

Diffusion in binären Gemischen von H₂, HD und D₂ bei 24 °C

K. P. MÜLLER und A. KLEMM

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

(Z. Naturforsch. **25 a**, 243–246 [1970] ; eingegangen am 25. November 1969)*Diffusion in Binary Mixtures of H₂, HD and D₂ at 24 °C*

Diffusion in a cylinder followed by catarometric analysis allowed to measure the inter-diffusion coefficient D in the systems H₂–HD, H₂–D₂ and HD–D₂ at 24 °C and 760 Torr with an estimated error of $\pm 1\%$. A dependence of D on concentration did not show up.

A least square fit combining the new measurements with less accurate earlier ones on systems containing tritium, yields the three coefficients of the expansion

$$(\sqrt{\mu} D)_{\text{III}} = 0.006 m_{\text{III}} - 0.023 (m_{13}^2 - m_{24}^2) + 0.010 (m_{\text{AC}}^2 + m_{\text{BD}}^2 - m_{\text{ac}}^2 - m_{\text{bd}}^2).$$

μ is the reduced mass of the two molecules of a mixture, and in general $x_{ik} = (x_i - x_k) / (x_i + x_k)$. Roman numbers as indices indicate mixtures, arabic ones molecules, and letters atoms. As for the masses $m_{\text{I}} = m_1 + m_3$, $m_{\text{II}} = m_2 + m_4$, $m_1 = m_{\text{A}} + m_{\text{C}}$, $m_3 = m_{\text{B}} + m_{\text{D}}$, $m_2 = m_{\text{a}} + m_{\text{c}}$, $m_4 = m_{\text{b}} + m_{\text{d}}$.

The signs of the first two coefficients in the expansion agree with the second Chapman-Enskog approximation, and that of the third coefficient with the model of loaded spheres.

Vor einigen Jahren hatten wir, um den Einfluß der innermolekularen Massenverteilung auf die Diffusion von Gasen zu untersuchen, die Diffusionskoeffizienten von HT, DT, und T₂ in H₂ und D₂ bei 24 °C und 760 Torr gemessen¹, wobei die Tritiumhaltigen Moleküle in Spuren vorlagen und mit dem Gaszählrohr nachgewiesen wurden. Hauptsächlich wegen dieser Nachweismethode war der mittlere relative Meßfehler mit $\pm 2\%$ zu groß, um die interessierenden Effekte deutlich hervortreten zu lassen.

Durch Messung der Wärmeleitfähigkeit lassen sich binäre Gasgemische genauer analysieren als mit dem Zählrohr. Diese Methode haben wir in der vorliegenden Arbeit angewandt. Spurenkonzentrationen entziehen sich dabei der Beobachtung, und der Einsatz von Tritium höherer Konzentration hätte neue Probleme mit sich gebracht. Deshalb beschränkten wir uns auf die Systeme H₂–HD, HD–D₂ und H₂–D₂. Die betreffenden Diffusionskoeffizienten konnten wir auf schätzungsweise $\pm 1\%$ genau messen.

Eine Abhängigkeit der Diffusionskoeffizienten D von der Konzentration war nicht festzustellen, und so durften unsere alten und alle neuen Messungen gemeinsam zu einer Neubestimmung der ersten drei Koeffizienten der Entwicklung der relativen $\sqrt{\mu} D$ -Differenzen (μ = reduzierte Masse zweier Gemisch-

partner) nach relativen Massendifferenzen herangezogen werden, wobei den neuen Messungen wegen ihrer Genauigkeit die größeren Gewichte zukamen. Das lineare Glied dieser Entwicklung berücksichtigt die Massensumme der Gemischpartner, und von den beiden quadratischen Gliedern enthält das erste die Massendifferenz der Gemischpartner und das zweite deren innermolekulare Massendifferenzen.

Nach der zweiten Näherung der Chapman-Enskog'schen Theorie² ist für ein Lennard-Jones-Potential mit bewährten Parametern das lineare Glied positiv und das quadratische Glied negativ. Beide Vorzeichen werden durch unsere Messungen bestätigt. Das in der monoatomaren Theorie nicht auftretende quadratische Glied ergab sich als positiv, was mit dem Resultat von Rechnungen übereinstimmt, die SANDLER und DAHLER³ am Modell der beladenen Kugeln für das System D₂ – HT durchgeführt haben. Auch Rechnungen von VAN DE REE⁴ an einem Modell, bei dem das Zentrum eines Lennard-Jones-Potentials um den Schwerpunkt des Moleküls rotiert, werden zum Vergleich herangezogen. Da die relativen $\sqrt{\mu} D$ -Differenzen 2% nicht überschreiten, sind die empirischen Werte der Koeffizienten bei unserer Meßgenauigkeit von $\pm 1\%$ noch mit großen Fehlern behaftet.

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. A. KLEMM, Max-Planck-Institut für Chemie, D-6500 Mainz, Saarstr. 23.

¹ W. REICHENBACHER, K. P. MÜLLER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **20 a**, 1529 [1965].

² S. CHAPMAN u. T. G. COWLING, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge 1952; J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, Molecular Theory of Ga-

ses and Liquids, New York 1954; L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck. In S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. XII, Berlin 1958.

³ S. I. SANDLER u. J. S. DAHLER, J. Chem. Phys. **47**, 2621 [1967].

⁴ J. VAN DE REE, Physica **37**, 584 [1967].



Messungen

Die Diffusionsexperimente wurden mit einer Apparatur vom Loschmidt-Typ durchgeführt, welche die in Abb. 1 von Arbeit ¹ vorgeschlagene ideale Geometrie besaß und im übrigen die dort angegebenen Abmessungen hatte.

Die Gase H₂ und D₂ wurden in der früher beschriebenen Weise ^{5, 6} aus normalem bzw. schwerem Wasser durch Reduktion an erhitztem Zink hergestellt. Die HD-Gewinnung erfolgte nach ⁷ durch Umsetzen von Lithiumaluminiumhydrid mit schwerem Wasser bei 0 °C gemäß der Reaktionsgleichung



H₂ und D₂ hatten eine Reinheit besser als 99,8%, was bereits früher geprüft worden war ¹. Das HD wurde mit einem Massenspektrometer M 86 der Atlas-Werke, Bremen, analysiert. Dies ergab einen HD-Gehalt von ungefähr 99%; die Verunreinigungen sind zu etwa gleichen Teilen H₂ und D₂. Der Einfluß dieser Beimengungen auf die Meßergebnisse liegt innerhalb des experimentellen Fehlers.

Die Analyse der Gasproben erfolgte katarometrisch. Diese Methode wurde der massenspektrometrischen vorgezogen, weil sie bequemer ist und sich als hinreichend genau erwies. Die Wärmeleitfähigkeitszelle nach Schleiermacher wurde mit Gemischen bekannter Zusammensetzung geeicht. Es ergab sich ein linearer Zusammenhang zwischen dem Zellwiderstand und der Konzentration einer Komponente. Die Gesamtanalysengenauigkeit betrug ungefähr 0,5%.

Meßergebnisse

Die Auswertung der Diffusionsexperimente geschah wie in Arbeit ¹. Die Diffusion im System H₂–D₂ wurde 14-mal gemessen, und zwar bei sechs verschiedenen mittleren D₂-Konzentrationen im Bereich von 5 bis 95%. Eine Korrelation zwischen den D -Werten und der Konzentration war nicht zu bemerken. Deshalb wurde bei den Systemen H₂–HD und HD–D₂ der Kontakt der reinen Gase als Anfangsbedingung für den Diffusionsvorgang gewählt. Die unter Verwendung der umgekehrten Proportionalität von p und D von 740 Torr (Meßdruck) auf 760 Torr umgerechneten D -Werte sind, zusammen mit den Ergebnissen der Arbeit ¹, in Tab. 1 eingetragen. Die Streuung der einzelnen $\sqrt{\mu}D$ -Meßwerte geht aus Abb. 1 hervor. Der geschätzte mittlere relative Fehler der drei neuen Messungen beträgt $\pm 1\%$. Bezüglich der Messungen anderer Autoren kann

auf ¹ verwiesen werden, da inzwischen keine neuen Experimente über Diffusion in binären Wasserstoffgemischen publiziert worden sind. Wir glauben, daß unsere Ergebnisse die derzeit zuverlässigsten sind.

System	D		$\sqrt{\mu}D$	
	gemessen	ausgegl.	gem.	ausgegl.
H ₂ –HD	1,349 \pm 0,013	1,342	1,478	1,470
H ₂ –HT	1,274 \pm 0,025	1,274	1,471	1,471
H ₂ –D ₂	1,268 \pm 0,013	1,268	1,464	1,464
H ₂ –DT	1,212 \pm 0,024	1,223	1,449	1,462
H ₂ –T ₂	1,207 \pm 0,030	1,190	1,478	1,457
HD–D ₂	1,126 \pm 0,011	1,127	1,474	1,475
D ₂ –HT	1,044 \pm 0,021	1,047	1,476	1,481
D ₂ –DT	0,989 \pm 0,020	0,989	1,474	1,475
D ₂ –T ₂	0,956 \pm 0,019	0,951	1,481	1,473

Tab. 1. Gemessene (24 °C; 1 Atm.) und unter Festhaltung des H₂–D₂-Wertes nach Gl. (1) ausgeglichene D - und $\sqrt{\mu}D$ -Werte in cm² s⁻¹. μ =reduzierte Masse der Massen der beiden Gemischpartner in atomaren Einheiten. Mittlerer relativer Fehler der ausgeglichenen Werte $\pm 1\%$.

Um aus den einzelnen $\sqrt{\mu}D$ -Werten empirische Gesetzmäßigkeiten ableiten zu können, denen alle isotopen Wasserstoffgemische folgen, wurden in ¹ die relativen $\sqrt{\mu}D$ -Differenzen nach relativen Massendifferenzen entwickelt. In quadratischer Näherung ergab sich

$$(\sqrt{\mu}D)_{\text{I II}} = C_1 m_{\text{I II}} + C_2 (m_{13}^2 - m_{24}^2) + C_3 (m_{\text{AC}}^2 + m_{\text{BD}}^2 - m_{\text{ac}}^2 - m_{\text{bd}}^2). \quad (1)$$

Dabei ist generell $x_{ik} = (x_i - x_k)/(x_i + x_k)$. Als Indizes bezeichnen die römischen Zahlen Gemische, die arabischen Moleküle und die Buchstaben Atome. Für die Massen gilt $m_{\text{I}} = m_1 + m_3$, $m_{\text{II}} = m_2 + m_4$, $m_1 = m_{\text{A}} + m_{\text{C}}$, $m_3 = m_{\text{B}} + m_{\text{D}}$, $m_2 = m_{\text{a}} + m_{\text{c}}$ und $m_4 = m_{\text{b}} + m_{\text{d}}$.

Mit H₂–D₂ als Bezugsgemisch II errechnen sich die drei Koeffizienten der Entwicklung (1) aus den nunmehr acht gemessenen $(\sqrt{\mu}D)_{\text{I, II}}$ -Werten unter Berücksichtigung der unterschiedlichen Meßfehler nach der Methode der kleinsten Abweichungsquadrate zu

$$C_1 = 0,006, \quad C_2 = -0,023, \quad C_3 = 0,010. \quad (2)$$

In Arbeit ¹ hatte sich aus den damals fünf empirischen $(\sqrt{\mu}D)_{\text{I II}}$ -Werten mit ihren größeren Meß-

⁵ J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **16 a**, 133 [1961].

⁶ W. REICHENBÄCHER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **19 a**, 1051 [1964].

⁷ I. WENDER, R. A. FRIEDEL u. M. ORCHIN, J. Am. Chem. Soc. **71**, 1140 [1949]; A. FOOKSON, P. POMERANTZ u. E. H. RICH, J. Res. Nat. Bur. Stand. **47**, 31 [1951].

fehlern $C_1 = 0,056$, $C_2 = 0,024$, $C_3 = 0,042$ ergeben. Unsere neuen Messungen machen also eine erhebliche Änderung an unserer älteren Koeffizienten-Bestimmung nötig. Die mit den neuen Koeffizienten (2) nach (1) berechneten Werte sind als ausgeglichene Werte in Tab. 1 und Abb. 1 eingetragen. Es ist ein Zufall, daß der ausgeglichene Wert für H_2 -HT mit dem gemessenen übereinstimmt, obwohl dieses System nicht mehr wie in Arbeit ¹ das Bezugssystem ist.

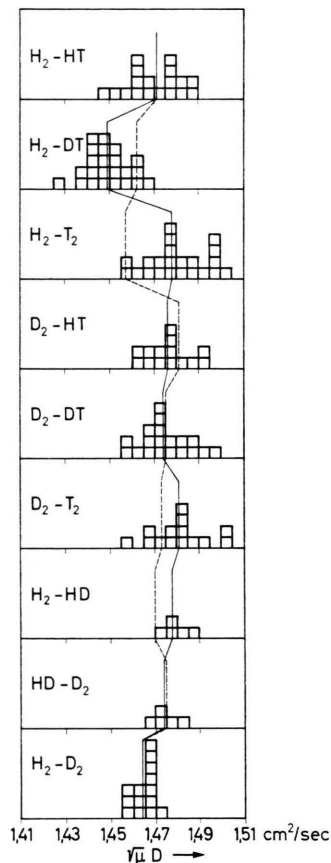


Abb. 1. Die Streuung der gemessenen $\sqrt{\mu} D$ -Werte (μ =reduzierte Masse der Gemischpartner in atomaren Einheiten). Jedem Quadrat entspricht ein Diffusionsexperiment. Ausgezogene Linie: Mittelwerte; gestrichelte Linie: ausgeglichene Werte nach Gl. (4).

Diskussion

Nach der ersten Näherung der Chapman-Enskog'schen Theorie ist der Diffusionskoeffizient D kon-

zentrationenunabhängig. Da der Diffusionskoeffizient im System H_2 - N_2 bei 25 °C nur um 7% ansteigt, wenn der Molenbruch des Stickstoffes von 0 nach 1 geht⁸, ist es plausibel, daß wir im System H_2 - D_2 , dessen Partner sich viel weniger unterscheiden als H_2 und N_2 , im Rahmen unserer Meßgenauigkeit keine Konzentrationsabhängigkeit feststellen konnten. Auch in den Systemen CO_2 - O_2 und CO_2 - N_2 war keine Konzentrationsabhängigkeit nachweisbar⁹.

Bei binären Gemischen bestehen zwischen den Selbst- und Interdiffusionskoeffizienten D_1 , D_2 und D und den Reibungskoeffizienten r_{11} , r_{22} und r_{12} die Beziehungen¹⁰

$$\begin{aligned} D_1 &= RT[(1-\gamma)r_{11} + \gamma r_{12}]^{-1}, \\ D_2 &= RT[\gamma r_{22} + (1-\gamma)r_{12}]^{-1}, \\ D &= (\partial \ln a / \partial \ln \gamma) RT / r_{12}, \end{aligned}$$

wo a die Aktivität und γ der Molenbruch der Komponente 2 ist. Für ideale Gase gilt $\partial \ln a / \partial \ln \gamma = 1$. Ferner ist r_{ik} bei Isotopengemischen mit isotopieunabhängiger zwischenmolekularer Wechselwirkung in der ersten Näherung der Chapman-Enskog'schen Theorie proportional zur Wurzel aus der reduzierten Masse der Moleküle i und k . Im Rahmen dieser Näherungen ergibt sich für Gemische aus H_2 und D_2

$$\begin{aligned} D_{H_2}/D &= [\sqrt{3/4} + (1 - \sqrt{3/4})\gamma_{D_2}]^{-1}, \\ D_{D_2}/D &= [1 + (\sqrt{3/2} - 1)\gamma_{D_2}]^{-1}. \end{aligned}$$

Diese Konzentrationsabhängigkeiten von D_{H_2} und D_{D_2} sind in Abb. 2 zusammen mit Meßpunkten für D aufgetragen.

Nach der zweiten Näherung der Chapman-Enskog'schen Theorie ist, wenn für die Wasserstoffisotope ein Lennard-Jones-Potential mit $\epsilon/k = 33,3$ °K und massenunabhängigem σ zugrunde gelegt wird, und wenn die Konzentrationsabhängigkeit von D vernachlässigt wird, die Massenabhängigkeit von D in der Schreibweise von Gl. (1) gegeben durch¹

$$(\sqrt{\mu} D)_{I\text{II}} = 0.0045 m_{I\text{II}} - 0.008(m_{13}^2 - m_{24}^2). \quad (3)$$

Vergleicht man dies mit unserem experimentellen Ergebnis

$$(\sqrt{\mu} D)_{I\text{II}} = 0.006 m_{I\text{II}} - 0.023(m_{13}^2 - m_{24}^2) + 0.010(m_{AC}^2 + m_{BD}^2 - m_{ae}^2 - m_{bd}^2), \quad (4)$$

so ist ersichtlich, daß nunmehr, im Gegensatz zu ¹, auch das Vorzeichen des zweiten Koeffizienten der

⁸ K. SCHÄFER, H. CORTE u. H. MOESTA, Z. Elektrochem. **55**, 662 [1951].

⁹ R. E. WALKER u. A. A. WESTENBERG, J. Chem. Phys. **29**, 1139, 1147 [1958]; **31**, 519 [1959]; **32**, 436 [1960].

¹⁰ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **24a**, 681 [1969].

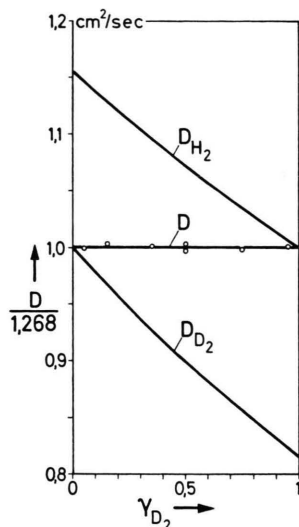


Abb. 2. Diffusionskoeffizienten in H_2 - D_2 -Gemischen bei 24°C in Abhängigkeit vom Molenbruch γ_{D_2} des D_2 . D_{H_2} und D_{D_2} Selbstdiffusionskoeffizienten von H_2 und D_2 , D Interdiffusionskoeffizient. Kreise: Mittelwerte von je zwei Meßwerten.

Entwicklung (1) nach Theorie (3) und Experiment (4) übereinstimmt.

Um das dritte Glied in (4) mit theoretischen Aussagen zu vergleichen, müssen neuere Arbeiten herangezogen werden, denn die Chapman-Enskog'sche Theorie ist monoatomar.

SANDLER und DAHLER³ geben bei ihrer Anwendung des klassischen Modells der beladenen Kugeln (glatte Kugeln mit Trägheitsmoment und exzentrischem Schwerpunkt) auf das System D_2 -HT außer Thermoeffusions- und Wärmeleitfähigkeitskoeffizienten auch Diffusionskoeffizienten an. Wenn man, wie in jener Arbeit geschehen, den Exzentrizitätsfaktor $a = m \xi^2 / 2 I$ (Masse m , Abstand des Kugelmittelpunktes vom Schwerpunkt ξ , Trägheitsmoment I) von HT auf Grund der empirischen rotatorischen

Relaxations-Stoßzahl 7 dieses Moleküls zu $a = 0.092$ ansetzt, so entnimmt man der Tab. I der Arbeit³ für äquimolare Gemische $(\sqrt{\mu} D)_{\text{II}} = 0.0139$, wo I das Gemisch D_2 -HT und II das „Gemisch“ D_2 - D_2 bezeichnet. Da für diese beiden Gemische von den in (1) vorkommenden relativen Massendifferenzen nur die innermolekulare von HT von Null verschieden ist ($m_{\text{AC}}^2 = \frac{1}{4}$), erhält man $C_3 = 0.056$, was mit unserem empirischen Wert $C_3 = 0.010$ dem Vorzeichen nach übereinstimmt.

VAN DE REE⁴ hat für das System HT- ^4He Berechnungen der Diffusions- und Thermoeffusionskoeffizienten durchgeführt, bei denen die diskreten Rotationszustände von HT als Komponenten eines chemisch reagierenden polynären Gemisches aufgefaßt werden. Zur Berechnung der erforderlichen Stoßintegrale wird für HT ein Lennard-Jones-Potential verwendet, dessen Zentrum um den Schwerpunkt des Moleküls rotiert. Da empirisch festgestellt ist, daß D_2 viel weniger inelastische Stöße ausführt als HT, können die Ergebnisse für das System HT- ^4He näherungsweise auch beim System HT- D_2 angewandt werden. Aus Tab. VI der Arbeit⁴ entnimmt man für die dem Wasserstoff mit $\epsilon/k = 33.3^\circ\text{K}$ bei 24°C entsprechende reduzierte Temperatur

$$T^* = kT/\epsilon = 9, \quad (\sqrt{\mu} D)_{\text{II}} = -0.0083,$$

wo I wieder das Gemisch D_2 -HT und II das „Gemisch“ D_2 - D_2 bezeichnet.

Dem entspricht $C_3 = -0.033$, was schlecht zum empirischen Wert $C_3 = 0.010$ paßt. Herr van de Ree hat uns aber brieflich mitgeteilt, daß seine Tabelle VI im Bereich $T^* = 9$ für unsere Zwecke zu ungenau sei. Nach seiner Tabelle wechselt C_3 bei $T^* \approx 7$ das Vorzeichen. Bei Aufwendung von mehr Rechenzeit könnte sich für den Nulldurchgang möglicherweise ein höherer T^* -Wert ergeben, wodurch die Übereinstimmung mit unserem experimentellen Ergebnis verbessert würde.