

Thermodiffusion in T<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, DT-H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub>-D<sub>2</sub>

Von W. REICHENBACHER \* und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. **19** a, 1051–1057 [1964]; eingegangen am 6. April 1964)

Mit einem schon früher verwendeten CLUSIUS-DICKELschen Trennrohr wurden die Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  von T<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>, DT-H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub>-D<sub>2</sub> zu  $0,210 \pm 3,5\%$ ,  $0,186 \pm 3,5\%$  und  $0,074 \pm 6\%$  bestimmt. Die Temperaturen an der kalten und heißen Wand betrugen 20 °C und 130 °C. Das tritiumhaltige Gas lag jeweils in Spuren vor. Die angegebenen  $\alpha$ -Werte beziehen sich auf den Wert 0,149 für D<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>. Durch eine Ausgleichsrechnung werden aus den acht nunmehr bekannten  $\alpha$ -Werten für Wasserstoffgemische die in den Beziehungen

$$\alpha_{12} = 0,429 \Delta m/m - 0,112 (\Delta m_1^2/m_1^2 - \Delta m_2^2/m_2^2)$$

bzw.

$$\alpha_{12} = 0,225 \Delta m/m + 0,203 \Delta \theta/\theta$$

vorkommenden Koeffizienten bestimmt, wo  $m$  und  $\Delta m$  Summe und Differenz der Molekel-Massen,  $m_{1,2}$  und  $\Delta m_{1,2}$  Summe und Differenz der Atom-Massen in Molekel 1 bzw. 2 und  $\theta$  und  $\Delta \theta$  Summe und Differenz der molekularen Trägheitsmomente sind. Beide Beziehungen geben die acht  $\alpha$ -Werte gleich gut wieder.

Die Kenntnis des Thermodiffusionsverhaltens elementarer Gase (Edelgase, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Cl<sub>2</sub>) ist wegen der Einfachheit der Moleküle für die gaskinetische Theorie besonders wertvoll. Wir haben deshalb mit einer vorhandenen Apparatur weitere Messungen an isotopen Wasserstoffmolekülen durchgeführt. Einen Überblick über die möglichen und die bezüglich der Thermodiffusion untersuchten binären isotopen Wasserstoffgemische vermittelt Tab. 1, in der die möglichen Gemischkomponenten in der Diagonalen einer Matrix angeordnet sind. Wie ersichtlich, gibt es 15 Gemische, von denen nunmehr 8 untersucht sind.

H <sub>2</sub>					
3,9	HD				
8,10		HT			
1,2,4, 5,6,7,10		8,10	D <sub>2</sub>		
11			8,10	DT	
11			11		T <sub>2</sub>

Tab. 1.  
Literaturzitate zur Thermodiffusion in isotopen Wasserstoffgemischen.

Für den Temperaturbereich zwischen 0 °C und 330 °C kann man die Thermodiffusion in Wasser-

stoff klassisch behandeln und den Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  in eine Potenzreihe von relativen Massendifferenzen mit massenunabhängigen Koeffizienten entwickeln. Auf Grund der acht experimentellen  $\alpha$ -Werte lassen sich die ersten Koeffizienten dieser Reihenentwicklung bestimmen. Die Reihenentwicklung kann auch so transformiert werden, daß die relative Trägheitsmomentendifferenz  $\Delta \theta/\theta$  auftritt. Die Koeffizienten  $C_m$  und  $C_\theta$  der Darstellung  $\alpha_{12} = C_m \Delta m/m + C_\theta \Delta \theta/\theta$  ergeben sich zu 0,225 und 0,203, während früher <sup>8</sup> 0,25 und 0,20 gefunden worden war.

## Die Messungen

Für die Experimente wurde das schon beschriebene <sup>8</sup> Trennrohr benutzt. Es besteht aus Glas; ein von Kühlflüssigkeit durchströmter Glasmantel bildet die kalte Wand, eine drahtgeheizte Glaskapillare die heiße Wand. Abweichend von den bisherigen Versuchen wurde nicht die gesamte Länge, sondern nur der mittlere Teil des Trennrohres verwendet. Die oberen und unteren Entnahmestellen für die Gasproben lagen je 50 cm von den Enden entfernt, die neue Trennrohlänge war demnach 218,5 cm. Zur Kontrolle wurden jeweils auch Gasproben von der Mitte des Trennrohres entnommen. Um Austausch zu vermeiden, hatten die Gase im Trennrohr

\* Teil von D 77.

<sup>1</sup> H. R. HEATH, T. S. IBBS u. N. E. WILD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **178**, 380 [1941].

<sup>2</sup> K. E. GREW, Proc. Roy. Soc., Lond. A **178**, 390 [1941].

<sup>3</sup> H. KITAGAWA, J. Chem. Soc., Japan **61**, 1243 [1941].

<sup>4</sup> L. WALDMANN, Naturwiss. **32**, 223 [1944]; Z. Phys. **124**, 2 [1944].

<sup>5</sup> B. F. MURPHEY, Phys. Rev. **72**, 834 [1947].

<sup>6</sup> A. DE TROYER, A. VAN ITTERBEEK u. A. O. RIETVELD, Physica **17**, 938 [1951].

<sup>7</sup> K. E. GREW, F. A. JOHNSON u. W. E. J. NEAL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **224**, 513 [1954].

<sup>8</sup> J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforschg. **16** a, 133 [1961].

<sup>9</sup> A. LEMARÉCHAL, J. Chim. Phys. **59**, 808 [1962].

<sup>10</sup> C. J. G. SLIEKER, Dissertation, Delft 1964.

<sup>11</sup> diese Arbeit.



nur Kontakt mit Glas, Hahnfett (DC-Silicon-Hochvakuumfett) und Quecksilber.

Bei den Versuchen diente  $H_2$  bzw.  $D_2$  als „Grundgas“ und  $T_2$  sowie DT wurden in Spurenkonzentrationen dazugegeben. — Die Versuche wurden bei nur einer Temperaturdifferenz ausgeführt. Die Temperatur der kalten Wand war etwa  $20^\circ\text{C}$ , die der heißen etwa  $130^\circ\text{C}$ . Zu viel höheren Temperaturen kann man bei diesen Gemischen nicht gehen, weil dann verstärkt Austausch einsetzt; eine nennenswerte Erniedrigung der Mitteltemperatur ist aus technischen Gründen nicht möglich.

Die neuen Messungen erfolgten bei jeweils einem festgehaltenen Druck aus dem Druckbereich 500 bis 720 Torr. Die Vergleichsgemische (HT,  $H_2$ ) bzw. (DT,  $D_2$ ) wurden im gesamten Druckbereich 200 bis 920 bzw. 250 bis 730 Torr untersucht.

Nach der Füllung des Trennrohrs mit dem Gasgemisch und dem Anlegen der Temperaturdifferenz wurde die Einstellzeit von etwa 16 Stunden abgewartet und dann Gasproben oben, unten und in der Mitte entnommen. Diese Gasproben wurden nacheinander zusammen mit Methan in ein Füllzählrohr gepumpt und die Tritiumaktivität der Probe gemessen. Somit war die Konzentration der tritiumhaltigen Moleküle an den Meßstellen bekannt und es konnten die Trennfaktoren  $q$  [für Spurenkonzentrationen ist der Trennfaktor  $q = c_{\text{Spur}}(\text{unten})/c_{\text{Spur}}(\text{oben})$ ] bzw. die für die Auswertung benötigten  $\ln q$  berechnet werden.

Bei dieser Analysenmethode, die also nicht zwischen der Art der tritiumhaltigen Gasmoleküle unterscheidet, kann der Trennfaktor verfälscht werden, einmal durch Austausch während der Einstellzeit bzw. (bei späteren Entnahmen) der Laufzeit des Trennrohrs, zum anderen durch aktive Beimengungen zu den Spuren. Die Verfälschung durch Austausch im Trennrohr war minimal: Bei allen drei Gemischen wurde eine Abnahme des Trennfaktors um nur 1% in 24 Stdn. gefunden. Für diese Abnahme wurde an den  $\ln q$  eine Korrektur angebracht und die  $\ln q$ -Werte so auf den Versuchsbeginn extrapoliert. Diese Korrektur der  $\ln q$  betrug etwa 0,5%. Das für die Versuche gekaufte Tritium war nicht völlig rein, sondern enthielt etwas HT und DT. Das stört nicht

im Falle der Messung von (DT,  $H_2$ ). Das DT für diesen Versuch wurde dadurch erzeugt, daß ein Gasgemisch aus wenig Tritium und viel Deuterium in Kontakt mit einem glühenden Platindraht gebracht wurde. Danach liegt praktisch alles Tritium in der Form DT vor. Die Beimengungen stören jedoch bei den Versuchen mit ( $T_2$ ,  $H_2$ ) und ( $T_2$ ,  $D_2$ ). Wir benutzen für diese Messungen Tritium von Oak Ridge mit 0,66% DT und 0,91% HT Beimengungen. Die Verkleinerung des Trennfaktors durch die Beimengungen wurde berechnet unter Verwendung der gleichfalls gemessenen Trennfaktoren  $q(\text{DT}, H_2)$ ,  $q(\text{HT}, H_2)$ ,  $q(\text{DT}, D_2)$ ,  $q(D_2, \text{HT})$  und des beobachteten Aktivitätsverlaufs im Trennrohr. So ergab sich für  $\ln q(T_2, H_2)$  eine Korrektur von 0,5% und für  $\ln q(T_2, D_2)$  eine Korrektur von 0,9%. Zuvor hatten wir für das System ( $T_2$ ,  $D_2$ ) Tritium aus Amer-sham (England) mit 4% HT-Beimengung benutzt. Daraus errechnete sich eine Korrektur von 3,5%. Der damit korrigierte Wert befand sich in befriedigender Übereinstimmung mit dem um 0,9% korrigierten der endgültigen Messung.

Um aus den  $\ln q$ -Werten die Thermodiffusionsfaktoren ermitteln zu können, vergleicht man sie mit den  $\ln q$ -Werten der Gemische (HT,  $H_2$ ) und (DT,  $D_2$ ). Dazu wurde für diese Gemische die Druckabhängigkeit  $\ln q$  gegen  $p$  neu bestimmt (die alten „Eichkurven“ von Abb. 4 der früheren Arbeit<sup>8</sup> galten für eine höhere Temperatur und für die gesamte Länge des Trennrohrs). — Zur Kontrolle diente nach jeder Messung eine Messung des ausgetauschten Gemisches. Zum Beispiel wurde nach der Messung von ( $T_2$ ,  $D_2$ ) das Gemisch (DT,  $D_2$ ) gemessen und zu diesem Zweck vorher der gesamte Trennrohrinhalt durch einen Konvektionsumlauf an glühenden Platindrähten vorbeigeführt. — Die in der vorherigen Arbeit<sup>8</sup> angegebene Beziehung, daß die Aktivität an der mittleren Entnahmestelle bis auf 1% dem geometrischen Mittel der Aktivitäten an den oberen und unteren Entnahmestellen gleich war, konnte bei (DT,  $H_2$ ) und den übrigen Mischungen außer bei ( $T_2$ ,  $H_2$ ) und ( $T_2$ ,  $D_2$ ) bestätigt werden. Die Abweichung von dieser Regel betrug nach den Korrekturen der Fremdaktivitäten für ( $T_2$ ,  $H_2$ ) etwa 3,5%, für ( $T_2$ ,  $D_2$ ) etwa 2,5%.

System	$T_2 - H_2$	DT — $H_2$	$T_2 - D_2$
$\ln q$	$3,305 \pm 0,013$	$2,570 \pm 0,013$	$1,196 \pm 0,016$
$p$ [Torr]	701,5	593	521
Bezugstrennfaktor bei diesem Druck	$\ln q(\text{HT}, H_2)_{701,5} = 1,756 \pm 0,015$	$\ln q(\text{HT}, H_2)_{593} = 1,533 \pm 0,015$	$\ln q(\text{DT}, D_2)_{521} = 0,673 \pm 0,015$
$p_{\text{max}}$ [Torr]	$p_{\text{max}}(\text{HT}, H_2) = 800$		$p_{\text{max}}(\text{DT}, D_2) = 588,5$
Bezugsthermodiffusionsfaktoren	$\alpha(\text{HT}, H_2) = 0,113 \pm 2,5\%$		$\alpha(\text{DT}, D_2) = 0,042 \pm 5\%$
$\alpha$	$0,210 \pm 3,5\%$	$0,186 \pm 3,5\%$	$0,074 \pm 6\%$

Tab. 2. Meßergebnisse.

### Ergebnisse der Messungen

In der vorherigen Arbeit<sup>8</sup> wurde gezeigt, wie man mittels

$$\ln q_{12} = A \alpha_{12} \frac{\Delta T}{T} \Phi\left(\frac{p}{p_{\max}}\right)$$

aus den gemessenen  $\ln q$ -Werten die zugehörigen Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  berechnet. Tab. 2 enthält die für diese Rechnung erforderlichen Meßgrößen und die damit berechneten Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$ .

In der zweiten Zeile stehen die gemessenen  $\ln q$ -Werte inklusive der Korrekturen für Austausch und aktive Beimengungen. Die Bezugsthermodiffusionsfaktoren wurden der früheren Arbeit<sup>8</sup> entnommen. Infolge der  $\Phi$ -Faktoren enthält  $\alpha$  Korrekturen von 1–2%.

### Zur Theorie

Die hier zu diskutierenden Thermodiffusionsmessungen an isotopen Wasserstoffmolekülen sind bei Temperaturen von 0 bis 330 °C ausgeführt worden, und es ist anzunehmen, daß in diesem Temperaturbereich Quanteneffekte keine wesentliche Rolle spielen, denn bei keinem der Wasserstoffmoleküle weicht die Molwärme bei konstantem Druck  $C_p$  zwischen 0° und 330 °C um mehr als 2–3% vom klassischen Wert  $\frac{5}{2} R$  ab, und der Anstieg von  $C_p$  im Temperaturbereich beträgt nur 2–3%<sup>12</sup>. Praktisch ist also die Rotation der Moleküle voll angeregt, und die Moleküle befinden sich fast alle noch im niedrigsten Vibrationszustand.

Über die Massenabhängigkeit von  $\alpha_{12}$  bei klassischer Rechnung kann man durch Dimensions- und Symmetrie-Betrachtungen folgendes aussagen:

$\alpha_{12}$  ist, da es dimensionslos ist, eine Funktion dimensionsloser Variabler. Unter den Größen, von denen  $\alpha_{12}$  abhängen kann, tritt die Dimension Zeit nur in  $kT$ ,  $\hbar$  und charakteristischen Potentialen auf. In der klassischen Theorie ( $\hbar = 0$ ) muß man deshalb die charakteristischen Potentiale durch  $kT$  dividieren, um die Dimension Zeit zu eliminieren. Die Dimension dieser Quotienten enthält dann weder die Zeit noch die Masse. Um auch die Masse der Atome in dimensionslose Variable einzubauen, muß man sie durcheinander dividieren.  $\alpha_{12}$  hängt also in jeder klassischen Theorie bezüglich der Massen nur von Massenverhältnissen ab und kann, falls die Moleküle chemisch identisch sind, in eine Potenzreihe von relativen Massendifferenzen mit dimensionslosen, massenunabhängigen Koeffizienten entwickelt werden.

Zur Behandlung zweiatomiger Moleküle führen wir folgende Bezeichnungen für Massen und Massendifferenzen ein:

$$\begin{aligned} m &= m_1 + m_2, & \Delta m &= m_1 - m_2, \\ m_1 &= m_A + m_C, & \Delta m_1 &= m_A - m_C, \\ m_2 &= m_B + m_D, & \Delta m_2 &= m_B - m_D. \end{aligned} \quad (1)$$

Molekül 1 bestehe also aus den Atomen A und C, Molekül 2 aus den Atomen B und D. Für zweiatomige, chemisch identische Moleküle können in der Entwicklung von  $\alpha_{12}$  nach den relativen Massendifferenzen  $\Delta m/m$ ,  $\Delta m_1/m_1$  und  $\Delta m_2/m_2$  wegen  $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$  nur solche linear unabhängige Kombinationen dieser drei Variablen auftreten, die beim Vertauschen der Moleküle (also bei Vorzeichenwechsel von  $\Delta m/m$  und gleichzeitigem Vertauschen von  $\Delta m_1/m_1$  und  $\Delta m_2/m_2$ ) das Vorzeichen wechseln. Die Entwicklung bis zur dritten Potenz hat also die Form

$$\begin{aligned} \alpha_{12} = & C_M \frac{\Delta m}{m} + C_A \left( \frac{\Delta m_1}{m_1} - \frac{\Delta m_2}{m_2} \right) + C_B \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1}{m_1} + \frac{\Delta m_2}{m_2} \right) + C_N \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) \\ & + C_O \frac{\Delta m^3}{m^3} + C_C \frac{\Delta m^2}{m^2} \left( \frac{\Delta m_1}{m_1} - \frac{\Delta m_2}{m_2} \right) + C_P \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) \\ & + C_D \frac{\Delta m}{m} \frac{\Delta m_1}{m_1} \frac{\Delta m_2}{m_2} + C_E \left( \frac{\Delta m_1^3}{m_1^3} - \frac{\Delta m_2^3}{m_2^3} \right) + C_F \frac{\Delta m_1}{m_1} \frac{\Delta m_2}{m_2} \left( \frac{\Delta m_1}{m_1} - \frac{\Delta m_2}{m_2} \right). \end{aligned} \quad (2)$$

Wenn alle Atome chemisch gleich sind, muß  $\alpha_{12}$  gegen innermolekulare Massenvertauschung (also z. B. bei Vorzeichenwechsel von  $\Delta m_1/m_1$ ) invariant sein, d. h. in (2) müssen alle Koeffizienten außer  $C_M$ ,  $C_N$ ,

<sup>12</sup> W. F. GIAUQUE, J. Amer. Chem. Soc. **52**, 4816 [1930]. — C. O. DAVIS u. H. L. JOHNSTON, J. Amer. Chem. Soc. **56**, 1045 [1934]. — H. L. JOHNSTON u. E. A. LONG, J. Chem.

Phys. **2**, 389 [1934]. — W. M. JONES, J. Chem. Phys. **16**, 1077 [1948]; **17**, 1062 [1949].

$C_0$  und  $C_P$  verschwinden:

$$\alpha_{12} = C_M \frac{\Delta m}{m} + C_N \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) + C_0 \frac{\Delta m^3}{m^3} + C_P \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right). \quad (3)$$

(Ginge man bis zu Gliedern vierter Potenz, so kämen noch 2 Glieder hinzu.)

Die Trägheitsmomente um die Molekülschwerpunkte sind

$$\begin{aligned} \Theta_1 &= l^2 \frac{m_A m_C}{m_A + m_C} = \frac{1}{8} l^2 m \left( 1 + \frac{\Delta m}{m} \right) \left( 1 - \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} \right), \\ \Theta_2 &= l^2 \frac{m_B m_D}{m_B + m_D} = \frac{1}{8} l^2 m \left( 1 - \frac{\Delta m}{m} \right) \left( 1 - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right), \end{aligned} \quad (4)$$

wo  $l$  der Kernabstand ist. Demnach ist

$$\frac{\Delta \Theta}{\Theta} = \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} = \frac{\frac{\Delta m}{m} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right)}{1 - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) - \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right)}. \quad (5)$$

In kubischer Näherung ist

$$\frac{\Delta \Theta}{\Theta} = \frac{\Delta m}{m} - \frac{1}{2} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right). \quad (6)$$

Man kann demnach (3) auch in der Form

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= C_M \frac{\Delta \Theta}{\Theta} + C_n \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) \\ &\quad + C_0 \frac{\Delta \Theta^3}{\Theta^3} + C_P \frac{\Delta \Theta}{\Theta} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) \end{aligned} \quad (7)$$

schreiben, wo

$$C_n = \frac{1}{2} C_M + C_N, \quad (8)$$

oder in der Form

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= C_m \frac{\Delta m}{m} + C_\Theta \frac{\Delta \Theta}{\Theta} + C_0 \frac{\Delta m^3}{m^3} \\ &\quad + C_P \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right), \end{aligned} \quad (9)$$

$$\text{wo} \quad C_m = C_M + 2 C_N, \quad C_\Theta = -2 C_N. \quad (10)$$

Beim Weglassen der kubischen Glieder geht (9) in den Ausdruck über, den WALDMANN für starre Ellipsoide mit zwei Punktmassen auf der Achse abgeleitet hatte<sup>8</sup>.

Für das Molekülmodell rauher Kugeln liegen Berechnungen von  $C_M$  und  $C_\Theta$  vor. Nach CHAPMAN-ENSKOG ist<sup>13</sup>

$$C_M = 105/118. \quad (11)$$

$C_\Theta$  hat TRÜBENBACHER<sup>14</sup> berechnet. Für den Fall, daß eine der beiden Komponenten selten ist, findet er

$$\begin{aligned} C_\Theta &= f(K) \\ &= \frac{20 K (1+K) (1+2 K) (72-136 K)}{(32+136 K) (118+228 K+218 K^2+172 K^3)}, \end{aligned} \quad (12)$$

wo  $K = l^2/4 a^2$ ,  $a$  = Kugelradius. Die von TRÜBENBACHER notierte Massenabhängigkeit von  $K$  haben wir dabei konsequenterweise unterdrückt. Aus (10), (11) und (12) ergibt sich für rauhe Kugeln auch

$$C_m = \frac{105}{118} - f(K) \quad \text{und} \quad C_N = -\frac{1}{2} f(K). \quad (13), (14)$$

Die innermolekularen Massendifferenzen stehen mit den Abständen  $s_1$  und  $s_2$  der Molekülschwerpunkte von den Molekülmittelpunkten in der Beziehung

$$\frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} = 4 \left( \frac{s_1^2}{l^2} - \frac{s_2^2}{l^2} \right). \quad (15)$$

Dadurch kann das Ergebnis (14) mit der CHAPMAN-ENSKOGschen Beziehung für gleichschwere Kugeln mit den Radien  $a_1$  und  $a_2$ <sup>13</sup>

$$\alpha_{12} = \frac{20}{59} \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2} \quad (16)$$

verglichen werden. Wir führen nämlich einen effektiven Radius  $a'$  für Kugeln vom Radius  $a$  ein, deren Schwerpunkt um die Strecke  $s$  exzentrisch liegt.  $a'$  sei der Mittelwert des Abstandes  $r$  der Kugeloberfläche vom Schwerpunkt, wobei bei der Mittelbildung jeder vom Schwerpunkt aus gesehenen Raumwinkel-einheit gleiches Gewicht zukomme. Es sei also

$$a' = \frac{1}{2} \int_0^\pi r \sin \vartheta \, d\vartheta \quad (17)$$

$$\text{mit} \quad a^2 = r^2 + 2 r s \cos \vartheta + s^2. \quad (18)$$

Durch Einsetzen von (18) in (17) ergibt sich für kleine  $s/a$  näherungsweise

$$a' = a \left( 1 - \frac{1}{3} \frac{s^2}{a^2} \right). \quad (19)$$

<sup>13</sup> L. WALDMANN, Handbuch der Physik, Bd. XII, Springer-Verlag, Berlin 1958.

<sup>14</sup> E. TRÜBENBACHER, Z. Naturforschg. **17 a**, 539 [1962].

Die relative Differenz der effektiven Radien zweier Moleküle ist dann

$$\frac{a'_1 - a'_2}{a'_1 + a'_2} = -\frac{1}{6} \left( \frac{s_1^2}{a^2} - \frac{s_2^2}{a^2} \right). \quad (20)$$

Durch Vergleich von (3) und (15) mit (16) und (20) folgt

$$C_N = -\frac{5}{354} \frac{l^2}{a^2}. \quad (21)$$

Der für rauhe Kugeln in quadratischer Näherung in  $l/a$  exakte Wert für  $C_N$  ergibt sich aus (14) zu

$$C_N = -\frac{45}{944} \frac{l^2}{a^2} = -\frac{16,9}{354} \frac{l^2}{a^2}. \quad (22)$$

Unsere Abschätzung auf Grund von (16) stimmt also nach Vorzeichen und Größenordnung mit dem Ergebnis von TRÜBENBACHER überein.

In den zu Gl. (2) führenden Überlegungen kann  $\alpha_{12}$  durch  $\beta_{12}$  ersetzt werden, wo  $\beta_{12}$  irgend ein dimensionsloser Isotopieeffekt mit der Eigenschaft  $\beta_{12} = -\beta_{21}$  ist, z. B. der Isotopieeffekt der Viskosität:

$$\beta_{12} = \Delta\eta/\eta = (\eta_1 - \eta_2)/(\eta_1 + \eta_2).$$

Aus dimensionellen Gründen<sup>13</sup> gilt für mäßig verdünnte Gase aus starren Kugeln vom Radius  $a$  näherungsweise

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = \frac{1}{2} \frac{\Delta m}{m} - 2 \frac{a_1 - a_2}{a_1 + a_2}.$$

Dieser Ausdruck kann mit dem Ausdruck

$$\frac{\Delta\eta}{\eta} = c_M \frac{\Delta m}{m} + c_N \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right)$$

verglichen werden, wenn wieder die innermolekularen Massendifferenzen der zweiatomigen Moleküle

vermöge der Gln. (15) und (20) durch geschätzte effektive Radien ersetzt werden. Der Vergleich liefert

$$c_M = \frac{1}{2}, \quad c_N = \frac{1}{12} \frac{l^2}{a^2}.$$

Für Wasserstoff ( $l = 0,74 \text{ \AA}$ ,  $a = 1,235 \text{ \AA}$ ) wäre nach dieser Schätzung  $c_N = 0,03$ . Aus neuesten Viskositätsmessungen<sup>14a</sup> an isotopen Wasserstoffmolekülen bei  $20 - 30^\circ \text{C}$  errechnet sich  $c_M = 0,509$  und  $c_N = 0,155$ , also ein 5-mal größerer Wert für  $c_N$  als nach obigem Modell.

### Koeffizientenbestimmung für Wasserstoff und Diskussion

In Tab. 3 sind experimentelle  $\alpha$ -Werte eingetragen. Sie sind alle – direkt oder indirekt – auf den von MURPHEY<sup>5</sup> gemessenen Wert  $\alpha(\text{D}_2, \text{H}_2) = 0,149$  bezogen.

Tab. 3 enthält nicht den Meßwert  $\alpha(\text{HD}, \text{H}_2) = 0,064 - 0,068$ , gemessen mit 2–8% HD von KITAGAWA<sup>3</sup>. Sie berücksichtigt nicht frühere Untersuchungen<sup>15, 16</sup> der Thermodiffusion von T<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>, DT–H<sub>2</sub> und T<sub>2</sub>–D<sub>2</sub>, weil bei diesen aus verschiedenen Gründen keine Thermodiffusionsfaktoren angegeben werden konnten. In Tab. 3 werden schließlich neue Messungen an D<sub>2</sub>–HT, DT–D<sub>2</sub> und HT–H<sub>2</sub> von SLIEKER<sup>10</sup> nicht aufgeführt. Für ersteres Gemisch erhielt SLIEKER ein beträchtlich kleineres  $\alpha$  als wir gefunden hatten; bei den Ergebnissen für HT–H<sub>2</sub> und DT–D<sub>2</sub> stimmt zwar der Quotient  $\alpha(\text{HT}, \text{H}_2)/\alpha(\text{DT}, \text{D}_2)$  ungefähr mit unseren Messungen überein, die angegebenen Absolutwerte dieser Thermodiffusionsfaktoren liegen jedoch erheblich über den

System	Konzentration	$\alpha_{\text{exp}}$	Zit.	$\alpha_{\text{ber nach}}$			
				(23a)	(23b)	(24a)	(24b)
T <sub>2</sub> –H <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> Spur	$0,210 \pm 0,007$	11	0,214	0,215	0,214	0,215
DT–H <sub>2</sub>	DT Spur	$0,186 \pm 0,007$	11	0,179	0,179	0,180	0,180
D <sub>2</sub> –H <sub>2</sub>	20 % D <sub>2</sub>	0,149 (a)	5	0,143	0,143	0,143	0,142
HT–H <sub>2</sub>	HT Spur	$0,113 \pm 0,003$	8	0,115	0,115	0,116	0,115
HD–H <sub>2</sub>	HD Spur	$0,076 \pm 0,003$	9	0,073	0,073	0,074	0,074
T <sub>2</sub> –D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub> Spur	$0,074 \pm 0,004$	11	0,086	0,085	0,086	0,085
DT–D <sub>2</sub>	DT Spur	$0,042 \pm 0,002$	8	0,043	0,043	0,043	0,043
D <sub>2</sub> –HT	HT Spur	$0,028 \pm 0,002$	8	0,028	0,028	0,029	0,028

(a) Bezugswert.

Tab. 3.

<sup>14a</sup> J. KESTIN u. A. NAGASHIMA, Phys. Fluids 7, 730 [1964].

<sup>15</sup> G. T. SEABORG, A. C. WAHL u. J. W. KENNEDY, J. Phys. Chem. 8, 639 [1940].

<sup>16</sup> A. I. GHOZLAN, Dissertation, Leiden 1963.



von uns gemessenen Werten. Da auch unveröffentlichte Messungen von GREW<sup>17</sup> einen Wert für  $\alpha(\text{HT}, \text{H}_2)$  ergeben hatten, der ungefähr (der Wert von GREW ist etwas kleiner) mit dem unserigen übereinstimmt, glauben wir die SLIEKERSchen Resultate hier unberücksichtigt lassen zu dürfen.

Mittels der in Tab. 3 aufgeführten  $\alpha_{\text{exp}}$ -Werte sollen nun die in (3) und (9) vorkommenden Koeffizienten bestimmt werden, und zwar sowohl bei Verkürzung dieser Gleichungen um die kubischen Glieder als auch bei Zugrundelegung der unverkürzten Gleichungen.

In allen vier Fällen ergeben sich mit den acht experimentellen  $\alpha$ -Werten der Tab. 3 gemäß (3) und (9) je acht lineare Gleichungen für die Bestimmung der zwei bzw. vier Konstanten; man muß also ausgleichen. Für diesen „Ausgleich vermittelnder Beobachtungen“ wurde die Methode der kleinsten Quadrate mit gleichen Gewichten für alle Meßwerte der Tab. 3 benutzt. (Streng genommen ist das nicht zulässig: Die Fehler der acht Meßwerte sind nicht sämtlich Fehler im Sinn des GAUSSschen Fehlergesetzes; außerdem besitzen die Meßwerte unterschiedliche Genauigkeiten; man müßte also bei der Bildung der Quadratsumme die unterschiedlichen Gewichte der Meßwerte berücksichtigen; das ist hier

jedoch nicht so ohne weiteres möglich.) In Tab. 4 sind alle für die Rechnung erforderlichen Größen zusammengestellt (in der zweiten Zeile stehen Abkürzungen).

Für die um die kubischen Glieder verkürzten Gln. (3) und (9) liefert die Forderung, daß die Summen der Abweichungsquadrate

$$\sum_{n=1}^8 (\alpha_n - C_M a_n - C_N (b_n - c_n))^2$$

$$\text{bzw.} \quad \sum_{n=1}^8 (\alpha_n - C_m a_n - C_\Theta d_n)^2$$

als Funktionen von  $C_M$  und  $C_N$  bzw.  $C_m$  und  $C_\Theta$  minimal seien, die beiden Gleichungen zur Bestimmung von  $C_M$  und  $C_N$  bzw.  $C_m$  und  $C_\Theta$ . Im Fall von  $C_m$  und  $C_\Theta$  heißen diese

$$C_m \sum_1^8 a_n^2 + C_\Theta \sum_1^8 a_n d_n = \sum_1^8 a_n \alpha_n,$$

$$C_m \sum_1^8 a_n d_n + C_\Theta \sum_1^8 d_n^2 = \sum_1^8 d_n \alpha_n.$$

Die Ausrechnung von  $C_M$ ,  $C_N$ ,  $C_0$  und  $C_P$  bzw.  $C_m$ ,  $C_\Theta$ ,  $C_0$  und  $C_P$  auf Grund der unverkürzten Gl. (3) bzw. (9) — hier ergeben sich 4 lineare Gleichungen zur Bestimmung der 4 Koeffizienten —

$n$	System	$\alpha_n$	$\frac{\Delta m}{m}$ $a_n$	$\frac{\Delta m_1^2}{m_1^2}$ $b_n$	$\frac{\Delta m_2^2}{m_2^2}$ $c_n$	$\frac{\Delta \Theta}{\Theta}$ $d_n$	$\frac{\Delta m^3}{m^3}$ $e_n$	$\frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right)$ $f_n$
1	T <sub>2</sub> — H <sub>2</sub>	0,210	$\frac{1}{2}$	0	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{8}$	0
2	DT — H <sub>2</sub>	0,186	$\frac{3}{7}$	$\frac{1}{25}$	0	$\frac{7}{17}$	$\frac{27}{343}$	$\frac{3}{175}$
3	D <sub>2</sub> — H <sub>2</sub>	0,149	$\frac{1}{3}$	0	0	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{27}$	0
4	HT — H <sub>2</sub>	0,113	$\frac{1}{3}$	$\frac{1}{4}$	0	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{27}$	$\frac{1}{12}$
5	HD — H <sub>2</sub>	0,076	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{9}$	0	$\frac{1}{7}$	$\frac{1}{125}$	$\frac{1}{45}$
6	T <sub>2</sub> — D <sub>2</sub>	0,074	$\frac{1}{5}$	0	0	$\frac{1}{5}$	$\frac{1}{125}$	0
7	DT — D <sub>2</sub>	0,042	$\frac{1}{9}$	$\frac{1}{25}$	0	$\frac{1}{11}$	$\frac{1}{729}$	$\frac{1}{225}$
8	D <sub>2</sub> — HT	0,028	0	0	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{7}$	0	0

Tab. 4.

<sup>17</sup> K. E. GREW, private Mitteilung.

erfolgt analog. Das Ergebnis dieser Rechnungen ist:

2. Näherung:  $C_M = 0,429$ ,  $C_N = -0,112$ ;

3. Näherung:  $C_M = 0,427$ ,  $C_N = -0,112$ ,  
 $C_0 = 0,012$ ,  $C_P = 0,003$ ;

2. Näherung:  $C_m = 0,225$ ,  $C_\theta = 0,203$ ;

3. Näherung:  $C_m = 0,228$ ,  $C_\theta = 0,197$ ,  
 $C_0 = 0,017$ ,  $C_P = -0,014$ .

oder ausgeschrieben:

$$\alpha_{12} = 0,429 \frac{\Delta m}{m} - 0,112 \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right), \quad (23 \text{ a})$$

$$\alpha_{12} = 0,427 \frac{\Delta m}{m} - 0,112 \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} - \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right) + 0,012 \left( \frac{\Delta m^3}{m^3} \right) + 0,003 \left( \frac{\Delta m}{m} \right) \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right), \quad (23 \text{ b})$$

$$\alpha_{12} = 0,225 \frac{\Delta m}{m} + 0,203 \frac{\Delta \theta}{\theta}, \quad (24 \text{ a})$$

$$\alpha_{12} = 0,228 \frac{\Delta m}{m} + 0,197 \frac{\Delta \theta}{\theta} + 0,017 \frac{\Delta m^3}{m^3} - 0,014 \frac{\Delta m}{m} \left( \frac{\Delta m_1^2}{m_1^2} + \frac{\Delta m_2^2}{m_2^2} \right). \quad (24 \text{ b})$$

In den letzten vier Spalten von Tab. 3 stehen die mit diesen Gleichungen berechneten Werte von  $\alpha$ . Aus Tab. 3 ist ersichtlich, daß man mit den kubischen Näherungen (23 b) und (24 b) keine merkliche Verbesserung der Wiedergabe der experimentellen  $\alpha$ -Werte gegenüber den quadratischen Näherungen (23 a) und (24 a) erreicht, und daß alle vier Näherungen Werte liefern, die von den experimentellen Werten etwas abweichen. Daraus ist zu schließen, daß die Abweichungen nicht daher rühren, daß die relativen Massendifferenzen bei Wasserstoff zu groß sind (denn dann müßten die kubischen Näherungen eine Verbesserung bringen), sondern daher, daß die experimentellen Werte noch ungenau sind. Die aus den Experimenten berechneten Werte von  $C_m$ ,  $C_\theta$ ,  $C_M$  und  $C_N$  erfüllen die Beziehungen (10) auf ungefähr 10% genau. Dagegen weichen die nach (3) und (9) bestimmten  $C_0$ - und  $C_P$ -Werte stark

voneinander ab, was wiederum auf die noch ungenügende Genauigkeit der  $\alpha_{\text{exp}}$ -Werte hinweist.

Das Molekülmodell der rauen Kugeln beschreibt das Verhalten des Wasserstoffes nur schlecht, denn es liefert nach (11)  $C_M = 0,890$ , und mit  $l = 0,74 \text{ \AA}$  und  $a = 1,235 \text{ \AA}$  für H<sub>2</sub> nach (12)  $C_\theta = 0,022$ , während sich aus den Experimenten  $C_M = 0,429$  und  $C_\theta = 0,203$  ergab.

Beim Vergleich der Gln. (23) und (24) fällt auf, daß der Term mit der relativen Massendifferenz in (24) viel kleiner ist als in (23). Das wird bei der Gegenüberstellung der zweiten Terme formal verständlich, denn der zweite Term in (24) enthält gemäß (6) nochmals die relative Massendifferenz.

Nun soll noch die physikalische Bedeutung der in den Gln. (23 a) und (24 a) enthaltenen Terme kurz diskutiert werden. In Gl. (23 a) treten Quotienten  $\Delta m_1^2/m_1^2$  und  $\Delta m_2^2/m_2^2$  auf. Sie sind wegen (15) gleichbedeutend mit  $(2 s_1/l)^2$  und  $(2 s_2/l)^2$ . Die Größen  $2 s_{1,2}/l$  kann man als Exzentrizitäten des Schwerpunktes bezeichnen und den zweiten Term in (23 a) Exzentrizitätsterm nennen. Dieser gibt nur bei unsymmetrischen Molekülen einen Beitrag, denn für symmetrische Moleküle wird  $s$  Null. — Der zweite Term in (24 a) ist ein Trägheitsmomentterm. Er wird nur dann Null, wenn beide Sorten von Molekülen das gleiche Trägheitsmoment besitzen. Bei den hier behandelten Wasserstoffgemischen kommt das nicht vor, und darum liefert der Trägheitsmomentterm stets einen Beitrag. — Da (23 a) und (24 a) die Messungen gleich gut wiedergeben, kann man folgern: Der Einfluß der Massenverteilung im Molekül auf das Thermodiffusionsverhalten der Moleküle läßt sich näherungsweise beschreiben, wenn man stellvertretend für die Massenverteilung entweder die Exzentrizität des Schwerpunktes oder das Trägheitsmoment der Moleküle einführt.

Wir danken dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für finanzielle Beihilfen zur Durchführung dieser Arbeit.