}{1+3/\beta} \cdot \frac{r}{r}$$

Hierin bedeuten D den Diffusionskoeffizienten, η die Viskosität, r den Radius des Teilchens und β einen Gleitungskoeffizienten. Für große kugelige Teilchen, die sich in einer niedermolekularen Flüssigkeit bewegen, ist nach SUTHERLAND $\beta = \infty$ und damit der sogenannte Mikroreibungsfaktor $f = 1$. In dem anderen Grenzfall $\beta = 0$, der für die Selbstdiffusion in einer Flüssigkeit angenommen wird, ergibt sich $f = 2/3$.

Für die Berechnung von Mikroreibungsfaktoren (Tab. 1) wurden die Viskositätswerte für NH_3 bei dem jeweiligen Sättigungsdruck durch Mittelung aus Literaturdaten¹⁶ und für H_2O aus dem Tabellenwerk von LANDOLT-BÖRNSTEIN¹⁷ entnommen. Die Werte für die Diffusionskoeffizienten stammen aus Tracer-Versuchen mit Deuterium. Zur Abschätzung von Molekülradien können eine Reihe von physikalischen Eigenschaften herangezogen werden; in der Tabelle wurden lediglich die Werte aus den Molvolumina¹⁸ sowie den Gasviskositäten¹⁹ zugrunde gelegt.

Die mit Hilfe des Molvolumens berechneten Mikroreibungsfaktoren (Spalte 6) stimmen etwa mit dem Wert $f = 0,56$ überein, der sich für den Fall der Selbstdiffusion auf Grund einer Beziehung ergibt,

die WIRTZ, GIERER und SPERNOL²⁰ empirisch für eine größere Anzahl von Flüssigkeitspaaren gewonnen hatten. Für Zinntetramethyl als Modellsubstanz einer Flüssigkeit mit kugelligen Molekülen war dies bereits bei Selbstdiffusionsmessungen von BAMBYNEK und FREISE⁵ gefunden worden; ein ähnlicher Wert ist auch für die hier betrachteten polaren Moleküle NH_3 und H_2O gültig. Auch bei Verwendung der aus Gasviskositäten ermittelten Molekülradien ergeben sich f -Werte, die verhältnismäßig wenig mit der Temperatur variieren; d. h. der Ausdruck $T/D \eta$ ist annähernd temperaturunabhängig. Die f -Werte (Spalte 8) liegen etwa in der Größe von $2/3$, wie sie nach der STOKES-EINSTEIN-SUTHERLAND-Beziehung zu erwarten ist.

Für das Modell einer kubisch-flächenzentrierten Anordnung der Moleküle hat McLAUGHLIN¹⁵ unter Verwendung der molekularen Wechselwirkungsparameter aus Gasviskositäten für eine Anzahl unpolarer Flüssigkeiten Selbstdiffusionskoeffizienten berechnet. Diese stimmen innerhalb von 10% mit den experimentellen Daten überein. Entsprechende Rechnungen für NH_3 und H_2O führen dagegen zu Werten, die etwa um den Faktor 5 zu hoch liegen. Sie zeigen, daß die Theorie zur Behandlung der Selbstdiffusion in polaren Flüssigkeiten, für die nunmehr eine Reihe von Messungen vorliegen, eine Erweiterung erfordert. Dabei erhebt sich im Hinblick auf neuere Ergebnisse der Neutronenbeugungsuntersuchungen allerdings die Frage, ob die Vorstellung der Lochbildung in der Flüssigkeit und des Sprunges einzelner Molekeln insbesondere bei polaren Substanzen zutrifft.

Substanz	Temp. °C	$D \cdot 10^5$ cm ² /sec	$\eta \cdot 10^3$ Poise	aus Molvolumen		aus Gasviskositäten	
				r [Å]	f	r [Å]	f
NH_3	-70	3,25	4,75	2,10	0,46	1,72	0,56
	-15	8,41	2,01	2,17	0,52	1,72	0,65
	+15	12,22	1,48	2,22	0,53	1,72	0,68
H_2O	+20	2,09	10,02	1,93	0,53	1,41	0,73
	+40	3,43	6,53	1,93	0,53	1,41	0,73
	+60	5,31	4,66	1,94	0,54	1,41	0,70

Tab. 1. Mikroreibungsfaktor.

¹⁵ E. McLAUGHLIN, Trans. Faraday Soc. **55**, 29 [1959].

¹⁶ C. T. PLANK u. H. HUNT, J. Amer. Chem. Soc. **61**, 3590 [1939]. — F. F. FITZGERALD, J. Phys. Chem. **16**, 621 [1912]. — G. PINEVICH, Kholodil'n Tekhn. **20**, 30 [1948]. — FREDENHAGEN (1930), MONOSSON u. PLESKOV (1931) aus Handbook of Physics and Chemistry. — K. KRYNIKI u. I. W. HENNEL, Inst. Nucl. Cracow. Rept. No. 258 (1963).

¹⁷ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Tabellen Bd. IV, 1. Tl. (1955), S. 613.

¹⁸ J. KUPRIANOFF, Z. Ges. Kälteind. **37**, 1 [1930].

¹⁹ J. O. HIRSHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, New York 1954, S. 599.

²⁰ A. SPERNOL u. K. WIRTZ, Z. Naturforschg. **8 a**, 522 [1953]. — A. GIERER u. K. WIRTZ, Z. Naturforschg. **8 a**, 532 [1953].

Aus der Temperaturabhängigkeit der Diffusion und Viskosität ergeben sich Aktivierungsenergien, deren Übereinstimmung als ein Hinweis dafür aufgefaßt wird, daß es sich in beiden Fällen um den gleichen molekularen Mechanismus handelt. Berücksichtigt man, daß $D \sim T/\eta$ ist, so sollten die experimentellen Aktivierungsenergien⁹

$$E = -R \left(\frac{\partial \ln D}{\partial (1/T)} \right)_p = -R \left(\frac{\partial \ln T/\eta}{\partial (1/T)} \right)_p$$

einander gleich sein. Aus Tab. 2, Spalte 2 und 3, ist ersichtlich, daß dies für NH_3 und H_2O gut erfüllt ist.

Substanz	Aktivierungsenergien kcal/Mol				$\frac{E_v}{E_D}$	$\frac{E_v}{E_\eta}$
	E_D	$E_{T/\eta}$	E_η	E_v		
NH_3	1,9—2,1 *	1,9	1,5	5,1	2,7	3,3
H_2O	4,4—4,8 *	4,4	3,4	9,6	2,1	2,8

Tab. 2. Vergleich von Aktivierungsenergien. * Bereich der Werte aus Tracer- und Spinecho-Messungen.

Der Zusammenhang der Aktivierungsenergie für Diffusion und Viskosität mit der Verdampfungsenergie E_v ist in der EYRINGSchen Theorie²¹ erörtert worden. Für das Verhältnis $E_{\text{verd.}}/E_{\text{Diff.}}$ findet man häufig Werte von etwa 3. Beim Ammoniak und Wasser ist dieses Verhältnis etwas kleiner (Tab. 2, Spalte 6), was auch bei anderen polaren Flüssigkeiten, z. B. Alkoholen, der Fall ist²². Der Befund, daß die Aktivierungsenergie stets nur ein gewisser Bruchteil der Verdampfungsenergie ist, wurde von EYRING so gedeutet, daß das zum Platzwechsel erforderliche Aktivierungsvolumen nicht immer die volle Größe eines Moleküls besitzen muß oder daß im aktivierten Zustand nicht alle Bindungen vollständig gelöst werden müssen. Diffusionsmessungen bei konstantem oder relativ wenig unterschiedlichem Druck, wie sie auch hier durchgeführt wurden, liefern eine scheinbare Aktivierungsenergie, die aus zwei Anteilen besteht: der Energie zur Erzeugung des Aktivierungsvolumens und der Energie zur Überwindung der Potentialschwelle bei dem eigentlichen Transportvorgang. Aufschlüsse hierüber können aus Untersuchungen der Druckabhängigkeit der Diffusion²³ gewon-

nen werden, die eine Voraussetzung für eine weitere Diskussion des Transportmechanismus im flüssigen Ammoniak sind.

Da die Transporteigenschaften von der Masse der Moleküle abhängen, sind auch für die Diffusion in Flüssigkeiten Isotopie-Effekte zu erwarten. Bei den hier betrachteten Molekelarten $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ und $^{15}\text{NH}_3$ liegen jedoch insofern besondere Verhältnisse vor, als beide Isotopen Moleküle gleiche Masse besitzen. Wie aus Abb. 2 und 3 hervorgeht, deuten die bisherigen Versuche darauf hin, daß der Diffusionskoeffizient für $^{15}\text{NH}_3$ größer als für $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ ist. Die Spinechomessungen ergeben sowohl beim Ammoniak ($^{14}\text{NH}_3$) als auch beim Wasser (H_2^{16}O) etwas kleinere Diffusionskoeffizienten als für die durch die schweren Isotope markierten Moleküle $^{15}\text{NH}_3$ bzw. H_2^{18}O , während man ein umgekehrtes Verhalten erwarten würde. Es bleibt zunächst noch offen, ob diese Abweichungen in den Meßmethoden begründet sind.

Eine Diskussion des Isotopieeffektes für die isobaren Moleküle ist auf Grund der EYRINGSchen Theorie nicht möglich, sofern beim Übergang in den aktivierten Zustand lediglich der Verlust eines Translationsfreiheitsgrades berücksichtigt wird. Ein Unterschied der betrachteten Molekelarten besteht jedoch hinsichtlich der Symmetriezahl und der Trägheitsmomente. Ein analoger Fall liegt beim Wasser vor (Abb. 4), bei dem WANG⁹ gefunden hatte, daß der Diffusionskoeffizient für H_2^{18}O größer ist als für HT^{16}O . Der Autor vermutete, daß dieser Unterschied auf eine Differenz in den Aktivierungsenergien zurückzuführen ist, für die auch beim Ammoniak Anhaltspunkte gefunden wurden.

Infolge der Hemmungen bei der Rotation treten sowohl beim Wasser als auch beim Ammoniak zwischenmolekulare Torsionsschwingungen auf, deren Frequenz von der Größe des Trägheitsmomentes abhängt. Das Produkt der Hauptträgheitsmomente beträgt beim $^{15}\text{NH}_3$ 12,929, beim $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ dagegen $27,335 \cdot 10^{-40} \text{ gcm}^2$. Dementsprechend ist die Frequenz und damit die Nullpunktsenergie der Torsionsschwingungen für $^{14}\text{NH}_2\text{D}$ kleiner als für $^{15}\text{NH}_3$. Der kleineren Nullpunktsenergie für das deuterierte Molekül entspricht dann eine größere

²¹ S. GLASSSTONE, K. LAIDLER u. H. EYRING, Theory of Rate Processes, McGraw-Hill Book Co., New York 1941. — R. EVEILL u. H. EYRING, J. Chem. Phys. 5, 726 [1937].

²² J. R. PARTINGTON, R. F. HUDSON u. K. BAGNALL, J. Chim. Phys. 55, 77 [1958].

²³ F. C. COLLINS, J. Chem. Phys. 26, 398 [1957]. — A. BONDI, J. Chem. Phys. 14, 591 [1946]. — R. C. KOELLER u. H. G. DRICKAMER, J. Chem. Phys. 21, 267 [1953].

Aktivierungsenergie, wie dies auch experimentell gefunden wurde. Neben der Aktivierungsenergie kann jedoch auch die Aktivierungsentropie der Diffusion für die isotopen Moleküle unterschiedlich sein. Isotopie-Effekte isobarer Moleküle wurden auch bei Thermo-Diffusionsmessungen gefunden²⁴. Eine vollständige theoretische Behandlung solcher Effekte, wie

sie kürzlich BIGELEISEN²⁵ für Gleichgewichtseigenschaften (Dampfdrucke) durchgeführt hat, steht für Transportvorgänge noch aus.

Diese Arbeit wurde durch die Unterstützung des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung gefördert.

²⁴ E. W. BECKER u. W. BEYRICH, J. Phys. Chem. **56**, 911 [1952]. — K. CLUSIUS u. P. FLUBACHER, Helv. Chim. Acta **41**, 2323 [1958]. — A. E. DeVRIES, A. HARING u. W. SLOTS, Physica

22, 247 [1956]. — J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **16a**, 133 [1960].

²⁵ J. BIGELEISEN, J. Chim. Phys. **59**, 35 [1962].

The Separative Power of Short Countercurrent Columns

By J. Los

Laboratory of Mass Separation *, Amsterdam, Director Prof. Dr. J. KISTEMAKER

(Z. Naturforsch. **19a**, 106—110 [1964]; eingegangen am 24. Oktober 1963)

Dedicated to Prof. Dr. W. GROTH on his sixtieth birthday

For separating isotopes on a large scale, the separative power of a unit is its most important feature. For a countercurrent device it is commonly assumed that its separative power is a maximum throughout the column. A detailed treatment of the equation of a square cascade, which is formally equal to the column equation, shows that it depends on the way how the square cascade is operated. In most cases the column is operated as a closed unit, under which circumstances the separative power is reduced to 80% of its maximum value.

In most cases, the partial differential equation which describes the concentration field in a countercurrent column, like for example a mass diffusion column, can in the stationary state be transformed to an ordinary differential equation, giving the axial concentration gradient. This transformation is permitted, if the variation of the axial component of the concentration gradient in radial direction is small as compared to the variation of the other relevant parameters in radial direction.

For the most general case, the column equation for the stationary state has been derived by COHEN¹.

$$P(N_p - N) = c_1 N(1 - N) - c_5 (dN/dz). \quad (1)$$

The molar concentration is denoted by N , the concentration at the top of the column by N_p . Of the column parameters, the productstream is given by P , while c_1 and c_5 are defined by:

$$c_1 = -2\pi \int_{r_1}^{r_2} 2\alpha dr \int_{r_1}^r \varrho w r' dr',$$

$$c_2 = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} \varrho D r dr,$$

$$c_3 = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} \frac{dr}{\varrho D r} \left(\int_{r_1}^r \varrho w r' dr' \right)^2, \quad (2)$$

$$c_5 = c_2 + c_3, \quad P = 2\pi \int_{r_1}^{r_2} \varrho w r dr.$$

The radial boundaries of the column are given by r_1 and r_2 respectively; ϱ is the density, D the binary diffusion coefficient, while w is the axial velocity in the column. The separation mechanism is without further specification given by 2α , 2α being the dynamic equilibrium gradient of the logarithm of the abundance ratio R ; $R = N/(1 - N)$.

When the column equation is given in this way, it is formally equivalent to the equation of a square cascade. The connection between the parameters ε and G of a square cascade and the column parameters c_1 and c_5 is given by the equations

$$c_1 = \varepsilon G, \quad c_5 = G/2. \quad (3)$$

In contravention of the notation used by COHEN, we call $G/2$ the interstage feed flow between two

* Kruislaan 407, Amsterdam, Netherlands.

¹ K. COHEN, Proceedings of the Symposium on Isotope Separation, North Holland Publ. Cy., Amsterdam 1958, S. 3.