

Über die Theorie der Selbstdiffusion in fluiden Stoffen und Mischungen

OLE LAMM

Physikalisch-chemisches Institut der Technischen Hochschule, Stockholm, Schweden

EINLEITUNG ÜBER DAS ZWEIKOMPONENTENSYSTEM

Die Selbstdiffusion kann bekanntlich mittels isotopen Indizierungen in oft sehr guter Annäherung der Beobachtung zugänglich gemacht werden. Sie ist prinzipiell vom Mischungsverhältniss der »identischen« Komponenten unabhängig und bedeutet daher bei reinen Substanzen eine Materialkonstante. Gegenstand der vorliegenden Untersuchung ist in erster Linie das Dreikomponentensystem, das aus zwei »identischen« und einer »fremden« Komponente zusammengesetzt ist. Ehe wir auf die Theorie desselben eingehen scheint es zweckmässig, einige Grundtatsachen über das Zweikomponentensystem zu erörtern. Es wird zudem auf frühere Arbeiten über eine Verallgemeinerung der osmotischen Diffusionstheorie hingewiesen, siehe speziell Ref.¹, auch ²⁻⁶. Die betreffende Theorie ist für Selbstdiffusion und für differenzielle Diffusion (d.i. Diffusion mit kleiner Konzentrationsdifferenz) in beliebigen Mischungsverhältnissen der Komponenten exakt gültig, wenn die letzteren im thermodynamischen Sinne unzweideutig sind und die Mischung mechanisch normal ist. (Die letztgenannte Bedingung ist für s.g. Quellungsdiffusion nicht erfüllt.) J. Stefan⁷ dürfte als erster sich über eine symmetrische Behandlung der Diffusion von gelöster Substanz und Lösungsmittel geäussert haben, d.i. das Problem der »Rückdiffusion des Lösungsmittels«. Zur Orientierung sei hervorgehoben, dass die Weiterführung dieser Gedanken eine Klärung der Frage der Unterscheidung von Diffusion und Konvektion herbeiführen musste, wenn diese gleichzeitig auftreten. Es geschah dies durch die Einführung der partiellen Molvolumina durch Onsager und Fuoss⁸, vgl. die unabhängige Arbeit Salin's⁹.

In dem Ausdruck für den Diffusionskoeffizienten

$$D_{12} = RTB_{12} \frac{n_1 n_2}{\varphi_{12} (n_1 + n_2)} \quad (1)$$

ist

$$B_{12} = 1 + \frac{\partial \ln f_1}{\partial \ln N_1} \equiv 1 + \frac{\partial \ln f_2}{\partial \ln N_2} \quad (2)$$

Für die Selbstdiffusion erhält man daraus, da B_{12} bei zweckmässiger Wahl des Molekulargewichtes gleich eins ist,

$$\varphi_{12} = \frac{RT}{D_{12}} \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \quad (3)$$

Hier sind n_1 und n_2 die Konzentrationen in Mol/cm³, N_1 und N_2 die Molenbrüche. Auf das letzte Konzentrationsmass beziehen sich die Aktivitätskoeffizienten f_1 und f_2 , mit deren Hilfe der Faktor B_{12} ausgedrückt ist. φ_{12} ist der Reibungskoeffizient pro cm³ zwischen den Komponenten.

Die Wahl des richtigen Multiplums des Grundmolekulargewichtes ist für die Theorie von prinzipieller Bedeutung. Allgemein geht aus Gleichung (2) hervor, dass $B_{12} = 1$ sobald der Aktivitätskoeffizient der einen (und damit auch der anderen) Komponente von dessen Molenbruch unabhängig ist. Dies gilt in irgend einer Lösung wenn die Konzentration, sagen wir N_2 , sehr klein wird, bei entsprechender Wahl des Standardzustandes im Sinne Lewis. Um in der Diffusionsgleichung (1) in verdünnter Lösung $B_{12} = 1$ setzen zu können, muss also a) dieser Standardzustand der Komponente 2 praktisch erreicht sein * und b) das entsprechende — wirklich vorhandene — Molekulargewicht bei Berechnung von n_2 gewählt werden. (Wenn n_2 klein ist, wird Gleichung (1) von n_1 unabhängig).

Als einführendes Beispiel diene die Diffusion von O₂¹⁶ (Komponente 2) in H₂O¹⁶ bei gewöhnlichen Bedingungen von Temperatur und Druck. Trotzdem n_2 klein ist, wird die Dissoziation von O₂¹⁶ nicht beobachtbar sein, so dass $M_2 = 32$ zu setzen ist, damit $B_{12} = 1$. (Es ist nicht einzusehen, dass eine Einstellung des Austauschgleichgewichtes zwischen O₂¹⁶ und H₂O¹⁶ hierin eine Änderung bewirken sollte, eine Reaktion die allerdings im gewählten Beispiel sehr träge ist. Wir können von solchem Austausch zwischen i s o t o p e n

* Es ist dies in qualitativem Sinne zu verstehen. Der besprochene Zustand ist ja ein gedachter, in welchem die Konzentration gleich eins ist. — Die Formulierung der Bedingung a) setzt stillschweigend einen asymptotischen Verlauf des Aktivitätskoeffizienten für $N_2 \rightarrow 0$ voraus.

gleichen Atomen im folgenden schon aus prinzipiellen Gründen völlig absehen).

Gilt dagegen etwa die Diffusion von O_2^{18} in O_2^{16} so muss bei rascher Einstellung des Austauschgleichgewichtes $M_2 = 18$ gesetzt werden, damit in verdünnter Lösung $B_{12} = 1$. O_{18} liegt sozusagen atomar vor, nämlich als $O^{18}O^{16}$, und die Assoziation mit O^{16} ist für die Wahl des Molekulargewichtsmultipels ebensowenig von Belang wie im ersten Beispiel eine etwaige Assoziation des O_2 zu $O_2 \cdot H_2O$ das Komponentenmolekulargewicht beeinflussen kann. Die Frage wird im nächsten Abschnitt an Beispielen durchgerechnet.

Bei mässiger Einstellungsgeschwindigkeit solcher Gleichgewichte muss die Diffusionstheorie Geschwindigkeitskonstanten der chemischen Reaktionen enthalten.

Da in der identischen Mischung der Diffusionskoeffizient von der Konzentration nicht abhängt, so gilt $B_{12} = 1$ in jedem Mischungsverhältniss, wenn die Molekulargewichte entsprechend festgestellt worden sind. In unschlüssigen Fällen ist es natürlich wichtig, die zur Berechnung von v , n_2 usw. verwendeten Molekulargewichte anzugeben.

Der thermodynamische Faktor. Zwei nur isotopenungleiche Doppelmoleküle mögen I_2' und I_2'' sein, entsprechend Komponente 1 und 2 der Mischung. Die Symbole seien zugleich Konzentrationen in Mol/cm³. Wir nehmen inneres Gleichgewicht an, haben also



Die statistische Gleichgewichtskonstante ist 4. B_{12} und die Aktivitätskoeffizienten f_1, f_2 der Komponenten sollen berechnet werden. Die Aktivitätskoeffizienten der Molekelgattungen sind sehr nahe 1* und werden durchwegs gleich eins gesetzt. Die Aktivität der Komponente 2 kann dann gemäss Gleichung (5) mittels der Konzentration I_2'' ausgedrückt werden; die einzige aber sehr wesentliche Bedingung ist, dass die Molekulargewichte der Komponenten dadurch als die doppelten I -Gewichte festgelegt worden sind. Wir schreiben:

$$a_2 = f_2 N_2 = \text{Konst. } I_2'' \quad (5)$$

Das Massenwirkungsgesetz gibt

$$I_2'' = \frac{n_2^2}{n_1 + n_2} = \frac{N_2^2}{v} \quad (6)$$

* Bekanntlich machen einfache Verbindungen der ersten Plejade (HDT) hierin eine Ausnahme.

und also

$$a_2 = \frac{\text{Konst.}}{v} \cdot N_2^2 ; f_2 = \frac{\text{Konst.}}{v} \cdot N_2 \quad (7)$$

und, gemäss der Definition, Gleichung (2)

$$B_{12} = 2 \quad (8)$$

Wir können dies dahin erweitern, dass Dissoziation der Doppelmoleküle berücksichtigt wird, durch die Gleichungen $(I')^2 = K I_2$, $(I'')^2 = K_2'' I$ und dann zwangsweise $I' \cdot I'' = I' I'' K/2$. Die Komponentenaktivität kann nun ausser durch Gleichung (5) auch mittels Einfachmoleküle definiert werden. Der erste Weg führt wieder zu $f_2 = \text{Konst.} \cdot N_2$, der zweite zu $f_2 = \text{Konst.}$, und B_{12} wird 2 bzw. 1. Wir können also konstatieren, dass die betrachtete binäre Lösung (4) wenn das Molekulargewicht entsprechend den Doppelmolekülen gewählt wird, als nichtideal angesehen werden muss, da die Aktivität nicht proportional zu N_2 ist. Die Mischung muss einfachmolekular aufgefasst werden, damit letztgenannte Bedingung erfüllt sein soll. Es gilt dies auch wenn die Konzentration der Einfachmoleküle verschwindend klein ist. Entsprechend wird nur bei letztgenannter Auffassung $B_{12} = 1$.

Wir wollen nun auch den Fall besprechen, dass die Gleichgewichtskonstante des Ausdrucks (4) von dem identisch-statistischen Wert 4 auf $4(1 + \delta)$ erweitert wird. Damit wird die chemische Ungleichheit der isotopindizierten Moleküle berücksichtigt, jedoch unter Beibehaltung der Annahme dass die Aktivitätskoeffizienten der drei Molekelgattungen gleich eins gesetzt werden können.

Bei kleinem δ lassen sich leicht durch einmalige successive Approximation die folgenden Ausdrücke herleiten. Die Molekulargewichte wurden entsprechend den Doppelmolekülen gewählt:

$$f_2 = \text{Konst.} \cdot N_2 (1 - \delta N_1^2) \quad (9)$$

$$B_{12} = 2(1 + \delta N_1 N_2) \quad (10)$$

Da durch Permutierung auch f_1 erhalten wird so ist leicht zu sehen, dass der Gibbs-Duhem'schen Beziehung $N_1 d \ln f_1 + N_2 d \ln f_2 = 0$ beim Verwenden des approximativen Ausdrucks (9) ebenfalls nur — ausser wenn $N_1 = N_2$ — approximativ genügt wird. Der prinzipiellen Bedeutung wegen wurde deshalb kontrolliert, dass bei Verwendung der exakten Gleichungen der Gibbs-Duhem'schen Beziehung genau genügt wird. — Mit der Ausnahme gewisser einfacher, im Wasserstoff indizierten Verbindungen, dürfte die Genauigkeit der Gleichung (10) für Diffusionszwecke ausreichen.

Über das Verfahren, die Aktivität durch eine ausgewählte Molekelart zu representieren, sei folgendes hinzugefügt. Bei der Konstruktion einer Anordnung zur reversiblen Überführung einer Komponente, würde man sich dieser Molekelart bedienen. Es ist deshalb natürlich, dass die Molekelart komponentenrein sein muss, also nicht Mischmoleküle gleich $I'I''$ ausmachen kann*.

DAS DREIKOMPONENTENSYSTEM

Theorie für drei Komponenten, wovon zwei identisch sind. Wir indizieren die drei Komponenten 1, 2 und 3 und lassen 1 und 2 identisch sein. Gelegentlich wird dies auch als ein zweikomponentiges System betrachtet. Für solche Fälle brauchen wir auch einen Index unter welchem 1 und 2 als eine Komponente gesammelt betrachtet werden kann, und wählen dafür 0. Unser Ausgangspunkt ist (vgl. Ref.³) die Differentialgleichung

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -RT \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{n_1}{\bar{v}_{123} \Sigma \varphi \varphi} \left\{ [\varphi_{23} (Y_2 + Y_3) + \varphi_{31} Y_2] B_2 \frac{\partial N_2}{\partial x} + [\varphi_{23} (Y_2 + Y_3) + \varphi_{12} Y_3] B_3 \frac{\partial N_3}{\partial x} \right\} \right] \quad (11)$$

Hier sind t Zeit und x Abstandskoordinate in der Diffusionsrichtung, n_i sind Konzentrationen in Mol/cm³, N_i Molenbrüche, Y_i Volumenbrüche ($= n_i \bar{v}_i$), \bar{v}_i partielle Molvolumina und φ_{ij} Reibungskoeffizienten zwischen je zwei Komponenten, auf die im cm³ enthaltenen Substanzmengen der Komponenten i und j bezogen. Weiter ist \bar{v}_{123} das Molvolumen** der Mischung, definiert als

$$\bar{v}_{123} \equiv N_1 \bar{v}_1 + N_2 \bar{v}_2 + N_3 \bar{v}_3 \equiv \frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} \quad (12)$$

Gleichung (11) enthält auch den Reibungsausdruck

$$\Sigma \varphi \varphi \equiv \varphi_{12} \varphi_{23} + \varphi_{23} \varphi_{31} + \varphi_{31} \varphi_{12} \quad (13)$$

sowie die thermodynamischen Faktoren

$$B_i \equiv 1 + \frac{\partial \ln f_i^A}{\partial \ln N_i} \quad (14)$$

Die Aktivitätskoeffizienten f_i sind auf Molenbrüche bezogen.

* Es sollte allerdings möglich sein, als Komponenten $I'I''$ und z.B. I'' zu wählen, eine Alternative der aber kein reales Interesse zukommen dürfte.

** Bekanntlich ist das Gesamtvolumen $V = m_1 \bar{v}_1 + m_2 \bar{v}_2 + m_3 \bar{v}_3$, wo m_i die Anzahl Mole sind. Lässt man diese in n_i übergehen, wird $V = 1$. Division mit $n_1 + n_2 + n_3$ gibt Gleichung (12).

Es gilt nun, Gleichung (11) zu vereinfachen. Die Versuche sollen so ausgeführt werden, dass n_3 in der Diffusionssäule vom Anfang an konstant ist. Da die Komponenten 1 und 2 identisch sind, kann auch während des Versuches kein Gradient in Komponente 3 entstehen, so dass u.a.

$$\frac{\partial n_3}{\partial t} = 0, \quad \frac{\partial N_3}{\partial x} = 0 \quad [(15)]$$

Weiter ist $B_1 = B_2 = 1$, da bei konstantem N_3 f_1 bzw. f_2 von N_1 bzw. N_2 unabhängig ist*. Gleichung (11) wird dadurch:

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -RT \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{n_1}{\bar{v}_{123} \Sigma \varphi \varphi} [\varphi_{23}(Y_2 + Y_3) + \varphi_{31} Y_2] \frac{\partial N_2}{\partial x} \right] \quad (16)$$

Ausserdem kann $\frac{\partial N_2}{\partial x}$ durch $-\frac{\partial N_1}{\partial x}$ ersetzt werden. Übrigens, da in unserem Falle $n_1 + n_2 + n_3$ konstant ist, gilt

$$\frac{\partial N_1}{\partial x} = \frac{\partial n_1}{\partial x} \frac{1}{n_1 + n_2 + n_3} = \bar{v}_{123} \frac{\partial n_1}{\partial x} \quad (17)$$

Aus (16) wird also

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = RT \frac{\partial}{\partial x} \left[\frac{n_1}{\Sigma \varphi \varphi} [\varphi_{23}(Y_2 + Y_3) + \varphi_{31} Y_2] \frac{\partial n_1}{\partial x} \right] \quad (18)$$

Dies ist eine Wiener — Boltzmann'sche Differentialgleichung

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_1 \frac{\partial n_1}{\partial x} \right) \quad (19)$$

mit dem Diffusionskoeffizienten

$$D_1 = RT \frac{n_1}{\Sigma \varphi \varphi} [\varphi_{23}(Y_2 + Y_3) + \varphi_{31} Y_2] \quad (20)$$

Wegen der Identität der Komponenten 1 und 2 muss $D_1 \equiv D_2$ sein, was leicht durch Permutierung der Indecis zu kontrollieren ist. Aus Symmetriegründen führen wir deshalb die Bezeichnung D_0 für die Eigendiffusion ein. Aus statistischen Gründen gilt

$$\frac{\varphi_{31}}{\varphi_{23}} = \frac{n_1}{n_2} \quad (21)$$

* Für die Wahl des Molekulargewichtsmultipels gelten ganz ähnliche Betrachtungen wie für das Zweikomponentensystem. Zweckmässig ist, an dem Standardzustand festzuhalten, der dem sehr verdünnten Zustande entspricht.

Diese Gleichung, sowie $Y_1/Y_2 = n_1/n_2$, ermöglichen die weitere Vereinfachung

$$D_0 = RT \frac{n_1 \varphi_{23}}{\Sigma \varphi \varphi} \equiv RT \frac{n_2 \varphi_{31}}{\Sigma \varphi \varphi} \quad (22)$$

Für $n_3 \rightarrow 0$ wird dies zu $0/0$; wird Gleichung (21) in die Reibungssumme, Gleichung (13), eingeführt, erhalten wir jedoch

$$D_0 = \frac{RT \ n_1 n_2}{\varphi_{12}(n_1 + n_2) + \varphi_{31} n_2} \quad (23)$$

Wichtig ist zu sehen, ob in Gleichung (23) die Reibungskoeffizienten einzeln bestimmt werden können. Wenn wir 1 und 2 als *eine* Komponente betrachten, haben wir diese mit 0 indiziert. Ausser Gleichung (21) gilt also

$$\varphi_{31} + \varphi_{23} = \varphi_{03} \quad (24)$$

Durch Eliminierung von φ_{31} aus (23) wird schliesslich die symmetrische Gleichung erhalten:

$$D_0 = \frac{RT}{\varphi_{12} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right) + \varphi_{03} \frac{1}{n_1 + n_2}} \quad (25)$$

Durch differentielle Diffusionsmessung an dem System (0,3) bei der Konzentration n_3 (und also $n_0 = n_1 + n_2$) wird φ_{03} erhalten, vgl. Gleichung (1):

$$D_{03} = \frac{RT \ B_{03}}{\varphi_{03} \left(\frac{1}{n_0} + \frac{1}{n_3} \right)} \quad (26)$$

Endlich kann also auch φ_{12} aus (25) berechnet werden. Die Aufgabe, die in die Theorie eingehenden Reibungskoeffizienten zu bestimmen, ist also vollständig lösbar; siehe auch unten über molare Reibungen.

Elektrolyte erfordern spezielle Erwägungen. Man observiere nämlich, dass beim Verwenden von Gleichung (26) in solchem Falle elektrische Kräfte wirksam sind, die bei der Eigendiffusion gemäss Gleichung (25) nicht auftreten.

In Anlehnung an Gleichung (3) schreiben wir auch für (25)

$$\varphi_{12} = \frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2} \left[\frac{RT}{D_0} - \frac{\varphi_{03}}{n_1 + n_2} \right] \quad (27)$$

Molare Reibungen. Jeder Reibungskoeffizient φ_{ij} (pro cm^3) lässt sich durch Division mit der molaren Konzentration n_i in Reibung pro Mol, $\Phi_{i(j)}$, verwandeln. Diese bedeutet den Reibungskoeffizienten zwischen i und j in einem

Volumen, dass 1 Mol der Komponente i enthält. Gleichung (25) bzw. (26) kann also geschrieben werden

$$D_0 = \frac{RT}{\Phi_{1(2)} + \Phi_{2(1)} + \Phi_{0(3)}} \quad (28)$$

bzw.

$$D_{03} = \frac{RT B_{03}}{\Phi_{0(3)} + \Phi_{3(0)}} \equiv \frac{RT N_3 B_{03}}{\Phi_{0(3)}} \quad (29)$$

Es gibt also die folgenden zwei Wege, die Selbstdiffusion in Abhängigkeit von der Konzentration einer fremden Komponente zu interpretieren: durch Angabe von D_0 oder $\Phi_{1(2)} + \Phi_{2(1)}$. Letztere Grösse ist also, wie D_0 , von der Indizierungskonzentration unabhängig. Dagegen sind diese Φ -Werte einzeln genommen, wie auch φ_{12} , nicht nur von N_3 sondern auch von den Konzentrationen der identischen Komponenten abhängig. Diese Abhängigkeit ist durch Gleichung (27) gegeben, die sowohl φ_{12} gibt wie auch, nach Division mit n_1 bzw. n_2 , auch $\Phi_{1(2)}$ und $\Phi_{2(1)}$.

Es ist möglich, aber völlig unbewiesen, dass Gleichung (28) auch bei Gegenwart von mehreren fremden Komponenten gilt, wobei $\Phi_{0(3)}$ als Summe zu betrachten wäre für die Reibung gegen alle fremden Komponenten, also durch $\Phi_{0(3)} + \Phi_{0(4)} \dots$ zu ersetzen wäre.

Die charakteristische Reibungssumme. Die Grössen Φ haben wir molare Reibungen genannt, was nur eine kürzere Bezeichnung von Reibungskoeffizienten ist. Wenn nur zwei Komponenten diffundieren, wie z.B. in Gleichung (29) vorausgesetzt ist, könnte der zweite, eingeklammerte Index zum Wegfall kommen, entsprechend der Praxis der früheren Arbeiten. Da die Summen $\Phi_{1(2)} + \Phi_{2(1)}$ bzw. $\Phi_{0(3)} + \Phi_{3(0)}$ für die Theorie typisch sind, schlage ich für deren Bezeichnung den Namen charakteristische Reibungssummen vor. Letztere sind, wie die φ -Werte, symmetrische (gegenseitige) Eigenschaften, die mit $\Sigma\Phi_{ij} \equiv \Sigma\Phi_{ji}$ bezeichnet werden können. Eine solche Grösse representiert den Reibungskoeffizienten zwischen den Komponenten i und j in dem »charakteristischen Volumen» $\frac{1}{n_i} + \frac{1}{n_j}$ cm³. In dieser Bezeichnungsweise werden (28) und (29) also

$$D_0 = \frac{RT}{\Sigma\Phi_{12} + \Phi_{0(3)}} \equiv \frac{RT}{\Sigma\Phi_{12} + N_3\Sigma\Phi_{03}} \quad (30)$$

$$D_{03} = \frac{RT B_{03}}{\Sigma\Phi_{03}} \quad (31)$$

Allgemein gesehen, bringen die Reibungskoeffizienten — wie in der klassischen osmotischen Theorie — zum Ausdruck, dass die Diffusion als stationäre Bewegung aufgefasst werden kann, indem die Komponentengeschwindigkeit proportional dem Gradienten im chemischen Potential als treibende Kraft gesetzt worden ist. Dass eine Molekulartheorie der Erscheinung direkt an diesen Koeffizienten einsetzt scheint weder ausgeschlossen noch notwendig. Zur Zeit gehen die Diffusionstheorien der niedrigmolekularen Zustände meistens andere Wege, und die Ergebnissen — von Gasen und verdünnten Elektrolytlösungen abgesehen — sind, der grossen Schwierigkeiten wegen, im gewissen Sinne zu dimensionsmässigen Schätzungen begrenzt.

Da in gewissen Fällen eine Direktbestimmung von $\Phi_{0(3)}$ gemäss Gleichung (29) Schwierigkeiten bereitet, so fragt sich ob es möglich wäre, diese Grösse durch Messung der Selbstdiffusion des Mediums zu bestimmen. Es würde dies eine selbständige Theorie von $\Sigma\Phi_{12}$ in Gleichung (30) voraussetzen. Die erste, approximative Lösung erhält man u.a. durch den Ansatz

$$\varphi_{12} = Kn_1n_2 \quad (32)$$

wobei K von n_3 unabhängig sein soll und gemäss Gleichung (3) berechnet wird:

$$K = \frac{RT}{D_0^0 (n_1 + n_2)^0} \quad (33)$$

Index 0 zeigt das reine Medium an ($n_3 = 0$) und $(n_1 + n_2)^0$ ist das invertierte Molvolumen v_0^0 des Mediums. Da $\Sigma\Phi_{12} = \varphi_{12} \left(\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} \right)$, wird

$$\Sigma\Phi_{12} \sim \frac{RT}{D_0^0} \frac{n_1 + n_2}{(n_1 + n_2)^0} \equiv \frac{RT}{D_0^0} n_0 v_0^0 \quad (34)$$

Schliesslich wird gemäss Gleichung (30) die molare Reibung der gelösten Substanz

$$\Phi_{3(0)} \sim \frac{n_0}{n_3} \left(\frac{RT}{D_0} - \frac{RT}{D_0^0} n_0 v_0^0 \right) \quad (35)$$

(wobei eine grosse Genauigkeit in der Diffusionsmessung erforderlich ist). Die Verwendbarkeit der Gleichung ist durch Experimente zu entscheiden. Besonders nachteilig erscheint dass $\Phi_{3(0)}$ keinen anwendbaren Limeswert für $n_3 \rightarrow 0$ hat, ausser wenn die Komponenten identisch werden.

Drei identische Komponenten. Sobald Komponente 3 mit 1 \equiv 2 identisch wird, muss auch $D_0 = D_{03}$ sein, so dass

$$\Sigma\Phi_{12} = N_0 \Sigma\Phi_{03} \quad (36)$$

Dies bedeutet, dass die charakteristische Reibungssumme für die Selbstdiffusion in einem herausgemerkten Teile eines Mediums (entsprechend dem Molenbruch N_0) eben N_0 mal der für das ganze Medium geltenden charakteristischen Reibungssumme ist. — Dass die letzte Gleichung auch aus Gleichung (34) erhalten werden kann, ist leicht einzusehen.

Dissoziierende bzw. austauschende Systeme. Die Selbstdiffusion einer einfachen Salzschnmelze wie NaCl ist davon abhängig, ob beim Na oder beim Cl indiziert wird. Analoge Fälle müssen auch bei nicht-elektrolytisch dissoziierenden Systemen beachtet werden, z.B. beim Jodwasserstoff, also überhaupt wenn die im Dissoziationsgleichgewicht befindlichen Teile ungleichartig sind, welche letztere Bedingung also hier zum Unterschied vom früher behandelten Beispiel /Gleichgewicht (4)/ neu hinzukommt. Dieselbe Komplikation ist bei rasch austauschenden Systemen wohl denkbar, wobei also keine für den Prozess massgebende Dissoziation vorzuliegen braucht. Was speziell das Wasser betrifft, so scheint es fraglich, ob ein messbarer Unterschied bei (ideal-gedachter) Indizierung am H bzw. am O vorliegt. Die Messungen und Diskussion von Wang¹⁰ beschäftigen sich mit dieser Frage. Ein spezieller Diffusionsmechanismus etwa der Protone welcher von merklicher Bedeutung wäre, ist übrigens mit den elektrischen Leitfähigkeitseigenschaften des Wassers nicht vereinbar. Es muss vorläufig dahingestellt werden, ob es andere reine Flüssigkeiten gibt, bei denen Austausch und genügend freie Molekularrotation derartig zur Diffusion beiträgt, dass die Selbstdiffusion in dem betreffenden Sinne mehrdeutig wird.

Jedenfalls kommt bei dissoziierenden Substanzen die Theorie des Dreikomponentensystems wieder zur Anwendung. Nehmen wir als Beispiel das System Wasserstoff und Jod bei erhöhter Temperatur, also mit glatt eingestelltem Gleichgewicht $H_2 + J_2 = 2 HJ$. Der oben besprochene Spezialfall mit zwei identischen Komponenten lässt sich auf die folgenden Systemen anwenden: H_2, H_2^*, J_2 und J_2, J_2^*, H_2 . Die zwei Selbstdiffusionskoeffizienten des Jodwasserstoffes kommen als Spezialfall für molare Proportionen zwischen Wasserstoff und Jod hervor. Die letzte Bedingung, $n_1 + n_2 = n_3$, kommt übrigens in den Gleichungen nicht zum Vorschein.

Oberflächlich gesehen, scheint es wohl möglich, einfache Schmelzelektrolyte in derselben Weise zu behandeln (z.B. nach dem Schema Na, Na*, Cl und Cl, Cl*, Na), obwohl die Ionen nicht eigentliche Komponenten sind. Ohne eine Spezialuntersuchung kann jedoch die Berechtigung dieses Verfahrens nicht beurteilt werden, da die Theorie ganz auf dem Komponentenbegriff basiert ist. Ohne Zuhilfenahme von Leitfähigkeitsdaten ist die Aufgabe, die Reibungskoeffizienten zu bestimmen, in solchen Fällen nicht vollständig lösbar.

Da der Hauptgegenstand dieser Untersuchung die Selbstdiffusion einer Substanz in Gegenwart einer Fremdkomponente (Zusatz) ist, sei zuletzt die Aufmerksamkeit auf die Möglichkeit von Anomalien durch Austausch zwischen der Substanz und dem Zusatz gerichtet. Für eine Verbindung wie Wasser kann gesagt werden, das deren Selbstdiffusion bei Indizierung am H bzw. am O prinzipiell verschieden ausfallen muss, wenn Austauschgleichgewicht mit dem Zusatz nur in dem einen Falle vorliegt. Es wird auf solche Erscheinungen hier nur hingedeutet.

ZUSAMMENFASSUNG

Solche Fälle der Selbstdiffusion wurden behandelt, welche die Gleichungen der Diffusion des dreikomponentigen Systems zu fordern scheinen. Hierher gehört teils die Selbstdiffusion unkomplizierter Gase oder Flüssigkeiten bei Gegenwart einer fremden Komponente, teils die Selbstdiffusion dissoziierender, ev. auch austauschender reiner Stoffe. Es wurde gezeigt, von welcher Reibungsgrösse der Selbstdiffusionskoeffizient abhängt und die Bedingungen diskutiert, unter denen die experimentelle Bestimmung der in dieser Reibungsgrösse eingehenden Reibungskoeffizienten (durch Diffusionsmessung) möglich ist.

Der Verfasser wünscht Herrn Civiling. C. L. Undeman für wertvolle Diskussionen zu danken, sowie Herrn Dipl.-ing. N. Steiger für die sprachliche Korrektur.

LITERATUR

1. Lamm, O. *J. Phys. Chem.* **51** (1947) 1063.
2. Lamm, O. *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **17 A** (1943) no. 9.
3. Lamm, O. *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **18 A** (1944) no. 2.
4. Lamm, O. *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **18 A** (1944) no. 9.
5. Lamm, O. *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **18 A** (1944) no. 10.
6. Lamm, O. *Arkiv Kemi Mineral. Geol.* **18 B** (1944) no. 5.
7. Stefan, J. *Monatsh.* **10** (1889) 208.
8. Onsager, L., Fuoss, R. M. *J. Phys. Chem.* **36** (1932) 2689.
9. Salin, J. (Kuusinen) *Ann. Physik* [5] **24** (1935) 447.
10. Wang, J. H. *J. Am. Chem. Soc.* **73** (1951) 510, 4181.

Eingegangen am 22. Dezember 1951.