

- ⁶ C. BOJARSKI and J. DUDKIEWICZ, Z. Naturforsch. **26 a**, 1028 [1971].
⁷ C. BOJARSKI, J. KUŚBA, and G. OBERMÜLLER, Z. Naturforsch. **26 a**, 255 [1971].
⁸ C. BOJARSKI, J. Luminescence, in print.
⁹ C. BOJARSKI, Z. Naturforsch. **26 a**, 1856 [1971].
¹⁰ H. WILLE, Optik **9**, 84 [1952].
¹¹ J. DUDKIEWICZ, Z. Nauk. Politechn. Gdańsk. **181**, 121 [1971].
¹² C. BOJARSKI, G. OBERMÜLLER, and J. KUŚBA, Z. Nauk. Politechn. Gdańsk. **181**, 3 [1971].
¹³ A. BĄCZYŃSKI and M. CZAJKOWSKI, Bull. Acad. Polon. **III.8**, 691 [1960].
¹⁴ TH. FÖRSTER, Z. Naturforsch. **4 a**, 321 [1949].
¹⁵ J. DOMBI, J. HEVESI, and R. HORVAI, Acta Phys. Chem. (Szeged) **5**, 20 [1959].
¹⁶ J. DUDKIEWICZ, Z. Nauk. Politechn. Gdańsk., in press.
¹⁷ TH. FÖRSTER, Ann. Phys. Leipzig **2**, 55 [1948].
¹⁸ TH. FÖRSTER and E. KÖNIG, Z. Elektrochem. **61**, 344 [1957].
¹⁹ V. L. LEVSHIN and J. G. BARANOVA, Optika Spektr. **6**, 55 [1959].
²⁰ C. BOJARSKI, J. Luminescence **5**, 372 [1972].
²¹ V. L. LEVSHIN and L. W. KROTOVA, Optika, Spektr. **13**, 809 [1962].
²² L. SZALAY, B. SÁRKÁNY, and E. TOMBACZ, Acta Phys. Chem. Szeged **11**, 21 [1965].
²³ R_0' and R_0'' — critical distances¹⁷ corresponding to C_0' and C_0'' .
²⁴ C. BOJARSKI, Z. Phys. Chem. Frankfurt **75**, 242 [1971].
²⁵ P. P. FEOFILOV and B. SVESHNIKOV, Zh. Eksper. Teor. Fiz. **10**, 1372 [1940].
²⁶ M. D. GALANIN, Trudy Fis. Inst. Akad. Nauk SSSR **12**, 3 [1960].
²⁷ A. KAWSKI and J. KAMIŃSKI, Acta Phys. Polon. A **37**, 591 [1970].
²⁸ R. E. DALE and R. K. BAUER, Acta Phys. Polon. A **40**, 853 [1971].
²⁹ V. L. LEVSHIN, Acta Phys. Polon. **26**, 455 [1964].

Konzentrationsabhängigkeit der Thermodiffusion in D_2-H_2 , $HD-H_2$ und D_2-HD bei $85^\circ C$

K. P. MÜLLER und A. KLEMM

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

(Z. Naturforsch. **27 a**, 1755—1758 [1972] ; eingegangen am 8. Oktober 1972)

Dependence on Composition of Thermal Diffusion in D_2-H_2 , $HD-H_2$, and D_2-HD at $85^\circ C$

Measurements of the thermal diffusion factor (α) result in the relations

$$\begin{aligned} D_2-H_2: \quad \alpha &= (0.182 - 0.057 \gamma) \pm 0.003, \\ HD-H_2: \quad \alpha &= (0.116 - 0.036 \gamma) \pm 0.003, \\ D_2-HD: \quad \alpha &= (0.064 - 0.017 \gamma) \pm 0.002 \end{aligned}$$

with γ the molar fraction of the heavy molecule. Earlier measurements on tritium systems are corrected and discussed in view of these results.

Die Untersuchung der Thermodiffusion bei rund $60^\circ C$ im isobaren System D_2 —HT war von SCHIRDEWAHN, KLEMM und WALDMANN (1961)¹ mit einem Clusius-Dickelschen Trennrohr durchgeführt worden, um den möglicherweise kleinen Elementar-Effekt zu vervielfachen. Mit demselben Trennrohr wurden dann auch die Systeme HT— H_2 und DT— D_2 ¹, sowie von REICHENBACHER und KLEMM (1964)² T_2 — H_2 , DT— H_2 und T_2 — D_2 untersucht. Da das Trennrohr nur Relativmessungen gestattete, wurde es mit dem Gas D_2 — H_2 (2 Mol-% D_2) ge-eicht. Die ermittelten Thermodiffusionsfaktoren (α) der Arbeiten^{1, 2} beziehen sich auf einen für dieses Eichgas auf Grund der vorhandenen Literatur angenommenen α -Wert 0,15.

Inzwischen hat nun SLIEKER (1965)³ den α -Wert unseres Eichgases (2 Mol-% D_2) neu bestimmt. Er fand $0,179 \pm 0,007$ und korrigierte die α -Werte der Arbeit¹ entsprechend mit einem Faktor 1,193. Der Sliekersche Wert 0,179 wurde jedoch von GREW und

HUMPHREYS (1966)⁴ in Frage gestellt, die für D_2 — H_2 (50 Mol-% D_2) den Wert $0,155 \pm 0,005$ fanden und die für die Auflösung der Diskrepanz erforderliche starke Konzentrationsabhängigkeit von α für unwahrscheinlich hielten.

Um die Situation zu klären, wurde in der vorliegenden Arbeit die Konzentrationsabhängigkeit von α im System D_2 — H_2 , und auch in den Systemen HD — H_2 und D_2 — HD untersucht.

Messungen

Die Präparation der Ausgangsgase und die katarometrischen Gasanalysen erfolgten wie in der Arbeit⁵. H_2 und D_2 hatten eine Reinheit besser als 99,8%. HD war 99-prozentig. Seine Verunreinigungen waren etwa zu gleichen Teilen H_2 und D_2 .

Die Thermodiffusionsversuche wurden mit einer gläsernen Zwei-Gefäß-Apparatur durchgeführt. Die übereinanderliegenden Gefäße (je 100 cm^3) befanden sich in Temperaturbädern und waren durch ein enges Rohr (Länge 11 cm, Weite 0,5 cm) verbunden, das durch



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

einen in seiner Mitte befindlichen Hahn gesperrt werden konnte. In diesem Rohr war die Temperatur uneinheitlich, was jedoch wegen seines kleinen Volumens bei der Auswertung nicht berücksichtigt zu werden brauchte. Die Temperatur lag im unteren Gefäß bei 20 °C, im oberen zwischen 100 und 200 °C; der Fülldruck betrug 220–230 Torr. Unter diesen Bedingungen beträgt die Relaxationszeit schätzungsweise 10 min⁶. Es wurde jeweils 100 min gewartet, dann der Hahn geschlossen und die Gasgemische in den beiden Gefäßen, sowie zur Kontrolle das Ausgangsgemisch analysiert.

Meßergebnisse

Der Thermodiffusionsfaktor (α) ist durch die den maximalen Entmischungszustand beschreibende Beziehung

$$\text{grad } \gamma = -\alpha \gamma (1-\gamma) \text{ grad ln } T \quad (1)$$

definiert. Dabei ist γ der Molenbruch der schweren Komponente und T die absolute Temperatur. Unsere Experimente ließen im untersuchten Temperaturbereich keine Temperaturabhängigkeit von α erkennen. Da außerdem die Entmischungen hinlänglich klein waren, konnte α bei der Integration von (1) konstant gesetzt werden. Man erhält dann

$$\ln q = \alpha \ln(T_w/T_k) \quad (2)$$

mit $q = [\gamma/(1-\gamma)]_k / [\gamma/(1-\gamma)]_w$, (3)

wobei die Indizes k und w auf das kalte und warme Gefäß hinweisen.

Das System D₂–H₂ wurde bei 7, die Systeme HD–H₂ und D₂–HD bei je 5 Zusammensetzungen untersucht, und zwar jedes Gemisch unter Festhalten von T_k (20 °C) bei 3 Temperaturen T_w (100 bis 200 °C). Bei jeder Temperaturdifferenz wurden wenigstens zwei Versuche gemacht. In Auftragungen von $\ln q$ gegen $\ln(T_w/T_k)$ lagen die Meßpunkte jeweils, abgesehen von statistischen Meßfehlern, auf Geraden durch den Nullpunkt, wie nach (2) zu erwarten. Eine Temperaturabhängigkeit von α war nicht zu bemerken. Für die weitere Auswertung wurden nur die Trennungen zwischen 20 °C und 150 °C verwendet. Zur Bestimmung von α diente die aus (2) folgende Näherungsgleichung

$$\alpha = (\gamma_k - \gamma_w) / [\gamma(1-\gamma) \ln(T_w/T_k)], \quad (4)$$

wo γ der anfängliche Molenbruch der schweren Komponente ist.

Unsere Meßpunkte, sowie die daraus mit der Methode der kleinsten Quadrate ermittelten Interpolati-

onsgeraden

$$D_2 - H_2 : \quad \alpha = 0,1824 - 0,0573 \gamma, \quad (5a)$$

$$HD - H_2 : \quad \alpha = 0,1164 - 0,0366 \gamma, \quad (5b)$$

$$D_2 - HD : \quad \alpha = 0,0642 - 0,0169 \gamma, \quad (5c)$$

sind in Abb. 1 eingetragen. Der geschätzte mittlere relative Fehler beträgt $\pm 2\%$. Im α^{-1} – γ -Diagramm liegen die Meßpunkte nicht besser auf Geraden als im hier gewählten α – γ -Diagramm.

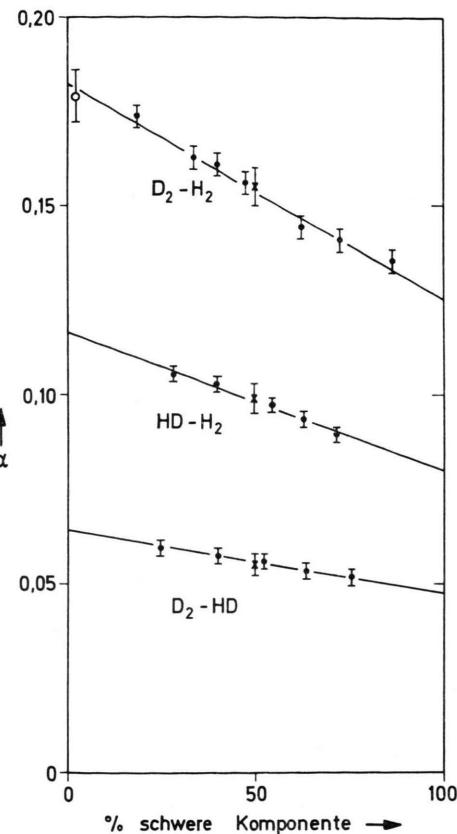


Abb. 1. Der Thermodiffusionsfaktor (α) in den Systemen D₂–H₂, HD–H₂ und D₂–HD bei 85 °C in Abhängigkeit vom Molenbruch der schweren Komponente. ○ nach SLIEKER (1965)³, × nach GREW und HUMPHREYS (1966)⁴, ● unsere Messungen; Ausgleichsgeraden [siehe Gln. (5a, b, c)] auf Grund unserer Messungen.

In Abb. 1 sind auch die Resultate der Arbeiten³ und⁴ eingetragen. Bezüglich älterer Messungen an D₂–H₂ wird auf⁴ verwiesen, und bezüglich der Resultate von VAN EE (1966)⁷ an allen drei Systemen auf den Schluß dieser Arbeit. Abbildung 1 zeigt eine befriedigende Konsistenz der Meßergebnisse. Wir schließen uns deshalb dem Vorschlag von

SLEKER³ an und geben unserem früheren^{1,2} Eichgas D₂—H₂ (2% D₂) den α -Wert 0,181 (statt 0,15). Die zu korrigierenden und korrigierten α -Werte, zu denen auch der Wert für HD—H₂ (Spur HD) von LEMARÉCHAL (1962)⁸ gehört, sind in Tab. 1 verzeichnet.

Tab. 1. Alte und korrigierte α -Werte für Spurenkonzentrationen von Tritium (75 °C) bzw. HD (927 °C).

System	α (alt)	Zitat	α (korrigiert)
D ₂ —HT	0,028	1	$0,034 \pm 0,002$
HT—H ₂	0,113	1	$0,138 \pm 0,003$
DT—D ₂	0,042	1	$0,051 \pm 0,002$
T ₂ —H ₂	0,210	2	$0,257 \pm 0,009$
DT—H ₂	0,186	2	$0,227 \pm 0,008$
T ₂ —D ₂	0,074	2	$0,090 \pm 0,005$
HD—H ₂	0,076	8	$0,093 \pm 0,003$

Diskussion

In Anbetracht der gefundenen erheblichen Konzentrationsabhängigkeit von α ist der in¹ und² unter Vernachlässigung der Konzentrationsabhängigkeit durchgeführte Vergleich der experimentellen α -Werte von Wasserstoffgemischen revisionsbedürftig. Dazu folgendes:

Der dimensionslose Thermodiffusionsfaktor α_{12} eines binären Gemisches isotoper zweiatomiger Moleküle eines Elementes lässt sich nach Potenzen der relativen intermolekularen Massendifferenz

$$m_{12} = (m_1 - m_2) / (m_1 + m_2)$$

und der, den Molekülen 1 und 2 zugeordneten, relativen intramolekularen Massendifferenzen

$$m_{ac} = (m_a - m_c) / (m_a + m_c)$$

und

$$m_{bd} = (m_b - m_d) / (m_b + m_d)$$

entwickeln, falls Quanteneffekte keinen Rolle spielen, denn die Massen der Isotope können nur ent-

weder als Massenquotienten oder in Kombination mit dem Wirkungsquantum in dimensionslose Variable eingebaut werden, die die für die Thermo-diffusion relevanten physikalischen Parameter enthalten. Da intramolekulare Massenvertauschung keinen Einfluß auf α_{12} hat, können nur gerade Potenzen von m_{ac} und m_{bd} in der Entwicklung vorkommen. Wenn nun α_{12} , wie durch den experimentellen Befund nahegelegt, als lineare Funktion des Molenbruches angesetzt wird, so hat die Entwicklung, wegen der Symmetrieeigenschaft $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$, in dritter Näherung die Form

$$\begin{aligned} \alpha_{12} = & C_M m_{12} + C_n (\gamma - \frac{1}{2}) m_{12}^2 + C_N (m_{ac}^2 - m_{bd}^2) \\ & + C_o (\gamma - \frac{1}{2}) (m_{ac}^2 + m_{bd}^2) + C_0 m_{12}^3 \\ & + C_p (\gamma - \frac{1}{2}) m_{12} (m_{ac}^2 - m_{bd}^2) + C_P m_{12} (m_{ac}^2 + m_{bd}^2) \end{aligned} \quad (6)$$

mit massen- und konzentrationsunabhängigen Koeffizienten C . Wenn α_{12} konzentrationsunabhängig ist, was in¹ und² angenommen worden war, und im Sonderfall $\gamma = \frac{1}{2}$, entfallen das zweite, vierte und sechste Glied der Entwicklung.

Die Zahlenwerte der in der Entwicklung (6) vorkommenden Massenausdrücke sind für Wasserstoffgemische in Tab. 2 verzeichnet. Durch Einsetzen der drei experimentellen Konzentrationsabhängigkeiten (5 a, b, c) in (6) ergeben sich die drei Koeffizienten C_n , C_o und C_p zu

$$C_n = -0,5157, \quad C_o = -0,0934, \quad C_p = -0,2519. \quad (7)$$

Unter Verwendung von (6) und (7) lassen sich nun aus den korrigierten α -Werten der Tab. 1 α -Werte der tritiumhaltigen Wasserstoffgemische für beliebige Tritiumkonzentrationen berechnen. Auf diese Weise wurden die nicht direkt gemessenen α -Werte der Tab. 3 bestimmt. Wenn man nun die neun α -Werte für $\gamma = 1/2$ aus Tab. 3 verwendet, um die vier Koeffizienten C_M , C_N , C_o und C_P der Gl. (6) mit der Methode der kleinsten Abweichungsquadrat-

Tab. 2. Die in Gl. (6) auftretenden Kombinationen relativer Massendifferenzen.

m_{12}	m_{12}^2	$(m_{ac}^2 - m_{bd}^2)$	$(m_{ac}^2 + m_{bd}^2)$	m_{12}^3	$m_{12}(m_{ac}^2 - m_{bd}^2)$	$m_{12}(m_{ac}^2 + m_{bd}^2)$
D ₂ —HT	0	0	-1/4	1/4	0	0
DT—D ₂	1/9	1/81	1/25	1/25	1/729	1/225
D ₂ —HD	1/7	1/49	-1/9	1/9	1/343	-1/63
T ₂ —D ₂	1/5	1/25	0	0	1/125	0
HD—H ₂	1/5	1/25	1/9	1/9	1/125	1/45
HT—H ₂	1/3	1/9	1/4	1/4	1/27	1/12
D ₂ —H ₂	1/3	1/9	0	0	1/27	0
DT—H ₂	3/7	9/49	1/25	1/25	27/343	3/175
T ₂ —H ₂	1/2	1/4	0	0	1/8	0

Tab. 3. Thermodiffusionsfaktoren (α) von binären, isotopen Wasserstoffgemischen bei 85 °C in Abhängigkeit vom Molenbruch (γ) der zuerst genannten Komponente, auf Grund der Mainzer Messungen (1, 2 und die vorliegende Arbeit). Fett gedruckte Zahlen sind experimentell, die übrigen berechnet mittels Gln. (6) und (7).

γ	0	1/2	1
D ₂ —HT	0,057	0,0455	0,034
DT—D ₂	0,051	0,0455	0,040
D ₂ —HD	0,0642	0,0557	0,0473
T ₂ —D ₂	0,090	0,0795	0,069
HD—H ₂	0,1164	0,0981	0,0798
HT—H ₂	0,138	0,087	0,036
D ₂ —H ₂	0,1824	0,1538	0,1251
DT—H ₂	0,227	0,1755	0,124
T ₂ —H ₂	0,257	0,1925	0,128

zu bestimmen, so findet man

$$\begin{aligned} C_M &= 0,4849, & C_N &= -0,1155, \\ C_O &= -0,3615, & C_P &= -0,3409. \end{aligned} \quad (8)$$

Begnügt man sich mit den um die kubischen Glieder verkürzten Gl. (6), so erhält man für die beiden verbliebenen Koeffizienten

$$C'_M = 0,4114, \quad C'_N = -0,1429. \quad (9)$$

In Tab. 4 sind die experimentellen α -Werte für $\gamma = 1/2$ den mit (8) bzw. mit (9) berechneten gegenübergestellt.

Tab. 4. Experimentelle und nach Gl. (6) mit angepaßten Koeffizienten berechnete α -Werte von 1 : 1-Gemischen bei 85 °C.

Experi- mentell	Nach Gl. (6) + Gl. (8)	Nach Gl. (6) ver- kürzt + Gl. (9)
D ₂ —HT	0,0455	0,0289
DT—D ₂	0,0455	0,0472
D ₂ —HD	0,0557	0,0756
T ₂ —D ₂	0,0795	0,0940
HD—H ₂	0,0981	0,0737
HT—H ₂	0,087	0,0910
D ₂ —H ₂	0,1538	0,1482
DT—H ₂	0,1755	0,1723
T ₂ —H ₂	0,1925	0,1972

Es zeigt sich, daß insbesondere unsere experimentellen α -Werte der Systeme D₂—HT, D₂—HD, HD—H₂ und D₂—H₂ nicht im Sinne von Gl. (6) miteinander vereinbar sind. Während nach Aussage der Experimente im System D₂—HT die Unsym-

metrie des Partners HT seine Anreicherung an der warmen Seite bewirkt, begünstigt in den Systemen HD—H₂ und D₂—HD die Unsymmetrie des Partners HD dessen Anreicherung an der kalten Seite.

Wenn sich herausstellen sollte, daß diese schon von GREW und HUMPHREYS⁴ bemerkte Diskrepanz nicht auf Meßfehlern beruht, wäre zu schließen, daß die Voraussetzung der Gl. (6), nämlich die Anwendbarkeit der klassischen Mechanik zur Beschreibung der Thermodiffusion bei den Wasserstoffsystemen bei 85 °C, nicht hinlänglich erfüllt ist. Nur dann könnten die Koeffizienten C der Entwicklung (6) massenabhängig sein, womit eine Möglichkeit zur Auflösung der Diskrepanz formal gegeben wäre, wenn auch unklar ist, wie die Quantenmechanik sich hier in so starkem Maße auswirken sollte.

Was die diskreptant erscheinenden experimentellen Fakten betrifft, so sehen diese zumindest qualitativ recht gut gesichert aus. Einerseits hat man nämlich auch SLIEKER (1965)³ eine Anreicherung von HT an der warmen Seite im System D₂—HT gefunden, wenn er auch einen α -Wert von nur 0,023 angibt, im Gegensatz zu unserem korrigierten Wert 0,034. Andererseits wäre es merkwürdig, wenn die sehr gute Übereinstimmung unserer Resultate an den Systemen D₂—H₂, HD—H₂ und D₂—HD mit denen von GREW und HUMPHREYS (1966)⁴ rein zufällig wäre.

Andere Ergebnisse an den letztgenannten Systemen hat allerdings VAN EE (1966)⁷ erhalten. Er findet nämlich für $\gamma = \frac{1}{2}$ und niedrigere Temperaturen Werte, die, auf 85 °C extrapoliert, für D₂—H₂ $\alpha = 0,147 \pm 0,003$, für HD—H₂ $\alpha = 0,077 \pm 0,003$, und für D₂—HD $\alpha = 0,095 \pm 0,003$ ergeben. Nach seinen Meßergebnissen begünstigt die Unsymmetrie des Moleküls HD dessen Anreicherung an der warmen Seite, wie es auf Grund der Anreicherung von HT an der warmen Seite im System D₂—HT zu erwarten war.

Betreffs des Standes der Theorie der Thermodiffusion in Wasserstoffsystemen und neue Berechnungen von α mit dem Modell der rotierenden Potentiale sei auf die Arbeit von VAN DE REE und SCHOLTES⁹ verwiesen.

¹ J. SCHIRDEWAHN, A. KLEMM u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **16a**, 133 [1961].

² W. REICHENBACHER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **19a**, 1051 [1964].

³ C. J. G. SLIEKER, Physica **31**, 1388 [1965].

⁴ K. E. GREW u. A. E. HUMPHREYS, J. Chem. Phys. **45**, 4267 [1966].

⁵ K. P. MÜLLER u. A. KLEMM, Z. Naturforsch. **25a**, 243 [1970].

⁶ H. K. LONSDALE u. E. A. MASON, J. Phys. Chem. **61**, 1544 [1957].

⁷ H. VAN EE, Dissertation, Universität Leiden 1966.

⁸ A. LEMARÉCHAL, J. Chim. Phys. **59**, 808 [1962].

⁹ J. VAN DE REE u. T. SCHOLTES, J. Chem. Phys. **57**, 122 [1972].