

Faktor 11 an<sup>22</sup>. Die Zahl der Zusammenstöße, die ein Teilchen beim Durchlaufen der Stoßzone im Mittel erfährt, dürfte in diesem Fall etwa 5–6 betragen<sup>23</sup>. Daraus ergibt sich ein mittlerer Druckanstieg um den Faktor 1,5–1,6 pro freie Weglänge.

Da sich die hier beschriebenen Versuche nur auf diesen einen Wert der Verdichtungsstoßstärke beschränken, bleibt die Frage offen, ob sich bei größerer Stoßstärke evtl. doch stärkere Abweichungen

der Diffusion in der Stoßfront im Vergleich zur normalen Druckdiffusion ergeben würden<sup>24</sup>. Zur experimentellen Klärung dieser Frage sind weitere Versuche vorgesehen, bei denen durch Verwendung größerer Pumpen wesentlich höhere MACH-Zahlen erzielt werden können und gleichzeitig auch ein größerer Druckbereich zu erfassen ist.

Herrn Prof. Dr. E. W. BECKER danken wir für sein förderndes Interesse an der vorliegenden Arbeit.

<sup>22</sup> Ein solches Verhalten wäre nicht ungewöhnlich, wenn man zum Vergleich an die bekannten Untersuchungen über die Tiefe der Stoßfront in Abhängigkeit von der MACH-Zahl denkt. Danach stimmt die gemessene Tiefe der Stoßfront für  $M < 2$  ungefähr mit den Werten überein, die aus den NAVIER-STOKESCHEN Bewegungsgleichungen (die der ersten

Näherung der Gaskinetik entsprechen) abgeleitet werden. Dagegen wurden bei höheren MACH-Zahlen, z. B.  $M \gtrsim 5$ , erhebliche Abweichungen zwischen den gemessenen und den in dieser Näherung berechneten Tiefen der Stoßfront gefunden (vgl.<sup>17</sup>, sowie z. B. J. N. BRADLEY, Shock Waves in Chemistry and Physics, Methuen, London 1962).

## Diffusion von HT, DT und T<sub>2</sub> in H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> bei 24° C

W. REICHENBACHER \*, P. MÜLLER und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. 20 a, 1529–1536 [1965]; eingegangen am 28. August 1965)

Der Diffusionskoeffizient  $D$  von HT-, DT- und T<sub>2</sub>-Spuren in H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> bei 24 °C und 1 Atm. wurde gemessen. Es zeigen sich Abweichungen vom  $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz ( $\mu$  = reduzierte Masse der Diffusionspartner), sie sind aber zum Teil erheblich kleiner als nach anderen diesjährigen Publikationen. Durch eine Ausgleichsrechnung ergeben sich aus unseren 6 gemessenen  $D$ -Werten die drei Koeffizienten der Darstellung

$$2(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}} = 0,111 m_{\text{I II}} + 0,049(m_{13}^2 - m_{24}^2) + 0,083(m_{\text{AC}}^2 + m_{\text{BD}}^2 - m_{\text{AC}}^2 - m_{\text{BD}}^2).$$

Dabei ist generell  $x_{ik} = (x_i - x_k) / (x_i + x_k)$ . I und II bezeichnen Gemische und 1, 2, 3 und 4 bezeichneten Moleküle. Für die Massen gilt  $m_1 = m_A + m_C$ ,  $m_3 = m_B + m_D$ ,  $m_2 = m_A + m_C$ ,  $m_4 = m_B + m_D$ ,  $m_I = m_1 + m_3$ ,  $m_{II} = m_2 + m_4$ . Im Zusammenhang mit den Abweichungen vom  $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz werden die aus den Molekülspektren berechneten Unterschiede der Kernabstände, die Aussagen des Modells der rauen Kugeln und die Beiträge der zweiten Näherung der kinetischen Gastheorie diskutiert.

Nachdem sich der große Einfluß der innermolekularen Massenverteilung auf die Thermodiffusion isotoper Wasserstoffmoleküle gezeigt hatte<sup>1</sup>, war es von Interesse, die Auswirkungen der Zweiatomigkeit auch bei der normalen Diffusion zu studieren. Wir haben zu diesem Zweck die Diffusion der Tritium-haltigen Wasserstoffmoleküle HT, DT und T<sub>2</sub>, die jeweils in Spurenkonzentrationen vorlagen, in H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> untersucht, und zwar bei 24 °C und Atmosphärendruck.

Die nunmehr zu dieser Frage vorliegenden experimentellen Arbeiten sind aus Tab. 1 ersichtlich.

Da das Verhältnis zweier Interdiffusionskoeffizienten isotoper Moleküle hauptsächlich durch das Verhältnis der Wurzeln aus den reduzierten Massen der Diffusionspartner gegeben ist und nur die kleinen Abweichungen von diesem Gesetz interessieren, andererseits bei Diffusionsmessungen in Gasen eine Genauigkeit selbst von 1% schon sehr schwer zu erreichen ist, können bei derartigen Messungen nur mit großen Fehlergrenzen behaftete Ergebnisse bezüglich der Abweichungen erwartet werden. In der Tat stimmen unsere Ergebnisse gar nicht mit denen von AMDUR und BEATTY<sup>7</sup> und nur knapp mit denen

\* Zweiter Teil der Dissertation Mainz 1965.

<sup>1</sup> W. REICHENBACHER u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. 19 a, 1051 [1964] und weitere dort aufgeführte Literatur.



von MASON, ANNIS und ISLAM<sup>8</sup> überein. Wir glauben, einige Fehlerquellen dieser Arbeiten vermieden und dadurch verlässlichere Ergebnisse gewonnen zu haben.

$H_2$		7, 9	2-6	9	7-9
HD					
	HT	7, 9			
			D <sub>2</sub>	9	7-9
				DT	
					T <sub>2</sub>

Tab. 1.  
Literatur zur  
Diffusion in  
isotopen,  
binären  
Wasserstoff-  
gemischen.

## Experimentelles

### 1. Die Apparatur

Die verwendete Diffusionsapparatur ist vom LOSCHMIDT-Typ und in vieler Hinsicht früheren Apparaturen<sup>10</sup> ähnlich: sie besteht aus zwei vertikal angebrachten, nahezu gleichlangen Glaszylinern (KPG-Rohr, innerer Durchmesser 15,03 mm, Summe der Längen 900 mm), von denen der obere auf einer Drehzscheibe sitzt. Durch Drehen der Scheibe kann man die Zylinder verbinden oder trennen. Die Zylinder sind, damit sie die gleiche Temperatur besitzen, von hintereinandergeschalteten Temperaturbädern (Temperaturkonstanz  $\pm 0,2^\circ$ ) umgeben. Bei den Messungen sind Zimmer- und Badtemperatur gleich. Die Apparatur ist so gebaut, daß die Gase nur mit Glas, UHU-Plus, Hostaphanfolie, Quecksilber und Siliconfett (DC-Hochvakuumfett) Kontakt haben\*. Druckfeinausgleich zwischen den noch getrennten Gasräumen wird durch einen leicht beweglichen Beutel aus sehr dünner Hostaphanfolie ( $d=0,015$  mm) bewirkt, über den sie vor Versuchsbeginn kurz verbunden werden, wobei die Drucke sich durch die Beweglichkeit des Beutels ausgleichen. Der jeweilige Druck wird an einem einseitig geschlossenen Quecksilbermanometer abgelesen. Die Zylinder können zur Probenentnahme mit abnehmbaren Pipetten (Volumen 3 cm<sup>3</sup>) verbunden werden. Die Aktivitätsmessung der Proben geschieht im Gaszählrohr<sup>11</sup>.

### 2. Die Gase

Das für die Experimente benötigte H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> wurde in früher beschriebener Weise<sup>1, 11</sup> aus normalem bzw.

schwerem Wasser durch Reduktion an Zink hergestellt. Das verwendete Tritium wurde von Oak Ridge bezogen (hauptsächliche Verunreinigungen: 0,66% DT und 0,91% HT). Die Herstellung von HT und DT aus T<sub>2</sub> durch „Brennen“ von wenig T<sub>2</sub> in viel H<sub>2</sub> bzw. D<sub>2</sub> erfolgte ebenfalls wie in den vorherigen Arbeiten<sup>1, 11</sup>.

Der Einfluß der jeweils vorhandenen Beimengungen auf den Meßwert  $D$  wurde untersucht, bei den Tritium-haltigen Gasen durch kontrollierten und variierten Zusatz der Beimengungen, bei H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> durch Vergleichsmessungen mit extrem reinen Gasen (Herstellung durch Elektrolyse und anschließende Rektifizierung nach einem von CLUSIUS und STARKE<sup>12</sup> angegebenen Verfahren; Reinheit der Gase besser als 99,9%). Der Einfluß der Beimengungen konnte in allen Fällen vernachlässigt werden.

### 3. Durchführung der Versuche

Nachdem die Apparatur sorgfältig evakuiert worden war, wurden die beiden Diffusionszylinder mit den Diffusionspartnern gefüllt, z. B. der eine mit reinem H<sub>2</sub>, der zweite mit einem Gemisch von H<sub>2</sub> und HT. Die Gase passierten vor dem Eintritt in die Zylinder Doppelkühlfallen mit flüssigem Stickstoff.

Die aktive Komponente (also z. B. HT) wurde jeweils in Spurenkonzentration zugesetzt (ca.  $10^{-2}$  mC). Wenn Druck und Temperatur der beiden Gasräume gleich waren, wurde der Versuch durchgeführt. Dabei wurde der Absolutdruck stets im Bereich 738–742 Torr und die Temperatur zu 24 °C gewählt.

Bei jedem der untersuchten Systeme ließ man die Tritium-haltigen Moleküle sowohl vom unteren nach dem oberen Zylinder, als auch in der Gegenrichtung diffundieren. Beide Versuchsreihen lieferten in der Regel gleiche  $D$ -Werte; die größte Abweichung trat bei H<sub>2</sub>–T<sub>2</sub> auf und betrug 0,6%.

Die Auswertung der Messungen beruht auf der Bestimmung und dem Vergleich der mittleren Konzentrationen des aktiven Gases in den Zylindern. Die Proben wurden nicht früher als fünf Stunden nach dem Trennen der Zylinder entnommen. Von jedem der beiden Zylinder wurde vor und nach dem Experiment jeweils eine Probe untersucht. Die Entnahme am aktiven Zylinder vor dem Experiment lieferte die Anfangskonzentration und ermöglichte durch Vergleich mit den beiden Analysen nach dem Experiment eine Kontrolle der Aktivitätsbilanz. Die Entnahme am inaktiven Zylinder vor dem Experiment diente der laufenden Überprüfung des

<sup>2</sup> P. HARTECK u. H. W. SCHMIDT, Z. Phys. Chem. **B 21**, 447 [1933].

<sup>3</sup> H. R. HEATH, T. L. IBBS u. N. E. WILD, Proc. Roy. Soc., London A **178**, 380 [1941].

<sup>4</sup> L. WALDMANN, Naturwiss. **32**, 223 [1944]; Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946].

<sup>5</sup> W. GROTH u. P. HARTECK, Z. Phys. Chem., Leipzig **199**, 114 [1952].

<sup>6</sup> P. J. BENDT, Phys. Rev. **110**, 85 [1958].

<sup>7</sup> I. AMDUR u. J. W. BEATTY JR., J. Chem. Phys. **42**, 3361 [1965]. — J. W. BEATTY JR., Thesis, Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass. 1960.

<sup>8</sup> E. A. MASON, B. K. ANNIS u. M. ISLAM, J. Chem. Phys. **42**, 3364 [1965].

<sup>9</sup> Diese Arbeit.

<sup>10</sup> L. E. BOARDMAN u. N. E. WILD, Proc. Roy. Soc., London A **162**, 511 [1937]. — H. BRAUNE u. F. ZEHLE, Z. Phys. Chem. B **49**, 247 [1941].

<sup>11</sup> J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforschg. **16a**, 133 [1961].

<sup>12</sup> K. CLUSIUS u. K. STARKE, Z. Naturforschg. **4a**, 549 [1949].

Nulleffektes (schwacher memory-Effekt des Zählrohrs) und der Inaktivität dieses Zylinders vor dem Versuch.

Von den Zählraten kann mit Hilfe der bekannten Volumina auf die mittlere Konzentration der aktiven Komponente im jeweiligen Zylinder geschlossen werden. Die Zählraten müssen bezüglich der Totzeit  $\tau$  der Zählanordnung korrigiert werden;  $\tau$  wurde mit der Zweiprobenmethode nach BEERS<sup>13</sup> bestimmt. Zwischen gemessener Zählrate  $R_m$  und „wirklicher“ Rate  $R_w$  besteht die Beziehung<sup>14</sup>

$$R_w = R_m / (1 - \tau R_m).$$

Aus den so bestimmten mittleren Konzentrationen vor und nach dem Experiment, der Versuchszeit  $t$  und der Geometrie der Apparatur läßt sich der Diffusionskoeffizient  $D$  berechnen.

#### 4. Auswertung der Versuche

Während der auf der Drehscheibe sitzende Zylinder geometrisch ideal war, befand sich an der unteren Stirnfläche des unteren Zylinders ein Füllstutzen vom Volumen  $V$ . In die Rechnungen wurde deshalb eine effektive Länge des unteren Zylinders (Quer-

schnitt  $q$ ) eingesetzt, die um  $V/q = 7,5$  mm, d. h. um 1,7% größer war als seine Länge bis zur unteren Stirnfläche.

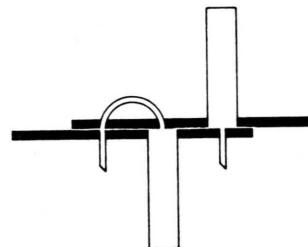


Abb. 1. Diffusionsapparatur mit idealer Geometrie. Abwicklung einer zur Drehachse koaxialen, durch die peripheren Bohrungen der Dreh- und Grundscheibe gelegten Zylinderfläche.

Es sei hier angemerkt, daß man den Füllstutzen durch eine Konstruktion im Sinne von Abb. 1 hätte vermeiden können.

Eine der bekannten Lösungen<sup>15</sup> der zweiten Fickschen Gleichung unter den gegebenen Anfangs- und Randbedingungen führt zu dem Ausdruck:

$$\frac{\overline{c(t)_1} - \overline{c(t)_2}}{\overline{c(t)_1} + \overline{c(t)_2}} = \frac{\frac{\alpha}{\pi^2} \left( \frac{1}{h} + \frac{1}{\alpha-h} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin^2 \frac{n\pi h}{\alpha} \exp \left[ -D \left( \frac{n\pi}{\alpha} \right)^2 t \right]}{\frac{h}{\alpha} + \frac{\alpha}{\pi^2} \left( \frac{1}{h} - \frac{1}{\alpha-h} \right) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \sin^2 \frac{n\pi h}{\alpha} \exp \left[ -D \left( \frac{n\pi}{\alpha} \right)^2 t \right]}, \quad (1)$$

wo  $\overline{c(t)_1}$  und  $\overline{c(t)_2}$  die zur Zeit  $t$  in den Zylindern 1 und 2 vorhandenen mittleren Konzentrationen der aktiven Komponente sind. Diese war am Anfang nur in Zylinder 1.  $h$  ist die effektive Länge des Zylinders 1 und  $\alpha - h$  die Länge des Zylinders 2. Es wurden im allgemeinen so lange Diffusionszeiten  $t$  gewählt ( $t \approx 10$  min), daß nur das erste Glied ( $n=1$ ) der in (1) vorkommenden Summe berücksichtigt werden mußte. Dann ließ sich  $D$  aus den Meßdaten mittels Gl. (1) leicht berechnen.

Einige Versuche wurden auch mit so kurzen Diffusionszeiten ( $t \approx 1$  min) durchgeführt, daß der für unendlich lange Zylinder gültige Ausdruck<sup>16</sup>

$$\frac{\overline{c_{1,2}(t)}}{\overline{c_{2,1}(t=0)}} = \left( \frac{D q^2 t}{\pi V_{1,2}^2} \right)^{1/2} \quad (2)$$

anwendbar wurde, wo  $\overline{c_{1,2}(t)}$  die zur Zeit  $t$  im Zylinder 1, 2 vom Volumen  $V_{1,2}$  vorhandene mittlere

Konzentration der aktiven Komponente,  $c_{2,1}(t=0)$  die im anderen Zylinder vorhandene Anfangskonzentration und  $q$  der Zylinder-Querschnitt ist. Diese Versuche dienten zur Kontrolle von Fehlern, die von Gasbewegungen beim Verbinden und Trennen der Zylinder (verursacht durch einen evtl. verbliebenen Druckunterschied und Scherungskräfte) und von kleinen Abweichungen von der idealen Geometrie der Diffusionszelle herrühren könnten. Bei solchen Kurzzeit-Versuchen war die Bestimmung der Diffusionszeit etwas heikel, denn bei dem Drehvorgang waren die Zylinder während jeweils etwa 4 Sekunden weder ganz getrennt noch ganz verbunden. Das Zeitintervall zwischen den Mitten der beiden einen Versuch begrenzenden Drehzeiten wurde als effektive Diffusionszeit angesehen. Bei diesen Kurzzeit-Versuchen wurden die gleichen  $D$ -

<sup>13</sup> Y. BEERS, Rev. Sci. Instrum. **13**, 72 [1942].

<sup>14</sup> H. LINDEMAN u. E. MORTEL, Physica **30**, 969 [1964].

<sup>15</sup> PH. FRANK u. R. v. MISES, Differentialgleichungen der Physik, Bd. II, Vieweg, Braunschweig 1934, S. 578.

<sup>16</sup> W. JOST, Diffusion in Solids, Liquids, Gases, Academic Press, New York 1952, S. 22.

Gemisch		H <sub>2</sub> -HT	H <sub>2</sub> -DT	H <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> -HT	D <sub>2</sub> -DT	D <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>
<i>D</i>	gemessen	1,274	1,212	1,207	1,044	0,989	0,956
	ausgeglichen	1,274	1,224	1,203	1,051	0,987	0,953
$\sqrt{\mu} D$	gemessen	1,471	1,449	1,478	1,476	1,474	1,481
	ausgeglichen	1,471	1,463	1,474	1,486	1,471	1,476

Werte erhalten wie bei den Langzeit-Versuchen, womit bewiesen ist, daß sich die genannten Fehlermöglichkeiten gegenüber der allgemeinen Meß-Ungenauigkeit nicht bemerkbar machen.

### Meßergebnisse und deren Ausgleich

Unter Benützung der umgekehrten Proportionalität von Druck und Diffusionskoeffizient wurden die Meßwerte auf eine Atmosphäre umgerechnet. Die für die einzelnen Gemische im Mittel gemessenen *D*-Werte und deren geschätzte Fehler sind in Tab. 2 eingetragen.

Es war notwendig, die Fehlergrenzen wegen möglicher systematischer Fehler erheblich größer als die Streubreiten nach Abb. 2 anzugeben. Die Gemische wurden nacheinander im Verlauf von zwei Jahren untersucht. Deshalb heben sich die systematischen Fehler auch bei der Betrachtung der Unterschiede zwischen den Gemischen nicht völlig heraus.

Wenn man die Moleküle eines binären Gasgemisches als Punktmassen mit beliebigem, kugelsymmetrischen Wechselwirkungspotential auffaßt, dann ergibt sich bei Anwendung der klassischen Mechanik in der ersten Näherung der kinetischen Gastheorie, daß der Interdiffusionskoeffizient *D* umgekehrt proportional zur Wurzel aus der reduzierten Masse  $\mu$  der beiden Molekülmassen ist. Danach müßte also  $\sqrt{\mu} D$  für alle Wasserstoff-Gemische denselben Wert annehmen. In Tab. 2 sind die Mittelwerte der ge-

Tab. 2. Gemessene (24 °C, 1 Atm., tritiumhaltige Moleküle in Spurenkonzentration) und unter Festhaltung des H<sub>2</sub>-HT-Wertes nach Gl. (3) und (4) ausgeglichenen *D*- und  $\sqrt{\mu} D$ -Werte in cm<sup>2</sup>/s.  $\mu$  = reduzierte Masse der Massen der beiden Gemischpartner in atomaren Einheiten. Mittlerer relativer Fehler der gemessenen *D*- und  $\sqrt{\mu} D$ -Werte für H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub> ± 2,5%, für die übrigen Gemische ± 2%. Mittlerer relativer Fehler der ausgeglichenen Werte ± 2%.

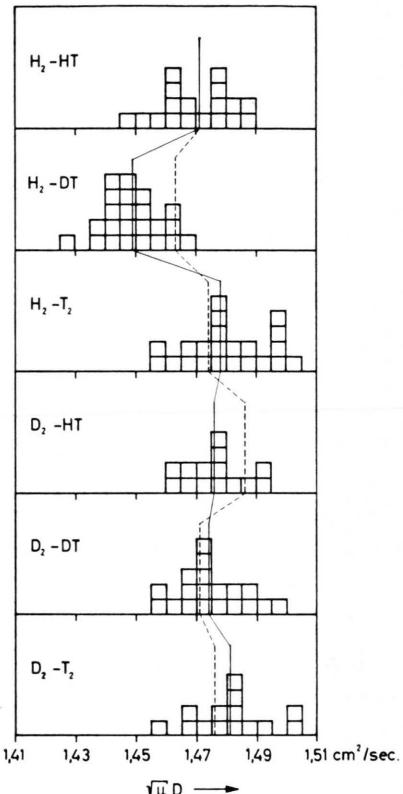


Abb. 2. Die Streuung der gemessenen  $\sqrt{\mu} D$ -Werte ( $\mu$  = reduzierte Masse der Diffusionspartner in atomaren Einheiten). Jedem Quadrat entspricht ein Diffusionsexperiment. Ausgezogene Linien: Mittelwerte, gestrichelte Linien: ausgeglichene Werte. Beide wurden jeweils verbunden.

Gemische		I	H <sub>2</sub> -HT	H <sub>2</sub> -HT	H <sub>2</sub> -HT	H <sub>2</sub> -HT	H <sub>2</sub> -HT
		II	H <sub>2</sub> -DT	H <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>	D <sub>2</sub> -HT	D <sub>2</sub> -DT	D <sub>2</sub> -T <sub>2</sub>
$Q_{\text{II}}^I$	gemess.	1,0156	0,9951	0,9964	0,9978	0,9932	
	ausgegl.	1,0052	0,9982	0,9897	1,0000	0,9964	
$(\sqrt{\mu} D)_{\text{III}}$	gem.	0,0077	-0,0025	-0,0018	-0,0011	-0,0034	
	ausg.	0,0026	-0,0009	-0,0052	0,0000	-0,0018	

Tab. 3. Quotienten *Q* von  $\sqrt{\mu} D$ -Werten.  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{III}} = (Q_I - 1)/(Q_{\text{II}} + 1)$ . Mittlerer relativer Fehler des gemessenen *Q*-Wertes für (H<sub>2</sub>-HT)/(H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>) ± 1,5%, für die anderen Gemischpaare ± 1,2%. Mittlerer Fehler des gemessenen  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{III}}$ -Wertes für (H<sub>2</sub>-HT)/(H<sub>2</sub>-T<sub>2</sub>) ± 0,0075, für die anderen Gemischpaare ± 0,0060. Mittlerer relativer Fehler der ausgeglichenen *Q*-Werte ± 1%. Mittlerer Fehler der ausgeglichenen  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{III}}$ -Werte ± 0,0050.

gemessenen  $\sqrt{\mu} D$ -Werte eingetragen, wobei  $\mu$  in atomaren Einheiten genommen ist, so daß  $\mu = 1$  für das „Gemisch“ H<sub>2</sub>–H<sub>2</sub>. Die Streuung der einzelnen  $\sqrt{\mu} D$ -Messungen geht aus Abb. 2 hervor.

Nach Tab. 2 ist die Beziehung  $D \sim \mu^{-1/2}$  innerhalb der angegebenen Fehlergrenzen beinahe erfüllt. Die Quotienten  $Q$  der  $\sqrt{\mu} D$ -Werte sind aber, wie wir durch eine eingehende Fehlerbetrachtung festgestellt haben, mit weniger großen Fehlern behaftet als die  $\sqrt{\mu} D$ -Werte selbst, und die Abweichungen der  $Q$ -Werte von 1 können nicht nur von Meßfehlern herrühren.

In Tab. 3 sind die gemessenen Quotienten  $Q$  mit ihren Fehlergrenzen angegeben.

Da zwischen den  $D$ -Werten und den beteiligten Massen ein Zusammenhang bestehen muß, ist es möglich, die gemessenen Werte durch eine Ausgleichsrechnung zu korrigieren. Dazu führen wir die Größen

$$(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}} = \frac{(\sqrt{\mu} D)_{\text{I}} - (\sqrt{\mu} D)_{\text{II}}}{(\sqrt{\mu} D)_{\text{I}} + (\sqrt{\mu} D)_{\text{II}}}$$

ein<sup>17</sup>, wo I und II zwei binäre Wasserstoffgemische bezeichnen und stellen  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}}$  als Potenzreihe von relativen Massendifferenzen dar.  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}}$  hängt entsprechend den acht beteiligten Atommassen von sieben voneinander unabhängigen relativen Massendifferenzen

$$m_{ik} = (m_i - m_k) / (m_i + m_k)$$

ab. Wir führen die Atommassen  $m_A$ ,  $m_C$ ,  $m_B$ ,  $m_D$ ,  $m_a$ ,  $m_c$ ,  $m_b$  und  $m_d$ , die Molekülmassen  $m_1 = m_A + m_C$ ,  $m_3 = m_B + m_D$ ,  $m_2 = m_a + m_c$  und  $m_4 = m_b + m_d$  und die „Gemismassen“  $m_I = m_1 + m_3$  und  $m_{II} = m_2 + m_4$  ein und verwenden folgende 7 relativen Massendifferenzen: die zwischengemischliche  $m_{\text{I II}}$ , die zwei innergemischlichen  $m_{13}$  und  $m_{24}$  und die vier innermolekularen  $m_{AC}$ ,  $m_{BD}$ ,  $m_{ac}$  und  $m_{bd}$ .

Da  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}}$  bei Vertauschung der Gemische das Vorzeichen wechselt, bei Vertauschung der Moleküle eines Gemisches<sup>18</sup> oder bei Vertauschung der Atome eines Moleküls aber ungeändert bleibt, enthält die Entwicklung von  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}}$  nach Potenzen von  $m_{ik}$  in der quadratischen Näherung nur drei

Glieder:

$$(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}} = C_1 m_{\text{I II}} + C_2 (m_{13}^2 - m_{24}^2) + C_3 (m_{AC}^2 + m_{BD}^2 - m_{ac}^2 - m_{bd}^2). \quad (3)$$

Aus unseren fünf experimentellen  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}}$ -Werten haben wir nach der Methode der kleinsten Quadrate die drei  $C$ -Werte der Gl. (3) bestimmt. Man findet

$$C_1 = 0,0555, \quad C_2 = 0,0245, \quad C_3 = 0,0416. \quad (4)$$

In Tab. 3 sind die ausgeglichenen  $(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}}$ - und  $Q_{\text{II}}^{\text{I}}$ -Werte eingetragen. Die Fehler der ausgeglichenen Werte sind ungefähr um  $\sqrt{5}/3$  kleiner als die der Meßwerte selbst, weil in die Ausgleichsrechnung 5 Meßwerte eingingen bei nur 3 verfügbaren Parametern. Mit Hilfe der korrigierten  $Q_{\text{II}}^{\text{I}}$ -Werte kann man korrigierte  $\sqrt{\mu} D$ - und  $D$ -Werte berechnen, wenn man den  $D$ -Wert für eines der Gemische festhält. Wir haben das Gemisch H<sub>2</sub>–HT als Bezugs-gemisch gewählt und die ausgeglichenen  $\sqrt{\mu} D$ - und  $D$ -Werte für die übrigen Gemische in Tab. 2 aufgenommen (siehe auch Abb. 2).

## Diskussion

### a) Vergleich mit anderen Diffusionsmessungen

Zunächst sollen unsere Ergebnisse mit denen anderer Autoren verglichen werden. Was das Mittel aus den sechs  $\sqrt{\mu} D$ -Werten der von uns untersuch-

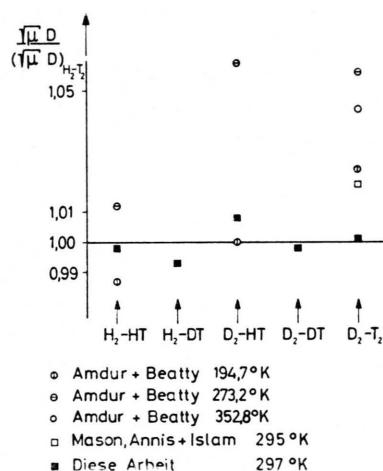


Abb. 3. Die Abweichungen vom  $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz.

<sup>17</sup> In dieser Arbeit gilt für beliebige Bedeutung der Größen  $x$  und der Indizes  $i$  und  $k$  stets die Definition

$$x_{ik} = (x_i - x_k) / (x_i + x_k).$$

<sup>18</sup> Die Invarianz gegen innergemischliche Molekülvertauschung ist nur für äquimolare Gemische selbstverständlich. Sie allgemein vorauszusetzen ist eine Näherung, die wegen der nur geringen Abhängigkeit des Interdiffusionskoeffizienten vom Mischungsverhältnis gerechtfertigt ist.

ten Gemische betrifft, so paßt dieses befriedigend zu den Ergebnissen von MASON, ANNIS und ISLAM<sup>8</sup> sowie BENDT<sup>6</sup>:

$$\text{Arbeit}^8: 22^\circ\text{C}, \sqrt{\mu} D = 1,455 \text{ cm}^2/\text{s};$$

$$\text{Arbeit}^6: 23^\circ\text{C}, \sqrt{\mu} D = 1,467 \text{ cm}^2/\text{s};$$

diese Arbeit : 24 °C,  $\sqrt{\mu} D = 1,474 \text{ cm}^2/\text{s}$

$$(\sqrt{\mu} = 1 \text{ für das „Gemisch“ H}_2 - \text{H}_2).$$

Um unsere ausgeglichenen Ergebnisse bezüglich der Abweichungen vom  $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz mit denen von AMDUR und BEATTY<sup>7</sup> sowie MASON, ANNIS und ISLAM<sup>8</sup> zu vergleichen, sind in Abb. 3  $(\sqrt{\mu} D) / (\sqrt{\mu} D)_{\text{H}_2-\text{T}_2}$ -Werte für die Gemische  $\text{H}_2 - \text{HT}$ ,  $\text{H}_2 - \text{DT}$ ,  $\text{D}_2 - \text{HT}$ ,  $\text{D}_2 - \text{DT}$  und  $\text{D}_2 - \text{T}_2$  aufgetragen. Hier zeigen sich große Diskrepanzen. Während nach unseren Messungen die Abweichungen vom  $D \sim \mu^{-1/2}$ -Gesetz beim Vergleich zweier Gemische 1,6% nicht überschreiten, betragen sie nach den amerikanischen Autoren bis zu 6%. In experimenteller Hinsicht sind in der Arbeit<sup>7</sup> einige mögliche Fehlerquellen vorhanden gewesen, die bei uns nicht gegeben waren und die die Diskrepanzen vielleicht verursacht haben:

1. Beim Betätigen des Öffnungsmechanismus änderte sich der Druck.
2. Am Öffnungsmechanismus befand sich ein Totvolumen.
3. Die Richtungsvertauschung des Diffusionsorganges führte zu recht unterschiedlichen  $D$ -Werten, aus denen der Endwert berechnet werden mußte.
4. Die Apparatur bestand aus Metall bei Temperaturen bis zu 80 °C, und trotzdem wird die Möglichkeit eines chemischen Isotopenaustausches nicht diskutiert.

### b) Vergleich mit anderen Transportgrößen

Die Ergebnisse unserer Diffusionsmessungen an Wasserstoffgemischen sollen nun mit entsprechenden Ergebnissen von Messungen der Viskosität ( $\eta$ ), der Wärmeleitfähigkeit ( $\lambda$ ) und der Thermodiffusion verglichen werden. Vergleichbare Größen sind die relative  $\sqrt{\mu} D$ -Differenz  $2(\sqrt{\mu} D)_{12}$ , die relative  $\sqrt{\mu}/\eta$ -Differenz  $2(\sqrt{\mu}/\eta)_{12}$ , die relative  $\sqrt{\mu} \lambda$ -Differenz  $2(\sqrt{\mu} \lambda)_{12}$  und der Thermodiffusionsfaktor  $\alpha_{13}$ , denn  $\alpha_{13}$  verschwindet für MAXWELLSche Moleküle, und die übrigen Größen verschwinden für beliebige Zentralkraftgesetze in der ersten Näherung der kinetischen Gastheorie.

Aus den aus unserem Institut stammenden Diffusions- und Thermodiffusionsmessungen, den Viskositätsmessungen von KESTIN und NAGASHIMA<sup>19</sup> an  $\text{H}_2$ ,  $\text{HD}$  und  $\text{D}_2$  bei 20 °C und den Wärmeleitfähigkeitsmessungen von UBBINK<sup>20</sup> an  $\text{H}_2$  und  $\text{D}_2$  bei 0 °C berechnet sich

$$2(\sqrt{\mu} D)_{12} = 0,111 m_{12} + 0,049(m_{13}^2 - m_{24}^2) + 0,083(m_{AC}^2 + m_{BD}^2 - m_{ac}^2 - m_{bd}^2), \quad (5)$$

$$2(\sqrt{\mu}/\eta)_{12} = 0,002 m_{12} - 0,841(m_{AC}^2 - m_{ac}^2), \quad (6)$$

$$2(\sqrt{\mu} \lambda)_{12} = 0,075 m_{12}, \quad (7)$$

$$\alpha_{13} = 0,429 m_{13} - 0,112(m_{AC}^2 - m_{BD}^2). \quad (8)$$

Die positiven Vorzeichen der bei  $m_{12}$  und  $m_{13}$  in den Gln. (5) und (7) stehenden Koeffizienten 0,111 und 0,075 lassen erkennen, daß die  $\sqrt{\mu} D$ - und  $\sqrt{\mu} \lambda$ -Werte um so größer sind, je schwerer die beteiligten Moleküle bei sonst gleichen Moleküleigenschaften sind. Dies könnte damit zusammenhängen, daß schwere Wasserstoffmoleküle „kleiner“ sind als leichte. Was die Unsymmetrie der Massenverteilung im Molekül betrifft, so vergrößert diese, wie aus den Vorzeichen der Koeffizienten 0,083, -0,841 und -0,112 folgt, bei sonst gleichen Moleküleigenschaften  $\sqrt{\mu} D$ ,  $\eta/\sqrt{\mu}$  und die Thermodiffusion zur warmen Seite.

### c) Größe der Wasserstoffmoleküle

Für die Beurteilung der „Größe“ der Moleküle ist es interessant, die Massenabhängigkeit des Kernabstandes aus den Ergebnissen der Molekülspektroskopie zu entnehmen. Für das zeitliche Mittel des Kernabstandes  $l$  im Grundzustand der Vibration, der bei Zimmertemperatur fast ausschließlich besetzt ist, findet man die in Tab. 4 des Anhangs verzeichneten Quotienten. Dem entspricht näherungsweise die Darstellung

$$2l_{12} = -0,0116 m_{12} + 0,0060(m_{AC}^2 - m_{ac}^2). \quad (9)$$

Die relativen Unterschiede des „Moleküldurchmessers“ dürften vielleicht halb so groß sein wie die des Kernabstandes. Andererseits geht der „Moleküldurchmesser“ im wesentlichen umgekehrt quadratisch in die Transportgrößen  $D$ ,  $\eta$  und  $\lambda$  ein. Der Koeffizient 0,0116 der Gl. (9) kann also direkt mit den Koeffizienten 0,111, -0,002 und 0,075 der Gln. (5), (6) und (7) verglichen werden, und man sieht, daß der auf diesem Wege abgeschätzte Iso-

<sup>19</sup> J. KESTIN u. A. NAGASHIMA, Phys. Fluids 7, 730 [1964].

<sup>20</sup> J. U. UBBINK, Physica 14, 165 [1948].

topieeffekt der Molekülgröße einen nicht vernachlässigbaren Beitrag zu den durch (5), (6) und (7) dargestellten Relativgrößen liefert.

Erwähnt seien in diesem Zusammenhang Auswertungen von Viskositätsmessungen<sup>19</sup> und von Messungen des zweiten Virialkoeffizienten<sup>21, 22</sup> unter Zugrundelegung des LENNARD-JONES-Potentials. Sie ergaben, daß der Längenparameter  $\sigma$  dieses Potentials für H<sub>2</sub> um 0,2–0,5% größer ist als für D<sub>2</sub>.

#### d) Diffusion rauher Kugeln

Von den bis zu Ausdrücken für den Diffusionskoeffizienten durchgeführten Rechnungen der kinetischen Gastheorie enthält nur das Modell der rauen Kugeln die Möglichkeit, zwischen symmetrischen und unsymmetrischen Molekülen zu unterscheiden. Die rauen Kugeln sind zwar symmetrisch, man pflegt aber ihr Trägheitsmoment gleich dem des betrachteten zweiatomigen Moleküls zu setzen, und dessen Trägheitsmoment ist von seiner Symmetrie abhängig. Die Trägheitsmomente von HT und D<sub>2</sub> sind z. B. in atomaren Einheiten  $\frac{3}{4} l^2$  und  $l^2$ , wo  $l$  der Kernabstand ist. Wir wollen prüfen, ob das Modell der rauen Kugeln den Einfluß der Molekül-Symmetrie auf den Diffusionskoeffizienten dem Vorzeichen nach in der beim Wasserstoff beobachteten Weise wiedergibt und vergleichen zu diesem Zweck die Selbstdiffusion in HT (Gemisch I) und D<sub>2</sub> (Gemisch II). Nach Gl. (5) ist für diesen Fall

$$2(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}} = 0,042. \quad (10)$$

Im Modell der rauen Kugeln ist für Selbstdiffusion

$$\sqrt{\mu} D \sim (1 + K)/(1 + 2 K),$$

wo  $K = 4 \Theta/(m d^2)$ ,  $d$  = Kugeldurchmesser,  $m$  = Kugelmasse,  $\Theta$  = Trägheitsmoment der Kugel.  $\Theta$  wird nun, wie erwähnt, mit dem Trägheitsmoment des Wasserstoffmoleküls identifiziert, obwohl dies schon wegen des Unterschieds der Rotationsfreiheitsgrade (Kugel 3 Freiheitsgrade, Hantel 2 Freiheitsgrade) fragwürdig ist. Da wir hier nur an dem Einfluß der Massenverteilung interessiert sind, machen wir bezüglich  $l$  und  $d$  für HT und D<sub>2</sub> keinen Unterschied, sondern setzen einheitlich  $l = 0,74 \text{ \AA}$  und  $d = 2,47 \text{ \AA}$ .

<sup>21</sup> A. MICHELS, W. DE GRAAF u. C. A. TEN SELDAM, Physica **26**, 393 [1960].

<sup>22</sup> K. P. SRIVASTAVA u. A. K. BARUA, Indian J. Phys. **35**, 320 [1961].

Dann ergibt die Ausrechnung

$$2(\sqrt{\mu} D)_{\text{I II}} = 0,018. \quad (11)$$

Am Vergleich von (11) mit (10) sieht man, daß das Modell der rauen Kugeln insofern mit der Wirklichkeit übereinstimmt, als HT tatsächlich schneller diffundiert als D<sub>2</sub>. Eine Übereinstimmung in der Größe des Effektes war ohnedies nicht zu erwarten.

#### e) Zweite Näherung der kinetischen Gastheorie

Die Wurzelregel ergibt sich nach der Theorie einatomiger Gase nur in 1. Näherung. Es ist daher zu prüfen, ob die bei den Diffusionsmessungen gefundenen Abweichungen Effekte der 2. Näherung sind. Legt man für alle Wasserstoff-Isotope ein LENNARD-JONES-Potential mit dem Parameter  $\varepsilon/k = 33,3 \text{ }^\circ\text{K}$  und gleichem  $\sigma$  zugrunde, so ergibt sich

$$(\sqrt{\mu_I [D_I]_2}) / (\sqrt{\mu_{II} [D_{II}]_2}) = (1 - \Delta_{II}) / (1 - \Delta_I),$$

wobei  $[ ]_2$  zweite Näherungen und  $\Delta_{II, I}$  kleine Größen sind, die von den – bei HIRSCHFELDER<sup>23</sup> tabellierten – reduzierten Stoßintegralen und den Molekülmassen abhängen. Um dies mit den gefundenen Abweichungen einfach vergleichen zu können, entwickelt man analog wie zuvor und erhält aus den  $\Delta$ -Werten zweier Gemischpaare

$$2(\sqrt{\mu} [D]_2)_{\text{I II}} = 0,009 m_{II} - 0,016 (m_{13}^2 - m_{24}^2).$$

Der Vergleich mit den Koeffizienten der Gl. (5) zeigt, daß der Beitrag der 2. Näherung nicht vernachlässigt werden darf.

#### Anhang: Kernabstände und Nullpunktvibrationen

Den Molekül-Spektren (z. B. RAMAN-Spektren) kann man folgendermaßen effektive Kernabstände entnehmen: Man behandelt die beiden Kerne des Moleküls als „vibrierenden Rotator“, dessen Energieniveaus  $E_{vj}$  bzw. Termwerte  $F_{vj} = E_{vj}/(hc)$  ( $v$  = Vibrationsquantenzahl,  $j$  = Rotationsquantenzahl) sich gemäß DUNHAM<sup>24</sup> zu

$$F_{vj} = \sum_{l, k} Y_{lk} (v + \frac{1}{2})^l j^k (j+1)^k$$

<sup>23</sup> J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Gases and Liquids, J. Wiley & Sons, New York 1954.

<sup>24</sup> J. L. DUNHAM, Phys. Rev. **41**, 721 [1932].

<sup>25</sup> G. HERZBERG, Molecular Spectra and Molecular Structure, D. van Nostrand Co., New York 1950.

ergeben. Bis auf Korrekturen, die auch beim Wasserstoff klein sind, ergibt sich daraus die in der Spektroskopie häufig benutzte<sup>25</sup> Formel

$$F_{vj} = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \dots \\ + [B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2 + \dots] j(j+1) \\ - D_e j^2(j+1)^2 - \dots + H_e j^3(j+1)^3 + \dots,$$

wobei  $B_e = h/(8\pi^2 c \mu r_e^2)$  und  $r_e$  gleich dem „Abstand der Kerne in der Gleichgewichtslage“ ist, d. h. gleich dem (fiktiven) Abstand, den die Kerne hätten, wenn keinerlei Vibrations stattfinden würden.  $\mu$  ist die reduzierte Masse des Moleküls in g.  $\omega_e$ ,  $\omega_e x_e$ ,  $\omega_e y_e$ ,  $r_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$ ,  $D_e$ ,  $H_e$  sind empirische Konstanten, die den Spektren entnommen werden. Betrachtet man die Rotationsterme für festes  $v$  und vernachlässigt kleine Glieder, so erhält man

$$F'_{vj} = B_v j(j+1),$$

wo  $B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2$ .

<sup>26</sup> E. A. HYLLERAAS, Z. Phys. **96**, 643 [1935].

<sup>27</sup> W. M. JONES, J. Chem. Phys. **16**, 1077 [1948].

<sup>28</sup> R. P. BELL, Proc. Roy. Soc., London A **174**, 504 [1940].

HYLLERAAS<sup>26, 25</sup> gab an, daß man  $B_v$  auch in der Form

$$B_v = (h/8\pi^2 c \mu) \overline{r_v^{-2}}$$

(Mittelung über die Vibrationsperiode) schreiben und so mittlere Kernabstände  $\bar{l}_v = (\overline{r_v^{-2}})^{-1/2}$  für die Vibrationszustände  $v$  erhalten kann.

Mittels der für H<sub>2</sub>, HD und D<sub>2</sub> gemessenen<sup>25</sup> und für HT und T<sub>2</sub> berechneten<sup>27</sup> spektroskopischen Konstanten  $B_e$ ,  $\alpha_e$ ,  $\gamma_e$  erhält man die Rotationskonstante  $B_{v=0}$  zum niedrigsten Vibrationszustand („Nullpunkt“) und kann die mittleren Kernabstände  $\bar{l}_{v=0}$  ausrechnen, s. Tab. 4.

$i$	H <sub>2</sub>	HD	HT	D <sub>2</sub>	T <sub>2</sub>
$\bar{l}_{H_2}/\bar{l}_i$	1	1,0020	1,0025	1,0042	1,0065

Tab. 4.

Es sei noch angemerkt, daß BELL<sup>28</sup>  $\bar{l}_{H_2}/\bar{l}_{D_2} < 1,0014$  angibt, vermutlich auf Grund einer Betrachtung der reinen Vibrations.