

Beschußenergie (eV)	$N(0)$ (Atome/Ion)	$N_{Dr}/N(0)$	$\bar{N}_\infty/N(0)$
300	0,52	1,3	1,25 <sup>8</sup>
500	0,93	1,25	
700	1,23	1,1	

Tab. 1. Zerstäubungsausbeute  $N$  an ebenen und drahtförmigen Molybdänproben beim Beschuß mit  $A^+$ -Ionen.

vor, die unter anderem eine Meßkurve für den Beschuß von Molybdän mit  $A^+$ -Ionen von 500 eV enthalten<sup>8</sup>. Wertet man diese Meßkurve nach Hand von Gl. (11) numerisch aus, so findet man, daß

<sup>8</sup> G. K. WEHNER, Annual Report No. 2136 [1960], General Mills, Research Department.

bei dieser Beschußenergie die bei großen Radiusverhältnissen gemessene Zerstäubungsausbeute um 25% über der bei senkrechtem Beschuß liegen sollte.

An Hand der angeführten experimentellen Ergebnisse wird deutlich, daß die beschriebene Meßmethode ein einfaches Verfahren darstellt, um Auftreffwinkel effekte beim Ionenbeschuß von Festkörperoberflächen zu untersuchen. Daß sich unsere Ergebnisse in das durch die bisher vorliegenden Meßergebnisse entstehende Bild gut einfügen, unterstreicht die Brauchbarkeit des Verfahrens.

Herrn Prof. Dr. W. HINK gilt unser Dank für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit. Herrn Prof. Dr. H. FETZ verdanken wir manchen wertvollen Hinweis.

## Diffusion von gelöstem Wasserstoff und Deuterium in flüssigem Ammoniak

R. HAUL und E. PUTTBACH

Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover

(Z. Naturforsch. 24 a, 1914—1922 [1969]; eingegangen am 24. September 1969)

Diffusion coefficients of  $H_2$  and  $D_2$  in liquid  $NH_3$  were determined from rates of solution at constant partial pressure of the gases (9 atm) in the range  $-60$  to  $+10$  °C.  $D_0(H_2) = 9.4 \pm 0.4$ ;  $D_0(D_2) = 7.4 \pm 0.4$  cm<sup>2</sup>/sec;  $\Delta E(H_2) = 2090 \pm 30$ ;  $\Delta E(D_2) = 2030 \pm 30$  cal/mole. The mechanism of diffusion and the isotope effects are discussed on the basis of the structure of liquid  $NH_3$ .

Der Isotopenaustausch zwischen Wasserstoff und flüssigem Ammoniak ist durch einen großen und stark temperaturabhängigen Gleichgewichtstrennfaktor ausgezeichnet<sup>1</sup>. Durch geeignete Katalysatoren — insbesondere gelöstes Kaliumamid — kann die Austauschgeschwindigkeit so weit erhöht werden, daß diese Reaktion für die technische Deuteriumanreicherung von Interesse ist<sup>2</sup>. Wie reaktionskinetische Untersuchungen zeigen, ist die katalytische Aktivität des Kaliumamids so groß, daß die Austauschgeschwindigkeit durch Transportvorgänge in der flüssigen Phase begrenzt wird<sup>3</sup>.

In diesem Zusammenhang wurde bereits in einer früheren Arbeit die Selbstdiffusion in flüssigem Ammoniak untersucht<sup>4,5</sup>. Im folgenden wird über

die Diffusion von gelöstem Wasserstoff und Deuterium berichtet. Dabei interessiert das untersuchte System nicht nur vom Standpunkt der Deuteriumanreicherung, sondern auch im Zusammenhang mit allgemeineren Fragestellungen bei der Diffusion gelöster Gase in Flüssigkeiten sowie dem Auftreten von Isotopieeffekten bei Transportvorgängen in Flüssigkeiten. Hierzu liegen bisher relativ wenige Messungen mit ausreichender Genauigkeit und über einen hinreichend großen Temperaturbereich vor.

### 1. Meßprinzip

Diffusionskoeffizienten gelöster Gase können entweder aus der zeitlichen Änderung der Konzentra-

Sonderdruckanforderungen an Prof. Dr. R. HAUL, Institut für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Technischen Universität Hannover, D-3000 Hannover, Callinstr. 46.

<sup>1</sup> J. BIGEISEN, in: Proc. Intern. Sympos. on Isotope Separation, North Holland Publ. Comp., Amsterdam 1958.

<sup>2</sup> B. LEFRANÇOIS, J. M. LERAT u. E. ROTH, in: Proc. 3. U.N. Intern. Conf. Peaceful Uses Atomic Energy, Genf 1964, 12, 382 [1965]. — S. WALTER u. U. SCHINDEWOLF, Chem. Ing. Techn. 37, 1185 [1965].

<sup>3</sup> R. HAUL, H. IHLE u. H. SCHIERHOLZ, Chem. Ing. Techn. 33, 731 [1961]. — P. J. BOURKE, Trans. Inst. Chem. Eng. London 39, 280 [1961]. — K. BAR-ELI u. F. S. KLEIN, J. Chem. Soc. London 1962, 1378.

<sup>4</sup> R. HAUL u. TH. DORFMÜLLER, Z. Naturforsch. 19 a, 100 [1964].

<sup>5</sup> R. HAUL u. TH. DORFMÜLLER, Ber. Nr. 38 P.C. Kernforsch.-Anlage Jülich 1965.

tionsverteilung in der Flüssigkeit ermittelt werden oder aus der Geschwindigkeit, mit der das betreffende Gas von der Flüssigkeit ab- oder desorbiert wird. Wegen der geringen Löslichkeit von Wasserstoff in flüssigem Ammoniak wäre eine hinreichend exakte Ermittlung des Konzentrationsprofils für die stabilen Isotope H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> mit erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Daher wurde die Geschwindigkeit gemessen, mit der sich Wasserstoff oder Deuterium bei jeweils konstanter Temperatur in flüssigem Ammoniak lösen. Zur Bestimmung der gelösten Gasmenge wird das Volumen der Gasphase laufend so verkleinert, daß der Meßgaspartialdruck über der Lösung konstant bleibt.

Bei prinzipiell ähnlichen Versuchsanordnungen, die in der Literatur beschrieben sind<sup>6</sup>, wird durch entsprechende Verkleinerung der Gasphase lediglich der Gesamtdruck konstant gehalten. Bei Diffusionsmessungen in Flüssigkeiten mit hohem Dampfdruck ist dieses Verfahren unzuverlässig, da bereits geringe Temperaturschwankungen, die bei den lang dauernden Diffusionsversuchen unvermeidlich sind, beträchtliche Druckänderungen hervorrufen können. Die zur Aufrechterhaltung des Gesamtdrucks notwendige Volumenänderung entspricht dann nicht mehr dem von der Flüssigkeit absorbierten Gasvolumen. Die Konstanzhaltung des Meßgaspartialdruckes gelingt jedoch mit Hilfe der im folgenden geschilderten Differentialanordnung (Abb. 1).

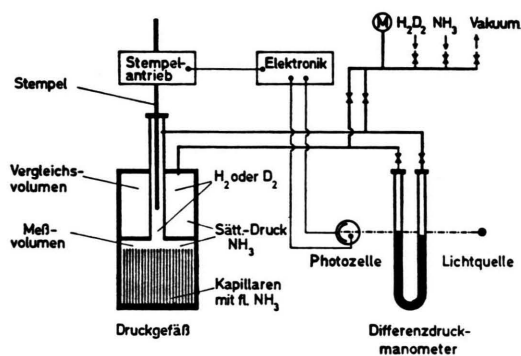


Abb. 1. Versuchsanordnung.

Im Meßvolumen befindet sich flüssiges Ammoniak und im Gasraum darüber Wasserstoff oder Deuterium von bekanntem Druck. Zur Unterdrückung störender Konvektionen ist das Meßvolumen bis zur

Höhe der Ammoniakoberfläche in vertikal angeordnete Kapillaren unterteilt. Der Gasraum über der Flüssigkeit kann durch schrittweises Einschieben eines Stempels verkleinert werden. Das Vergleichsvolumen dient als Drucknormal; es enthält wenig flüssiges Ammoniak, das bereits bei Versuchsbeginn mit Wasserstoff oder Deuterium gesättigt ist. In beiden Volumina herrscht der gleiche Meßgaspartialdruck. Die Meßanordnung ist so gewählt, daß beide Volumina in sehr gutem thermischen Kontakt stehen. Temperaturschwankungen des Gesamtsystems rufen zwar Druckänderungen hervor, erzeugen jedoch keine Druckdifferenzen zwischen Meß- und Vergleichsvolumen. Eine solche Druckdifferenz kann nur auftreten, wenn durch den diffusionsbedingten Lösungsvorgang Wasserstoff oder Deuterium aus der Gasphase im Meßvolumen verschwindet. Dieser Differenzdruck wird von einem Differentialmanometer angezeigt und dient unter Verwendung einer photoelektronischen Steuervorrichtung zur Konstanzhaltung des Meßgaspartialdruckes. Hierzu wird der Stempel so lange ins Meßvolumen geschoben, bis das Manometer keinen Differenzdruck mehr anzeigt. Die Messung des vom flüssigen Ammoniak absorbierten Gasvolumens wird so in eine mit großer Genauigkeit ausführbare Messung des Stempelvorschubs verwandelt.

Meßvolumen und Stempel sind so dimensioniert, daß der gesamte Lösungsvorgang vom reinen Lösungsmittel bis zur gesättigten Lösung verfolgt werden kann. Zur Auswertung der Versuche ist deshalb im Gegensatz zu den von TAMANN und JESSEN<sup>6</sup> sowie REAMER und SAGE<sup>6</sup> angegebenen Versuchsanordnungen eine Kenntnis der Gaslöslichkeiten nicht erforderlich.

## 2. Experimentelles

### Apparatur

Die aus korrosionsbeständigem Stahl konstruierte Druckapparatur ermöglicht Messungen bis zu Drucken von 50 atm und die Handhabung der Gase unter Hochvakuumbedingungen. Die konstruktiven Einzelheiten sind an anderer Stelle ausführlich beschrieben worden<sup>7</sup>.

Meß- und Vergleichsvolumen sind in einem zylindrischen Druckgefäß so angeordnet, daß ein guter thermischer Kontakt zwischen ihnen gewährleistet ist. Zur Messung der Füllhöhe des flüssigen Ammoniaks im Meßvolumen sind in den Mantel des Druckgefäßes zwei

<sup>6</sup> Vgl. z. B. G. TAMANN u. V. JESSEN, Z. Anorg. Allg. Chem. **179**, 125 [1929]. — H. H. REAMER, B. H. SAGE u. J. B. OPFELL, Ind. Eng. Chem. **48**, 275 [1956]. — H. LUTHER u. W. HIEMENZ, Chem. Ing. Techn. **29**, 530 [1957].

<sup>7</sup> E. PUTTBACH, Dissertation, Technische Universität Hannover 1967.

Fenster eingelassen. Die zur Unterdrückung von Konvektionen im flüssigen Ammoniak dienenden Kapillaren wurden in folgender Weise hergestellt: Ein 0,05 mm starkes und 50 mm breites Stahlband wurde mit Hilfe einer Walze wellblechartig profiliert und zusammen mit glattem Band auf einen Stahlzylinder gewickelt. Dieser Kapillareinsatz wurde sorgfältig in das Meßvolumen eingepaßt. Der Querschnitt der Kapillaren hat die Form eines gleichschenkligen Dreiecks von 1,3 mm Basislänge und 0,5 mm Höhe. Der Kapillareinsatz kann insgesamt 150 cm<sup>3</sup> Flüssigkeit aufnehmen. Meß- und Vergleichsvolumen betragen 215 bzw. 320 cm<sup>3</sup>.

Als Stempel wird ein 50 cm langer polierter Stahlstab mit kreisförmigem Querschnitt von 6 mm Durchmesser verwendet, der in Einzelschritten von 0,05 mm Länge durch eine Teflontopfbochse in das Meßvolumen eingeschoben werden kann. Der Stempel wird über ein Klinkenschaltwerk von einem Hubmagneten angetrieben. Zur Registrierung der Lösungsgeschwindigkeit des Meßgases wird nach einem Stempelvorschub von wahlweise 0,5, 1 oder 2 mm auf einem Schreiber jeweils die Zeit markiert.

Die Differenzdrucke zwischen Meß- und Vergleichsvolumen werden in einem mit Quecksilber gefüllten U-Rohr-Manometer angezeigt. Dieses besteht aus zwei starkwandigen, 5 mm weiten Pyrex-Glasrohren von etwa 200 cm Länge, die zwischen zwei Stahlscheiben mit entsprechenden Bohrungen druck- und vakuumdicht eingeflanscht sind. Der Quecksilbermeniskus in einem der Manometerschenkel wird über eine 0,4 mm weite Lochblende mit einem parallelen Lichtstrahl beleuchtet, der auf eine hinter dem Manometer angebrachte Photozelle fällt. Sobald der Druck im Meßvolumen absinkt, ändert sich die Intensität des Photostromes, der nach entsprechender Verstärkung den magnetischen Stempelantrieb steuert. Mit dieser Anordnung lassen sich Differenzdrucke von  $\pm 0,05$  Torr auch bei einem Gesamtdruck von 20 atm einwandfrei feststellen.

Die einzelnen Teile der Apparatur sind untereinander und mit den Vorratsgefäßen für Wasserstoff, Deuterium und Ammoniak sowie mit einer Hochvakuumapparatur durch Stahlkapillaren über Hochdruckverschraubungen und -ventile verbunden. Die Leckrate der gesamten Apparatur ist kleiner als  $1 \cdot 10^{-8}$  Torr l sec<sup>-1</sup>.

Das Druckgefäß wird mit einem Umlaufkryostaten (Typ U.K. 80, Fa. Meßgeräte-Werk Lauda/Tauber), der mit Methanol gefüllt ist, temperiert. Die Apparatur wird innerhalb des Druckgefäßes mit einem Platin-Widerstandsthermometer gemessen und kann über mehrere Tage auf  $\pm 0,01$  °C konstant gehalten werden.

#### Substanzen

Für die Versuche wurde Reinst-Ammoniak verwendet, das uns freundlicherweise von der Firma Rheinische Braunkohle AG., Wesseling, zur Verfügung gestellt wurde. Das Ammoniak wurde vor jedem Versuch sorgfältig entgast und durch anschließende Behandlung mit Kaliumamid von Wasserspuren befreit. Als Meßgase wurden Elektrolytwasserstoff der Firma Feldmühle AG., Niederkassel, und Deuterium der Firma Roth oOG., Karlsruhe, verwendet. Der Deuteriumgehalt des Was-

serstoffs lag bei 40 ppm, der Wasserstoffgehalt des Deuteriums war geringer als 1%.

#### Versuchsausführung

Die gesamte Apparatur wird zunächst auf mindestens  $10^{-5}$  Torr evakuiert. Anschließend wird das Druckgefäß auf die Meßtemperatur gebracht und Ammoniak in das Meßvolumen eindestilliert, bis der Kapillareinsatz gerade bedeckt ist. Danach wird das Vergleichsvolumen, das etwas flüssiges Ammoniak enthält, mit dem Meßgas gefüllt. Der eigentliche Diffusionsversuch beginnt damit, daß die Wasserstoff- bzw. Deuterium-Ammoniak-Gasmischung über das Manometer in das Meßvolumen eingelassen wird. Auf diese Weise wird erreicht, daß von vornherein in der gesamten Gasphase annähernd die Sättigungskonzentration des Ammoniaks vorliegt. Würde man reines Gas aufdrücken, so würde sich die Ammoniak-Gleichgewichtskonzentration nur langsam durch Diffusion einstellen. Während des Einlaßvorganges treten geringe Temperatur- und Druckschwankungen auf, die nach maximal 30 min abgeklungen sind. Nach dieser Zeit wird das Ventil zwischen Meß- und Vergleichsvolumen geschlossen und mit der Registrierung des Stempelvorschubs begonnen. Die Versuchsdauer beträgt je nach Meßtemperatur zwei bis drei Tage.

### 3. Auswertung

Zur Ermittlung der Diffusionskoeffizienten aus der Zeitabhängigkeit des gelösten Gasvolumens dienen Lösungen des zweiten Fickschen Gesetzes

$$\partial c / \partial t = D \cdot \partial^2 c / \partial x^2 \quad (1)$$

mit folgenden Anfangs- und Randbedingungen:

$$\begin{aligned} t = 0, & \quad 0 < x \leq h, \quad c = 0; \\ t \geq 0, & \quad x = 0, \quad c = c_\infty; \\ t \geq 0, & \quad x = h, \quad \partial c / \partial x = 0. \end{aligned} \quad (2)$$

Hierbei bedeuten  $x$  die Ortskoordinate in der Diffusionsrichtung,  $h$  die Höhe des flüssigen Ammoniaks im Meßvolumen,  $c$  die Konzentration des gelösten Gases zur Zeit  $t$ ,  $c_\infty$  die Sättigungskonzentration und  $D$  den Diffusionskoeffizienten.

Für das vorliegende Diffusionsproblem lassen sich Lösungen in Form von Reihenentwicklungen angeben, die entweder für relativ kleine

$$\frac{V}{V_\infty} = 2 \left( \frac{D t}{h^2} \right)^{1/2} \left\{ \pi^{-1/2} + 2 \sum_{n=1}^{\infty} (-1)^n \operatorname{ierfc} \frac{n h}{(D t)^{1/2}} \right\} \quad (3)$$

oder für große Versuchszeiten

$$\frac{V}{V_\infty} = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{(2n+1)^2} \exp \left[ - \frac{(2n+1)^2 \pi^2 D t}{4 h^2} \right] \quad (4)$$

rasch konvergieren<sup>8</sup>. Das Verhältnis des bis zur Zeit  $t$  absorbierten Gasvolumens  $V$  zum Gasvolumen  $V_\infty$ , das bis zur Sättigung aufgenommen wird, ist gleich dem Verhältnis der entsprechenden Stempelvorschübe:

$$V/V_\infty = (l - l_0)/(l_\infty - l_0); \quad (5)$$

$l$ ,  $l_0$  und  $l_\infty$  sind die Stempelstellungen zur Zeit  $t$ ,  $t=0$  und bei erreichter Sättigung.

Innerhalb einer Genauigkeit von 1%o kann in Gl. (3) für Zeiten  $t \leq 0,2 h^2/D$  die gesamte Summe gegenüber  $\pi^{-1/2}$  vernachlässigt werden; für Zeiten  $t \geq 0,3 h^2/D$  können in Gl. (4) alle höheren Glieder der Summe gegenüber dem ersten unberücksichtigt bleiben. Damit erhält man aus (3), (4) und (5) die zur Auswertung geeigneten Gleichungen

$$l = l_0 + 2(l_\infty - l_0) (D t/\pi h^2)^{1/2} \text{ für } t \leq 0,2 h^2/D, \quad (6)$$

$$\ln(l_\infty - l) = \ln[(8/\pi^2)(l_\infty - l_0)] - D t \pi^2/(4 h^2) \text{ für } t \geq 0,3 h^2/D. \quad (7)$$

Für entsprechende Zeiten ergeben die Auftragungen von  $l$  gegen  $t^{1/2}$  bzw.  $\ln(l_\infty - l)$  gegen  $t$  Geraden, aus deren Steigungen jeweils der Diffusionskoeffizient ermittelt werden kann. Da der Sättigungszustand nur asymptotisch erreicht wird, ist es zur Vermeidung unverhältnismäßig langer Versuchszeiten notwendig,  $l_\infty$  durch Extrapolation zu bestimmen. Aus (7) erhält man durch Differentiation

$$\frac{dl}{dt} = \frac{D \pi^2}{4 h^2} (l_\infty - l). \quad (8)$$

Trägt man den Differenzenquotienten  $\Delta l/\Delta t$  gegen  $l$  auf, so ergibt sich für hinreichend kleine Zeitintervalle eine Gerade, deren Abszissenabschnitt  $l_\infty$  angibt und aus deren Steigung ebenfalls der Diffusionskoeffizient berechnet werden kann.

Die Gln. (6) und (7) bzw. (8) gestatten eine Bestimmung des Diffusionskoeffizienten sowohl aus dem Anfangs- als auch aus dem Endverlauf des Diffusionsvorganges. Dies ermöglicht es, die Gültigkeit der Anfangs- und Randbedingungen (2) zu überprüfen und bei jedem Versuch zu kontrollieren, ob ausschließlich ein Diffusionsvorgang vorliegt, d. h. keine Störungen etwa durch Konvektionen in der Flüssigkeit oder durch Undichtigkeiten der Apparatur auftreten.

### 4. Versuchsergebnisse

Die Versuche wurden im Temperaturbereich zwischen  $-60$  und  $+10^\circ\text{C}$  bei jeweils konstantem Meßgas-Partialdruck von etwa 9 at durchgeführt. Unter diesen Bedingungen beträgt der Sättigungsmolenbruch der Meßgase maximal  $5 \cdot 10^{-4}$ , d. h. es liegen ideal verdünnte Lösungen vor.

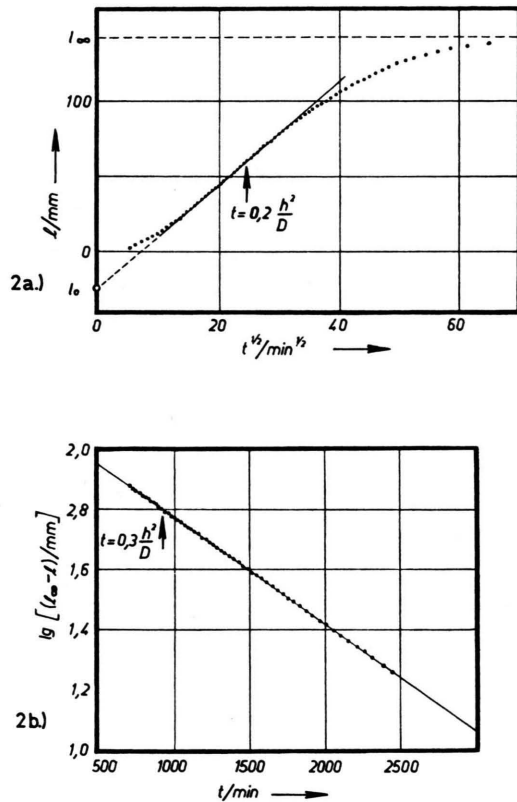


Abb. 2. Zeitlicher Verlauf eines typischen Diffusionsversuches ( $-22,2^\circ\text{C}$ ). Auswertung a) nach Gl. (6):  $D = 1,41 \cdot 10^{-4}$ , b) nach Gl. (7):  $D = 1,41 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ .

Als typisches Beispiel ist in Abb. 2 der Verlauf eines Diffusionsversuches mit Wasserstoff bei  $-22^\circ\text{C}$  dargestellt. Hierbei ist in Abb. 2 a entsprechend Gl. (6) die Stempelstellung  $l$  gegen die Quadratwurzel aus der Versuchszeit und in Abb. 2 b entsprechend Gl. (7)  $\lg(l_\infty - l)$  gegen  $t$  aufgetragen. Im Gültigkeitsbereich der Näherungsgleichungen (6) und (7) ergeben sich in beiden Auftragungen wie gefordert Geraden. Die anfängliche Abweichung der Meßkurve in Abb. 2 a von dem erwarteten linearen Verlauf wird durch die Störung des Ammoniak-Dampfdruckgleichgewichtes beim Einlassen des Meßgases hervorgerufen. Trotz der Sättigung des Meß-

<sup>8</sup> J. CRANK, Mathematics of Diffusion, Oxford University Press, London 1957.



gases mit Ammoniak tritt bei der Expansion in das Meßvolumen eine geringfügige Unterschreitung der Sättigung ein, die nur langsam durch Nachdiffusion von Ammoniak in das Meßgas unter Erhöhung des Gesamtdruckes aufgehoben wird. Hierdurch wird die Druckabnahme, die infolge des Lösungsvorganges eintritt, teilweise kompensiert, so daß der Stempelvorschub verlangsamt wird. Die Stempelstellung  $l_0$ , die in die Berechnung des Diffusionskoeffizienten nach Gl. (6) eingeht, wird deshalb — wie in Abb. 2 a veranschaulicht — durch Extrapolation des linearen Teils der Meßkurve auf  $t=0$  ermittelt. Dieser Wert ist stets negativ, da — wie bereits in Abschnitt 2 erwähnt — mit der Registrierung der Stempelstellungen erst 20 bis 30 min nach Versuchsanfang begonnen wird.

Sowohl bei den Diffusionsversuchen mit Wasserstoff als auch mit Deuterium ergaben sich innerhalb der Meßgenauigkeit keine systematischen Unterschiede zwischen den aus dem Anfangs- bzw. Endverlauf ermittelten Diffusionskoeffizienten. Aus dieser Übereinstimmung lassen sich folgende Schlüsse hinsichtlich des Lösungsvorganges ziehen:

1. Innerhalb des untersuchten Konzentrationsbereiches sind die Diffusionskoeffizienten unabhängig von der Konzentration des gelösten Gases.

2. Das Volumen der flüssigen Phase ändert sich durch die Aufnahme der geringen Meßgasmengen nicht. Tatsächlich konnte innerhalb einer Meßge-

nauigkeit von  $\pm 1\%$  keine Änderung der Ammoniak-Füllhöhe beobachtet werden. Unter diesen Bedingungen ist der gemessene Diffusionskoeffizient identisch mit dem sogenannten „gegenseitigen Diffusionskoeffizienten“<sup>9</sup>.

3. Ein Phasengrenzwiderstand für den Übergang des Meßgases in das flüssige Ammoniak ist nicht feststellbar.

In Tab. 1 sind die Diffusionskoeffizienten von Wasserstoff und Deuterium in flüssigem Ammoniak für eine Reihe von Meßtemperaturen zusammengestellt. Aufgeführt sind hier die aus dem Endverlauf nach Gl. (7) ermittelten Werte, da diese eine geringere Streuung aufweisen, als die aus dem Anfangsverlauf berechneten. Dies beruht darauf, daß in die Auswertung nach Gl. (6) die Differenz  $l_\infty$  und  $l_0$ , die beide nur durch Extrapolation zugänglich sind, quadratisch eingeht.

Systematische Fehler in den absoluten Werten der Diffusionskoeffizienten können dadurch bedingt sein, daß infolge unvermeidlicher Unebenheiten des Kapillareinsatzes an einigen Stellen das flüssige Ammoniak etwas oberhalb der Kapillaren steht. In diesen Bereichen kann der Lösungsvorgang durch Konvektion beschleunigt und somit der Diffusionskoeffizient scheinbar vergrößert werden. Da die Dicke dieser Schichten im Höchstfall 0,5 mm beträgt, können die Diffusionskoeffizienten hierdurch um maximal 1% zu groß sein. Dieser Fehler läßt sich durch

$H_2/NH_3$		$D_2/NH_3$		$NH_3/NH_3$		
$T$	$D \cdot 10^5$	$T$	$D \cdot 10^5$	$T$	$D \cdot 10^5/cm^2sec^{-1}$	
$^{\circ}K$	$cm^2sec^{-1}$	$^{\circ}K$	$cm^2sec^{-1}$	$^{\circ}K$	D-Trac.	$^{15}N$ -Trac.
281,7	22,8			291,8	12,3	12,27
281,6	21,7			288,1	11,48	—
280,9	22,3			274,7	9,92	9,92
280,8	22,0			261,6	7,95	8,07
270,1	19,3	270,1	17,1	257,5	7,76	7,81
270,1	19,1	270,2	16,8	239,8	5,79	5,82
269,9	18,7			234,2	5,17	5,25
270,0	19,1			222,7	4,10	4,24
263,0	17,0			214,6	3,58	3,56
263,1	17,1					
263,1	16,9					
251,0	14,2	252,5	12,9			
251,0	14,1	252,5	13,0			
242,0	11,9	238,4	10,1			
241,9	12,1	238,4	10,3			
228,0	9,3	225,2	7,9			
228,0	9,3	225,2	8,0			
214,5	6,9					

Tab. 1. Diffusionskoeffizienten von  $H_2$  und  $D_2$  in flüssigem  $NH_3$  und Selbstdiffusions-Koeffizienten.

<sup>9</sup> H. J. V. TYRELL, Diffusion and Heat Flow in Liquids, Butterworth, London 1961, S. 35.

Versuche mit verschiedenen langen Kapillaren nicht eliminieren, da die zu erwartenden Unterschiede innerhalb der Meßgenauigkeit liegen. Eine nennenswerte Vergrößerung der Länge der Kapillaren über 5 cm hinaus würde besonders auch im Hinblick auf die notwendige Konstanthaltung der Meßtemperatur zu unzumutbar langen Versuchsdauern führen. Der möglicherweise durch Unebenheiten in der Oberfläche des Kapillareinsatzes bedingte systematische Fehler spielt jedoch für die weitere Diskussion der Temperaturabhängigkeit der Diffusion sowie der Isotopie-Effekte keine Rolle.

### 5. Diskussion

Zum Vergleich der in dieser Arbeit erhaltenen Meßergebnisse mit Literaturwerten können lediglich Messungen der Diffusion von Wasserstoff in flüssigem Ammoniak herangezogen werden, die von IPATIEFF und Mitarbeitern<sup>10</sup> bereits vor längerer Zeit vorgenommen wurden (25 °C:  $D = 28,7 \cdot 10^{-5}$ ; 30 °C:  $D = 38,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ sec}^{-1}$ ). Diese Werte liegen in der gleichen Größenordnung wie die hier gefundenen, allerdings würde sich hieraus eine unverhältnismäßig große Aktivierungsenergie ergeben. Dies beruht offensichtlich darauf, daß bei der von den Autoren angewandten Versuchsmethodik mit Störungen durch Konvektionen gerechnet werden muß.

#### Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten

In Abb. 3 ist die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von gelöstem Wasserstoff und Deuterium in flüssigem Ammoniak dargestellt. Zum Vergleich ist die von HAUL und DORFMÜLLER<sup>11</sup> ermittelte Arrhenius-Gerade für die Selbstdiffusion in flüssigem Ammoniak eingezeichnet. Wie die Abbildung zeigt, kann die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten mit Hilfe der Beziehung

$$D = D_0 \exp(-\Delta E/RT) \quad (9)$$

<sup>10</sup> V. V. IPATIEFF, V. P. TEODOROVICH u. S. J. DRUSHINA-ARTEMOVICH, Z. Anorg. Allg. Chem. **216**, 66 [1933].

<sup>11</sup> Gegenüber den früher<sup>4</sup> angegebenen Werten haben sich inzwischen nach Verbesserung der massenspektrometrischen Meßtechnik etwas andere Werte für die Aktivierungsenergie und den vorexponentiellen Faktor ergeben<sup>5</sup>. Dabei zeigt sich, daß zwischen den Tracermessungen mit D und <sup>15</sup>N-markiertem Ammoniak einerseits und zwischen Tracer- und Spinecho-Messungen<sup>12</sup> andererseits innerhalb der Meßgenauigkeit keine statistisch signifikanten Unterschiede vorhanden sind.

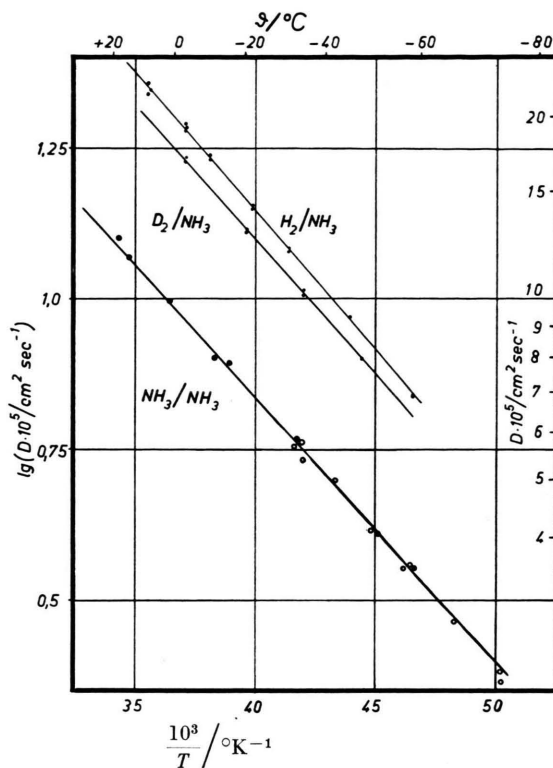


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten von gelöstem H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> in flüssigem NH<sub>3</sub>. Selbstdiffusionskoeffizienten in flüssigem NH<sub>3</sub>: ● Deuterium Tracer<sup>5</sup>, ○ Spinecho<sup>12</sup>.

sehr gut dargestellt werden, wobei der vorexponentielle Faktor  $D_0$  und die Aktivierungsenergie  $\Delta E$  innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Temperatur sind. Die mittleren Streuungen der Diffusionskoeffizienten um die Geraden betragen bei den Wasserstoff- und Deuterium-Messungen jeweils  $\pm 1,2\%$ . In Tab. 2 sind die  $D_0$  und  $\Delta E$ -Werte für die Diffusion der gelösten Gase und die Selbstdiffusion zusammengestellt. Während bei der Diffusion im Ammoniak die vorexponentiellen Faktoren deutlich Unterschiede aufweisen, unterscheiden sich die Aktivierungsenergien relativ wenig voneinander.

<sup>12</sup> D. W. MCCALL, D. C. DOUGLAS u. E. W. ANDERSON, Phys. Fluids **4**, 1317 [1961].

<sup>13</sup> V. V. IPATIEFF u. V. P. TEODOROVICH, Zh. Fiz. Khim. **10**, 712 [1937].

<sup>14</sup> L. DEVELL, Acta Chem. Scand. **16**, 2177 [1962]. — T. H. WANG, J. Phys. Chem. **69**, 4412 [1965].

Eine genauere statistische Analyse ergibt jedoch, daß die Unterschiede signifikant sind. So ist die Differenz von 60 cal zwischen den Aktivierungsenergien für die Wasserstoff- und Deuteriumdiffusion mit einer Wahrscheinlichkeit von 90% und die Differenz von 90 cal zwischen den Aktivierungsenergien für die Wasserstoff- und die Selbstdiffusion mit einer Wahrscheinlichkeit von 99% gesichert.

System	$D_0 \cdot 10^3$ $\text{cm}^2 \text{sec}^{-1}$	$\Delta E$ $\text{cal Mol}^{-1}$	Ref.
H <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	9,4 ± 0,4	2090 ± 20	7
D <sub>2</sub> /NH <sub>3</sub>	7,4 ± 0,4	2030 ± 30	7
NH <sub>3</sub> /NH <sub>3</sub>	3,8	2000 ± 30	4, 5, 12
H <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> O	184	5030	13
H <sub>2</sub> O/H <sub>2</sub> O	85	4800	14

Tab. 2. Vergleich von  $D_0$ - und  $\Delta E$ -Werten.

Ebenso wie bei der Diffusion in flüssigem Ammoniak ist — wie die in Tab. 2 zum Vergleich aufgeführten Werte zeigen — die Aktivierungsenergie für die Diffusion von gelöstem Wasserstoff in Wasser größer als die für die Selbstdiffusion des Lösungsmittels. Dies ist insofern bemerkenswert, als man auf Grund der starken Wechselwirkung zwischen den polaren Lösungsmittelmolekülen und der vergleichsweise geringeren Wechselwirkung zwischen Wasserstoff- und Lösungsmittelmolekülen das umgekehrte Verhalten erwarten könnte.

#### Diffusionsmechanismus

Die statistisch-mechanische Behandlung von Transportvorgängen in Flüssigkeiten hat bisher nur in besonders einfachen Fällen, wie z. B. beim flüssigen Argon zu experimentell nachprüfbar Resultaten geführt<sup>15</sup>. Ebenso konnte die sog. Van der Waals-Theorie der Transportvorgänge bisher nur bei der Selbstdiffusion in fluidem Methan mit ausreichender Genauigkeit überprüft werden<sup>16</sup>. In komplizierter aufgebauten Systemen können dagegen die Ergebnisse von Diffusionsmessungen nur im Rahmen von vereinfachenden Modellvorstellungen diskutiert werden.

Wie Röntgenbeugungs-Untersuchungen am flüssigen Ammoniak<sup>17</sup> zeigten, bleibt die verzerrt kubisch-

flächenzentrierte Struktur des festen Ammoniaks<sup>18</sup> in der Flüssigkeit über mehrere Molekülabstände als Nahordnung erhalten. Es liegt daher nahe, die Struktur des flüssigen Ammoniaks in erster Näherung durch ein quasikristallines Modell zu beschreiben. Wegen der starken Wasserstoff-Brückenbindungen im flüssigen Ammoniak dürften ebenso wie beim Wasser die quasikristallinen Bereiche ausreichend lange beständig sein. Dieser Auffassung entspricht die Vorstellung, daß der Transport im wesentlichen in diskreten Sprüngen über Lücken in der Molekülanordnung erfolgt. Für einen Sprungmechanismus bei der Diffusion sprechen auch die Ergebnisse von Streuversuchen mit thermischen Neutronen an Wasser<sup>19</sup>.

Aus der röntgenographisch ermittelten radialen Verteilungsfunktion des flüssigen Ammoniaks geht hervor, daß jedes NH<sub>3</sub>-Molekül im Mittel nur 11 nächste Nachbarn besitzt. In der Umgebung eines jeden Ammoniakmoleküls wäre dementsprechend bei statistischer Verteilung eine Leerstelle vorhanden, über die im Falle der Selbstdiffusion der Transport erfolgen kann. Man kann annehmen, daß die gelösten Wasserstoffmoleküle einen Teil dieser Leerstellen besetzen und damit jeweils von 12 Ammoniakmolekülen umgeben sind, d. h. das partielle Molvolumen des gelösten Wasserstoffs wäre gleich Null. Ein Platzwechsel der Wasserstoffmoleküle ist dann nur möglich, wenn nach Entfernung eines NH<sub>3</sub>-Moleküls ein freier Platz in der Nachbarschaft entstanden ist. Die Aktivierungsenergie für diesen Teilschritt dürfte näherungsweise gleich der Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{NH}_3/\text{NH}_3}$  für die Selbstdiffusion anzusetzen sein. Zusätzlich hierzu ist für den Übergang des H<sub>2</sub>-Moleküls von seiner Ausgangslage in den freigewordenen Platz eine Aktivierungsenergie  $\Delta E_{\text{H}_2}^{\text{P}}$  erforderlich. Somit würde die Aktivierungsenergie für die Diffusion des gelösten Wasserstoffs größer sein als diejenige für die Selbstdiffusion des Lösungsmittels, wie es experimentell auch gefunden wird:

$$\Delta E_{\text{H}_2/\text{NH}_3} = \Delta E_{\text{NH}_3/\text{NH}_3} + \Delta E_{\text{H}_2}^{\text{P}}. \quad (10)$$

Die Höhe der Potentialschwelle zwischen der Ausgangslage des H<sub>2</sub>-Moleküls und dem freien Platz

<sup>15</sup> R. J. BEARMAN, J. Phys. Chem. **65**, 1961 [1961].

<sup>16</sup> J. H. DYMOND u. B. J. ALDER, J. Chem. Phys. **48**, 343 [1968].

<sup>17</sup> R. F. KRUEH u. J. I. PETZ, J. Chem. Phys. **41**, 890 [1964].

<sup>18</sup> J. OLOVSSON u. D. H. TEMPLETON, Acta Cryst. **12**, 832 [1959]. — J. W. REED u. P. M. HARRIS, J. Chem. Phys. **35**, 1730 [1961].

<sup>19</sup> K. E. LARSSON, im Thermal Neutron Scattering (ed. P. A. EGGELSTAFF), Academic Press, London—New York 1965.

kann zu 80 cal/Mol abgeschätzt werden<sup>20</sup>. Dieser Wert stimmt größenordnungsmäßig überein mit den Differenzen zwischen den Aktivierungsenergien für die Diffusion der gelösten Gase und für die Selbstdiffusion (90 cal/Mol für H<sub>2</sub>, 30 cal/Mol für D<sub>2</sub>).

Bei der Diffusion in Wasser ist ein analoger Transportmechanismus vorstellbar, der dann ebenfalls zu einer gegenüber der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion vergrößerten Aktivierungsenergie für die Diffusion von gelöstem Wasserstoff führt (Tab. 2).

### Isotopie-Effekte

Auf das beschriebene Transportmodell läßt sich die von GLASSTONE, LAIDLER und EYRING<sup>22</sup> angegebene Beziehung für den Diffusionskoeffizienten anwenden:

$$D = \lambda^2 (kT/h) (Z^*/Z) e^{-\Delta E/RT}. \quad (11)$$

Hierin bedeuten  $\lambda$  die Sprungweite des diffundierenden Teilchens,  $\lambda$  den Transmissions-Koeffizienten,  $Z^*$  und  $Z$  die Zustandssummen für den aktivierten und den Ausgangszustand und  $\Delta E$  die Energiedifferenz zwischen den zugehörigen Grundzuständen. Unter der Annahme, daß Sprungweite und Transmissionskoeffizient für Wasserstoff und Deuterium gleich sind und daß für beide Isotope eine Beziehung entsprechend (10) mit gleichem  $\Delta E_{\text{NH}_3/\text{NH}_3}$  gilt, ergibt sich aus (11) für das Verhältnis der Diffusionskoeffizienten

$$\begin{aligned} \frac{D(\text{H}_2)}{D(\text{D}_2)} &= \frac{Z^*(\text{H}_2) Z(\text{D}_2)}{Z(\text{H}_2) Z^*(\text{D}_2)} \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta E_{\text{H}_2}^{\text{P}} - E_{\text{D}_2}^{\text{P}})/RT}{\Delta E_{\text{H}_2/\text{NH}_3} - \Delta E_{\text{D}_2/\text{NH}_3}}\right\} \\ &= \frac{D_0(\text{H}_2)}{D_0(\text{D}_2)} \cdot \exp\left\{-\frac{(\Delta E_{\text{H}_2/\text{NH}_3} - \Delta E_{\text{D}_2/\text{NH}_3})/RT}{\Delta E_{\text{H}_2/\text{NH}_3} - \Delta E_{\text{D}_2/\text{NH}_3}}\right\}. \end{aligned} \quad (12)$$

Die Isotopie-Effekte können an Hand dieser Gleichung diskutiert werden. Für das Verhältnis  $D_0(\text{H}_2)/D_0(\text{D}_2)$  wird experimentell  $1,3 \pm 0,1$  (Tab. 2) in annähernder Übereinstimmung mit dem klassischen Wert 1,4 gefunden.

In neuerer Zeit haben sich HILDEBRAND und Mitarbeiter<sup>23</sup> mit Isotopie- und Quanteneffekten bei der Diffusion gelöster Gase in Flüssigkeiten beschäftigt. Die Messungen für Diffusion von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub>, z. B. in CCl<sub>4</sub> wurden allerdings nicht über einen größeren Temperaturbereich ausgeführt, so daß keine  $D_0$ - und  $\Delta E$ -Werte angegeben werden. Bemerkenswert ist, daß im vorliegenden Fall bei der Diffusion in flüssigem Ammoniak für H<sub>2</sub> eine, wenn auch nur wenig, so doch signifikant größere Aktivierungsenergie als für D<sub>2</sub> gefunden wurde (Tab. 2). Ein solches Verhalten wurde auch bei der Diffusion von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> in einigen Metallen beobachtet, z. B. Nickel und Kupfer<sup>24</sup> sowie Palladium<sup>25</sup>. Andererseits wurde in Eisen<sup>26</sup> für die Isotope die gleiche und in Hochpolymeren<sup>27</sup> für D<sub>2</sub> eine größere Aktivierungsenergie als für H<sub>2</sub> gefunden.

Ausgehend von einer Deutung, die bereits JOST und WIDMANN<sup>28</sup> gegeben hatten, führten HOLLECK und WICKE<sup>25</sup> die größere Aktivierungsenergie für Deuterium auf Unterschiede zwischen den Nullpunktenergien der Isotope im Ausgangs- und im aktivierten Zustand zurück. Da die Flanken der Potentialrinne im aktivierten Zustand wegen der geringen Molekülabstände steiler als im Ausgangszustand sind, ergeben sich größere Schwingungsfrequenzen und damit Nullpunktenergien für den aktivierten Zustand. Unter der Voraussetzung gleicher Kraftkonstanten für die Schwingungen der Wasserstoffisotope ist dann zur Überwindung der Potentialschwelle für H<sub>2</sub> ein größerer Energieaufwand als für D<sub>2</sub> erforderlich.

Der Isotopie-Effekt bei der Diffusion in flüssigem Ammoniak kann analog erklärt werden. Allerdings sind hier wegen der im Vergleich zu den Verhältnissen etwa in Metallen geringeren Packungsdichte die Potentialunterschiede zwischen Ausgangs- und aktiviertem Zustand weniger stark ausgeprägt und damit die Unterschiede in den Aktivierungsenergien

<sup>20</sup> Für das H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>-Wechselwirkungspotential wurde dabei der folgende aus dem Lennard-Jones-Potential für Wasserstoff und dem Stockmayer-Potential für Ammoniak berechnete Ausdruck verwendet<sup>21</sup>:

$$\varphi/k = 470 \left\{ (2,76/r)^{12} - (2,76/r)^6 \right\} \text{°K} \quad (r \text{ in } \text{Å}).$$

Berücksichtigt wurden nur die Wechselwirkungen mit den nächsten Nachbarn; für die H<sub>2</sub>-NH<sub>3</sub>- und NH<sub>3</sub>-NH<sub>3</sub>-Abstände wurde ein mittlerer Wert von 3,7 Å benutzt.

<sup>21</sup> J. O. HIRSCHFELDER, C. F. CURTISS u. R. B. BIRD, *Molecular Theory of Gases and Liquids*, J. Wiley & Sons, New York 1954, S. 214, 987 u. 1110.

<sup>22</sup> S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER u. H. EYRING, *The Theory of Rate Processes*, McGraw-Hill, New York 1941.

<sup>23</sup> K. NAKANISHI, E. M. VOIGT u. J. H. HILDEBRAND, *J. Chem. Phys.* **42**, 1860 [1965].

<sup>24</sup> W. EICHENBAUER, W. LÖSER u. H. WITTE, *Z. Metallk.* **56**, 287 [1965]; Ni:  $\Delta E(\text{H}_2) = 9,47$ ;  $\Delta E(\text{D}_2) = 9,2$ ; Cu:  $\Delta E(\text{H}_2) = 9,75$ ;  $\Delta E(\text{D}_2) = 9,04$  kcal/Mol.

<sup>25</sup> G. HOLLECK u. E. WICKE, *Z. Phys. Chem. Frankfurt* **56**, 155 [1967]; Pd:  $E(\text{H}_2) = 6,1$ ;  $E(\text{D}_2) = 5,7$  kcal/Mol.

<sup>26</sup> TH. HEUMANN u. D. PRIMAS, *Z. Naturforsch.* **21a**, 260 [1965].

<sup>27</sup> H. L. FRISCH u. C. E. ROGERS, *J. Chem. Phys.* **40**, 2293 [1964]; z. B. Polyäthylen für H<sub>2</sub>:  $D_0 = 9,35 \cdot 10^{-2}$ ,  $\Delta E = 6,37$ ; für D<sub>2</sub>:  $D_0 = 16,9 \cdot 10^{-2}$  cm<sup>2</sup>/sec,  $\Delta E = 6,81$  kcal/Mol.

<sup>28</sup> W. JOST u. A. WIDMANN, *Z. Phys. Chem.* **B 45**, 285 [1940].

geringer. Eine Abschätzung auf Grund des hier benutzten Flüssigkeitsmodells und des angegebenen Wechselwirkungspotentials<sup>20</sup> führt zu Unterschieden in den Aktivierungsenergien für H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> in der auch experimentell gefundenen Größe<sup>29</sup>.

Neben diesem Masseneffekt ist ein Einfluß unterschiedlicher Wechselwirkungspotentiale von Wasserstoff bzw. Deuterium und Ammoniak auf den Isotopie-Effekt der Aktivierungsenergien durchaus wahrscheinlich. Die Höhe der Potentialschwelle zwischen Ausgangslage und dem benachbarten „freien Platz“ hängt außerordentlich stark von dem Längenparameter des verwendeten Lennard-Jones-Potentials<sup>20</sup> ab. Wegen dieser starken Abhängigkeit würden selbst geringe Unterschiede zwischen den  $\sigma$ -Parametern der Isotope die Aktivierungsenergien merklich verschieben. Die beträchtlichen Unterschiede zwischen den Molvolumina der festen und flüssigen

Wasserstoff-Isotope<sup>30</sup> deuten darauf hin, daß der Parameter  $\sigma$  für D<sub>2</sub> kleiner ist als für H<sub>2</sub>. Dies würde ebenso wie die oben diskutierte unterschiedliche Nullpunktsenergie zu einer geringeren Aktivierungsenergie für Deuterium führen.

Bei der Unvollständigkeit der Theorien des flüssigen Zustandes und der Transporterscheinungen in fluiden Medien liegen die Unsicherheiten in der hier vorgeschlagenen Deutung auf der Hand. Immerhin können die diskutierten Modellvorstellungen über den Transportmechanismus, wie die vorgenommenen Abschätzungen zeigen, sowohl die beobachteten Isotopie-Effekte als auch die gegenüber der Aktivierungsenergie für die Selbstdiffusion des Lösungsmittels größere Aktivierungsenergie für die Diffusion der gelösten Gase verständlich machen.

Wir danken Herrn Dr. DOREMÜLLER für nützliche Diskussionen.

<sup>29</sup> Die Abschätzung ergibt für den Unterschied der Nullpunktsenergien von H<sub>2</sub> und D<sub>2</sub> im aktivierten Zustand einen Wert von etwa 40 cal/Mol. Dies würde der Differenz der Aktivierungsenergien entsprechen (experimentell 60 cal/Mol), da praktisch kein Unterschied für die Nullpunktsenergien der Isotope im Ausgangszustand besteht.

<sup>30</sup> E. BATHOLOMÉ, Z. Phys. Chem. **B 33**, 387 [1936]. — A. CLUSIUS u. K. WEIGAND, Z. Phys. Chem. **B 46**, 1 [1940]. Beim Tripelpunkt für H<sub>2</sub>:  $V_{\text{flüss}}=25,15$ ,  $V_{\text{fest}}=23,31$ ; für D<sub>2</sub>:  $V_{\text{flüss}}=23,14$ ,  $V_{\text{fest}}=20,48$  cm<sup>3</sup>/Mol. — A. MICHELS, W. GRAFF u. C. A. TEN SELDAM, Physica **26**, 393 [1960].