

Die Wärmeleitfähigkeiten von reinem Ortho- und Para-Deuteriumgas und ihren Gemischen bei 18,4, 19,6 und 21,0 K

W. UEBELHACK, W. EICHENAUER, K. HEINZINGER und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
und Eduard-Zintl-Institut der Technischen Hochschule Darmstadt

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1303—1306 [1971]; eingegangen am 24. Mai 1971)

The Thermal Conductivities of Pure Ortho and Pure Para Deuterium Gas and Their Mixtures at 18.4, 19.6 and 21.0 K

The results of measurements at three temperatures on gases in the whole concentration range from pure o-D₂ to pure p-D₂ are presented in the form (γ_p the molar fraction of p-D₂)

$$\lambda/\lambda(\gamma_p=0) = 1 - k_1 \gamma_p - k_2 \gamma_p^2,$$

with $k_1 = 2.17, 2.43, 2.97 \cdot 10^{-3}$ and $k_2 = 2.37, 2.27, 2.24 \cdot 10^{-3}$ for $T = 18.4, 19.6, 21.0$ K respectively. From these coefficients, and making use of the Eucken relation, the ratios of the collision cross sections have been estimated to be

$$\Omega_{pp}/\Omega_{oo} = 1 + (4.37 \pm 0.05) \cdot 10^{-3},$$

$$\Omega_{op}/\Omega_{oo} = 1 + (1.05 \pm 0.05) \cdot 10^{-3}.$$

A temperature dependence of these ratios was not detected.

Mit der vorliegenden Publikation wird eine Reihe von experimentellen Arbeiten über die Wärmeleitfähigkeit von gasförmigen Gemischen aus Ortho- und Para-Wasserstoff^{1, 2} bzw. -Deuterium^{3, 4} bei so tiefen Temperaturen, daß ein Austausch innerer Energie der Moleküle praktisch ausgeschlossen ist, zum Abschluß gebracht.

Die zitierten Untersuchungen über Deuterium beschränkten sich auf o-D₂, das Gleichgewichtsgas bei tiefen Temperaturen, und n-D₂, das aus $\frac{2}{3}$ o-D₂ und $\frac{1}{3}$ p-D₂ bestehende Gleichgewichtsgas bei hohen Temperaturen. Um aber bei einem binären System (o, p) Aussagen über drei Stoßquerschnitte (oo, op, pp) machen zu können, muß man mindestens drei Gemische verschiedener Zusammensetzung untersuchen, wobei die Zusammensetzungen um der Meßgenauigkeit willen möglichst verschieden sein sollten. Gemische aus o-D₂ und n-D₂ wären dafür wenig geeignet gewesen.

Inzwischen ist nun von DEPATIE und MILLS⁵ ein auf Verdrängungs-Gas-Chromatographie beruhendes Verfahren angegeben worden, mit dem sich reines p-D₂ trotz der beschränkten Kapazität des uns zur Verfügung stehenden Wasserstoff-Verflüssigers in

für die Messungen ausreichenden Mengen darstellen ließ. Wir konnten so unsere Messungen über den ganzen Konzentrationsbereich von reinem o-D₂ bis zu reinem p-D₂ erstrecken und Aussagen über die drei Stoßquerschnitte erhalten.

Eine Komplikation bei der Umrechnung von Leitfähigkeiten auf Stoßquerschnitte trat dadurch ein, daß die Rotationswärme von o-D₂ selbst bei der tiefsten Meßtemperatur (18,4 K) doch noch ins Gewicht fällt. Messungen bei noch tieferen Temperaturen kamen nicht in Betracht, weil sonst bei einem Mindestgasdruck von 40 Torr, der in unseren Meßzellen zur Kleinhaltung des Quotienten aus freier Weglänge und Heizdraht-Durchmesser (10 μ m) erforderlich war, die Gefahr der Kondensation des D₂ bestanden hätte. Für die Umrechnung machten wir von der zwar nicht strengen, aber empirisch bewährten Euckenschen Beziehung Gebrauch, wonach die Wärmeleitfähigkeit proportional zu $2,5 c_{trans} + c_{rot}$ ist, mit c_{trans} und c_{rot} den spezifischen Wärmen der Translation (bei konstantem Volumen) und der Rotation. Da der Rotationsbeitrag nicht groß war, wirkte sich die Art seiner Berücksichtigung nur wenig auf die errechneten Quotienten der Stoßquerschnitte aus.

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

¹ K. HEINZINGER, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **16 a**, 1338 [1961].

² K. H. MÜLLER, W. EICHENAUER, K. HEINZINGER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **25 a**, 247 [1970].

³ K. HEINZINGER, W. EICHENAUER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **18 a**, 762 [1963].

⁴ W. UEBELHACK, W. EICHENAUER, K. HEINZINGER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **22 a**, 1528 [1967].

⁵ D. A. DEPATIE u. R. L. MILLS, Rev. Sci. Instrum. **39**, 105 [1968].



Die schon früher beim D_2 bemerkte Diskrepanz zwischen den Ergebnissen unserer Leitfähigkeitsmessungen^{3,4} und den Viskositätsmessungen von BECKER, MISENTA und STEHL⁶ hat sich erneut gezeigt. Nun hat CAMANI⁷ inzwischen erneute und erweiterte Viskositätsmessungen am System ($o\text{-H}_2$, $p\text{-H}_2$) ausgeführt und festgestellt, daß BECKER und STEHL⁸ seinerzeit an diesem System zu kleine Viskositätsunterschiede gemessen hatten. Das legt die Vermutung nahe, daß die derzeit noch bestehenden Widersprüche beim System ($o\text{-D}_2$, $p\text{-D}_2$) durch neue Viskositätsmessungen zumindest teilweise behoben werden könnten. Wir führen deshalb die von uns früher⁴ vorgebrachten Überlegungen zur Deutung dieser Widersprüche vorläufig nicht fort.

Gaskinetische Rechnungen über die unterschiedlichen Transporteigenschaften der Ortho- und Para-Modifikationen liegen nur für H_2 ⁹, nicht aber für D_2 vor. Deshalb ist ein Vergleich unserer Ergebnisse beim D_2 mit Aussagen der Theorie zur Zeit noch nicht möglich.

Apparatur und Ausführung der Messungen

Für die Messung der Wärmeleitfähigkeit war ein Deuterium von hohem Reinheitsgrad erforderlich. Bereits geringfügige Verunreinigungen des Deuteriums mit Wasserstoff und Deuteriumhydrid führten zu nicht reproduzierbaren Meßergebnissen³. Deshalb wurde das in einer Druckflasche gelieferte, 99,7-proz. Deuterium nach einer Methode von CLUSIUS und STARKE¹⁰ bei 20 K rektifiziert. Das gereinigte Deuterium, dessen Reinheitsgrad besser als 99,9% war, wurde in Glaskolben von 20 l Inhalt aufbewahrt. Die Darstellung von $o\text{-D}_2$ erfolgte durch Adsorption an Aktivkohle bei der Temperatur des flüssigen Wasserstoffs. Die Trennung der Para- von der Ortho-Modifikation wurde in einer mit Al_2O_3 -Granulat bepackten und mit flüssigem Wasserstoff gekühlten Trennsäule vollzogen. Die auf Arbeiten von CUNNINGHAM und Mitarbeitern^{11,12} zurückgehende und von DEPATIE und MILLS⁵ weiterentwickelte Trennmethode beruht im wesentlichen darauf, daß auf Grund von Rotationsbehinderung die rotierenden $p\text{-D}_2$ -Moleküle gegenüber den nichtrotierenden $o\text{-D}_2$ -Molekülen bevorzugt adsorbiert werden. Bei dem hier angewandten Trennverfahren, das bereits ausführlich beschrieben worden ist², wird das durch Desorption aus der Trennsäule gewonnene Gas kontinuierlich an $p\text{-D}_2$

angereichert. So konnten der Trennsäule nacheinander Ortho-Para-Gemische entnommen werden, deren Konzentrationen im Bereich von 33 bis 100% $p\text{-D}_2$ lagen. Die Proben wurden in 2 l-Kolben aufgefangen, die mit Hilfe von Schliffverbindungen von der Trennapparatur abgenommen und an die Apparatur zur Messung der Wärmeleitfähigkeit angeschlossen werden konnten.

Für die Wärmeleitfähigkeitsmessungen wurden zwei in einem Kupferzylinder eingebaute Schleiermacher-Zellen benutzt. Die für die Versuche verwendete Apparatur war im Prinzip die gleiche wie bei früheren Messungen⁴. Die Wärmeleitfähigkeiten wurden bei drei verschiedenen Temperaturen untersucht. Die Ausführung und Auswertung der Messungen geschah wie in früheren Arbeiten⁴ beschrieben.

Vor einer jeden Messung der Wärmeleitfähigkeit wurde die Zusammensetzung des Meßgases bestimmt. Die Analyse der Ortho-Para-Gemische wurde mit einer auf GRILLY¹³ zurückgehenden Differentialanordnung zweier Schleiermacher-Zellen ausgeführt. Die mit flüssigem Stickstoff gekühlten Zellen bildeten den Zweig einer Wheatstone-Brücke. Der Strom zur Brückenerregung wurde mit Hilfe einer Kompensationsschaltung konstant gehalten. Zur Analyse wurden zunächst beide Zellen mit $o\text{-D}_2$ gefüllt (50 Torr). Nach Abgleich der Brücke in diesem Zustand wurde eine Zelle evakuiert und mit dem zu untersuchenden Ortho-Para-Gemisch beschickt. Der Unterschied der Wärmeleitfähigkeiten beider Modifikationen ist so groß, daß eine deutliche Änderung des Heizdrahtwiderstandes erfolgt und infolgedessen ein Strom an dem als Nullinstrument verwendeten Galvanometer abgelesen werden kann. Aus dem Galvanometeraussschlag konnte mit Hilfe einer Eichkurve sofort der Molenbruch des D_2 -Gemisches bestimmt werden. Mit dieser Methode wurden die Molenbrüche der Meßgase mit einer Genauigkeit von $\pm 0,005$ bestimmt.

Meßergebnisse

Wärmeleitfähigkeitsverhältnisse λ/λ_0 , wobei sich λ_0 auf reines $o\text{-D}_2$ bezieht, wurden für Gasgemische mit $p\text{-D}_2$ -Molenbrüchen γ_p im Bereich $\frac{1}{3} \leq \gamma_p \leq 1$ bei drei Temperaturen (18,4; 19,6 und 21,0 K) gemessen. Diese Temperaturen sind die arithmetischen Mittelwerte der jeweils um 1,4 K differierenden Bad- und Heizdrahttemperaturen. Die Meßwerte sind in Tab. 1 und Abb. 1 eingetragen. Die Bestimmung von γ_p erfolgte mit einer Genauigkeit von $\pm 0,005$. Der Fehler von $(\lambda/\lambda_0) - 1$ beträgt $\pm 0,07 \cdot 10^{-3}$.

Durch eine Ausgleichsrechnung wurden aus den Meßwerten die Koeffizienten k_1 und k_2 der von der

⁶ E. W. BECKER, R. MISENTA u. O. STEHL, Z. Phys. **136**, 457 [1953].

⁷ M. CAMANI, Helv. Phys. Acta **44**, 437 [1971].

⁸ E. W. BECKER u. O. STEHL, Z. Phys. **133**, 615 [1952].

⁹ Vgl. ² sowie R. J. MUNN u. L. MONCHICK, Mol. Phys. **16**, 25 [1969].

¹⁰ K. CLUSIUS u. K. STARKE, Z. Naturforsch. **4a**, 549 [1949].

¹¹ C. M. CUNNINGHAM u. H. C. JOHNSTON, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2377 [1958].

¹² C. M. CUNNINGHAM, D. CHAPIN u. H. C. JOHNSTON, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2382 [1958].

¹³ E. R. GRILLY, Rev. Sci. Instrum. **24**, 72 [1953].

Tab. 1. Meßergebnisse. — $[(\lambda/\lambda_0) - 1] \cdot 10^3$ in Abhängigkeit von T und γ_p .

γ_p	18,4 K	19,6 K	21,0 K
0,33	0,94	1,05	1,33
0,53	—	—	2,12
0,56	2,03	—	—
0,80	—	—	3,81
0,82	3,43	—	—
0,90	—	3,99	—
0,95	—	4,38	—
0,96	—	—	4,93
0,97	4,22	—	—
0,98	4,40	—	—
0,99	4,51	—	5,20
1,00	4,54	—	—

Theorie geforderten Konzentrationsabhängigkeit

$$\lambda/\lambda_0 = 1 - k_1 \gamma_p - k_2 \gamma_p^2 \quad (1)$$

bestimmt. Diese Koeffizienten sind in Tab. 2 eingetragen. Die entsprechenden Kurven zeigt Abb. 1. Die mittlere Abweichung der Meßpunkte von den Ausgleichskurven ist bei den drei Temperaturen etwa gleich und ergibt sich zu $7 \cdot 10^{-5}$.

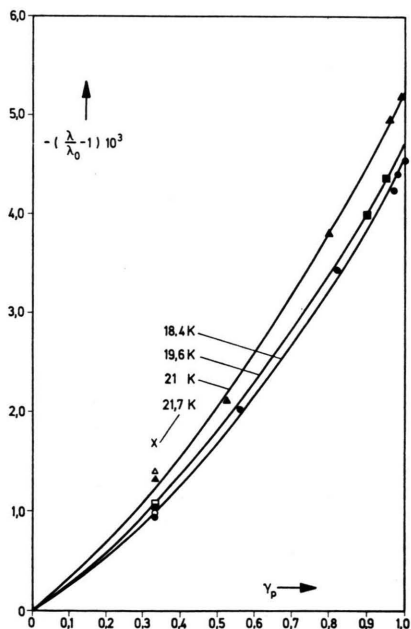


Abb. 1. Relative Wärmeleitfähigkeitsdifferenzen von o-p-D₂-Gemischen, bezogen auf o-D₂, in Abhängigkeit vom Molenbruch γ_p des p-D₂ für verschiedene Temperaturen.

● ○ 18,4 K, ■ □ 19,6 K, ▲ △ 21,0 K und × 21,7 K. ● ■ ▲ diese Arbeit, ○ □ △ UEBELHACK, EICHENAUER, HEINZINGER und KLEMM⁴, × HEINZINGER, EICHENAUER und KLEMM³.

Diskussion

Die empirisch bestimmten Koeffizienten k_1 und k_2 sind nun mit den Molwärmen und Stoßquerschnitten in Beziehung zu setzen, um schließlich empirische Quotienten der Stoßquerschnitte zu erhalten. Wir bezeichnen die Stoßquerschnitte mit Ω_{oo} , Ω_{op} und Ω_{pp} und verstehen darunter genauer die Stoßintegrale $\Omega_{oo}^{(2,2)}$, $\Omega_{op}^{(2,2)}$ und $\Omega_{pp}^{(2,2)}$ der ersten Näherung der Chapman-Enskog-Theorie einatomiger Gase.

Da die o-D₂- und p-D₂-Moleküle gleiche Masse haben, gilt unter Voraussetzung der Euckenschen Beziehung

$$\lambda \sim (2,5 C_{\text{trans}} + C_{\text{rot}})/\Omega,$$

wo Ω der mittlere Stoßquerschnitt ist. Die Wahrscheinlichkeiten der Zweierstöße oo, op und pp im Gemisch sind γ_o^2 , $2 \gamma_o \gamma_p$ und γ_p^2 , und deshalb ist

$$\Omega = \gamma_o^2 \Omega_{oo} + 2 \gamma_o \gamma_p \Omega_{op} + \gamma_p^2 \Omega_{pp}.$$

Für die Molwärmen gilt

$$C_{\text{trans}} = \frac{5}{2} R, \quad C_{\text{rot}} = \gamma_o (C_{\text{rot}})_o + \gamma_p (C_{\text{rot}})_p.$$

Wie früher gezeigt wurde³, können in dem von uns gewählten Temperaturbereich Rotationsquantenzahlen größer als 2 außer Betracht bleiben. Man erhält dann

$$(C_{\text{rot}})_o = 180 R \sigma^2 \exp\{-6 \sigma\}, \quad (C_{\text{rot}})_p = 0,$$

wo $\sigma = \hbar^2/2 \Theta k T$ (Θ = Trägheitsmoment des D₂-Moleküls).

Entwickelt man nun λ/λ_0 nach relativen Differenzen

$$q_{po} = (\Omega_{po}/\Omega_{oo}) - 1, \quad q_{pp} = (\Omega_{pp}/\Omega_{oo}) - 1 \quad (2)$$

der Stoßquerschnitte, so ergibt sich in erster Näherung

$$k_1 = 2 q_{po} + 48 \sigma^2 \exp\{-6 \sigma\},$$

$$k_2 = q_{pp} - 2 q_{po}.$$

und explizit

$$q_{po} = \frac{1}{2} [k_1 - 48 \sigma^2 \exp\{-6 \sigma\}],$$

$$q_{pp} = k_1 + k_2 - 48 \sigma^2 \exp\{-6 \sigma\}. \quad (3 a, b)$$

Für D₂ ist

$$\sigma = 43,77 T^{-1}, \quad (T \text{ in K}),$$

zu setzen³. Die verwendeten Werte von $48 \sigma^2 e^{-6 \sigma}$ sind in Tab. 2 mit eingetragen.

In Tab. 3 sind die aus unseren Leitfähigkeitsmessungen erhaltenen q -Werte den aus Viskositätsmessungen im Konzentrationsbereich $0 \leq \gamma_p \leq \frac{1}{2}$

gewonnenen⁶ gegenübergestellt. Unsere q -Werte haben, abgesehen von dem durch die Euckensche Beziehung eingeführten eventuellen systematischen Fehler, einen mittleren Fehler von $\pm 0,05$ und zeigen in dem von uns gewählten Temperaturbereich innerhalb der Fehlergrenzen keine Temperaturabhängigkeit. Das vermutlich von den Quanteneffekten herrührende Ansteigen der q -Werte mit sinkender Temperatur, welches beim H_2 in diesem Temperaturbereich zu beobachten ist⁷, tritt beim D_2 noch nicht in Erscheinung.

Tab. 2. Empirische Werte der Koeffizienten k_1 und k_2 in Gl. (1), und aus dem Trägheitsmoment von D_2 berechnete Werte der in Gl. (3) vorkommenden Funktion $48 \sigma^2 \exp(-6 \sigma)$, für die drei Meßtemperaturen.

T (K)	18,4	19,6	21,0
$k_1 \cdot 10^3$	2,17	2,43	2,97
$k_2 \cdot 10^3$	2,37	2,27	2,24
$48 \sigma^2 e^{-6\sigma} \cdot 10^3$	0,17	0,36	0,80

Tab. 3. Empirische relative Stoßquerschnitt-Differenzen [Gl. (2)].

	Aus Leitfähigkeit			Aus Viskosität	
T (K)	18,4	19,6	21,0	16,6	20,3
$q_{D_2} \cdot 10^3$	1,00	1,04	1,09	2,6	2,0
$q_{D_2} \cdot 10^3$	4,37	4,34	4,41	3,2	2,6

Entgegen der Erwartung stimmen die aus den Leitfähigkeits- und Viskositätsmessungen erhaltenen q -Werte, wie Tab. 3 zeigt, nicht überein. Das könnte, wie in der Einleitung ausgeführt wurde, daran liegen, daß die Viskositätsmessungen auf einen zu kleinen Konzentrationsbereich beschränkt waren und deshalb nur ungenaue q -Werte lieferten.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung der Arbeit durch Sachmittel (Wasserstoff-Verflüssigungsanlage).

The Conductance of the Alkali Halides

II. Potassium Chloride in Sulfolane-Water Mixtures, at 35 °C

A. SACCO, G. PETRELLA, and M. CASTAGNOLO

Institute of Physical-Chemistry, University of Bari, Italy

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1306—1308 [1971]; received 14 April 1971)

The conductometric behaviour of potassium chloride in water-sulfolane mixtures, at 35 °C, was investigated, the concentration of the salt ranging within $2 \cdot 10^{-3}$ and $8 \cdot 10^{-3}$ moles/l and the dielectric constant, D , of the solvent mixtures within 75 and 47.

Analyzing the data by the Fuoss, Onsager and Skinner treatment, A_0 , a_L , A , a_A and $A_0 \eta$ values were obtained. A noticeable association can be evidenced only with the solvent mixtures of lower dielectric constants. Ceteris paribus, KCl is less associated than NaCl. A slight dependence of the Walden product upon the solvent composition may be noticed.

In a previous paper¹ a systematic investigation was planned on the conductometric behaviour of electrolytes in sulfolane-water mixtures, mainly for the purpose of furnishing new data to discuss the influence of the solvent structure on conduction mechanism.

The experimental results on NaCl allowed us to conclude that, in comparison with other isodielectric media, the distance of closest approach of ions is

reduced and association to ions pairs is more remarkable in sulfolane rich solutions.

Previous literature² supports the idea that, in the case of KCl, association would be enhanced.

In the present paper we report a study on KCl, at 35 °C, in the concentration range $2 \cdot 10^{-3} \div 8 \cdot 10^{-3}$ moles/l, in sulfolane-water mixtures, the weight composition of sulfolane w_2 ranging between 0 and 92% (the salt is sparingly soluble in pure sulfolane).

¹ M. CASTAGNOLO, L. JANNELLI, G. PETRELLA, and A. SACCO, Z. Naturforsch. **26 a**, 755 [1971].

² R. W. KUNZE and R. M. FUOSS, J. Phys. Chem. **67**, 914 [1963]. — J. R. GRAHAM, G. S. KELL, and A. R. GORDON, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 2352 [1957]. — J. C. JUSTICE,

J. Chim. Phys. **65**, 353 [1968]. — M. GOFFREDI and R. TRIOLO, Ric. Sci. **12**, 1137 [1967]. — T. L. FABRY and R. M. FUOSS, J. Phys. Chem. **68**, 971 [1964]. — J. L. HAWES and R. L. KAY, J. Phys. Chem. **69**, 2420 [1965].