

Der Diffusionsthermoeffekt in vielkomponentigen Isotopengemischen

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(Z. Naturforsch. 1, 12–13 [1946]; eingegangen am 18. September 1945)

Die Thermodiffusionskoeffizienten von vielkomponentigen Isotopengemischen können aus dem Temperatureffekt der Diffusion entnommen werden, wenn die mittleren Molekulargewichte vor und nach der Mischung bekannt sind; die Kenntnis der genauen Isotopenzusammensetzung ist nicht erforderlich.

Der Diffusionsthermoeffekt¹ hat zu einer neuen Meßmethode für die Thermodiffusionsfaktoren von Gasen (und zugleich auch für die gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten) geführt. Die Ergebnisse, welche mit dieser für binäre Mischungen theoretisch² und experimentell³ ausgearbeiteten Methode erzielt wurden, waren im Einklang mit den früher von anderen Autoren aus der Thermodiffusion selbst erhaltenen Werten und zeigten die hohe Empfindlichkeit des Verfahrens. Daher erscheint es möglich, nun auch die kleinen Thermodiffusionsfaktoren von isotopen Gasmischungen auf eine von dem bisherigen Weg⁴ unabhängige Weise zu bestimmen. Für die Anwendungen auf Isotope genügt es im allgemeinen nicht, binäre Gemische zu betrachten. Es ist hierfür nötig, von der Theorie vielkomponentiger Gemische auszugehen, deren Resultate kurz mitgeteilt seien.

Diffusion und Wärmeleitung in einer idealen Gasmischung werden durch die Gleichungen beschrieben²:

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \operatorname{div} \left(\sum_k D_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k + D_{T,i} \operatorname{grad} \ln T \right) \quad (1)$$

$$\frac{c_p}{v} \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\lambda \operatorname{grad} T + p \sum_i D_{T,i} \operatorname{grad} \ln \gamma_i \right). \quad (2)$$

¹ K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. 30, 711 [1942]; L. Waldmann, Z. Physik 121, 501 [1943].

² L. Waldmann, Naturwiss. 31, 204 [1943]; Z. Physik, im Druck.

³ L. Waldmann, Naturwiss. 32, 222, 223 [1944]; Z. Physik, im Druck.

⁴ A. O. Nier, Physic. Rev. 57, 338 [1940]; K. Clusius u. G. Dickel, Z. physik. Chem. Abt. B 52, 348 [1942].

Darin bedeuten: γ_i den Molenbruch der i-ten Komponente, t die Zeit, $d/dt = \partial/\partial t + \vec{u} \cdot \operatorname{grad}$, wo \vec{u} die mittlere Teilchengeschwindigkeit ist, D_{ik} die Diffusionskoeffizienten, $D_{T,i}$ die Thermodiffusionskoeffizienten, T die absolute Temperatur, c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck p , v das spezifische Volumen, λ den Wärmeleitkoeffizienten.

Für ein chemisch einheitliches Gas, dessen verschiedene Komponenten verschiedene Isotope eines Elements enthalten und die Molekülmassen m_i besitzen mögen, ergibt die Theorie⁵ als speziellen Fall der allgemeinen Gleichung (1) den detaillierten Ausdruck

$$\frac{d\gamma_i}{dt} = \operatorname{div} D \left(\operatorname{grad} \gamma_i + \sum_k \alpha_{ik} \gamma_i \gamma_k \operatorname{grad} \ln T \right), \quad (3)$$

wo α_{ik} den bekannten binären Thermodiffusionsfaktor bedeutet:

$$\alpha_{ik} = R_T \cdot \frac{105}{118} \cdot \frac{m_i - m_k}{2m}. \quad (4)$$

Die Zahlgröße R_T hängt von der Temperatur, der mittleren Molekülmasse m und dem zwi-schenmolekularen Kraftgesetz ab; sie ist kennzeichnend für die benutzte Gasart. Für starr-elastische Kugeln ist $R_T = 1$. Der Vergleich von (1) und (3) ergibt nun unter Benutzung von $\alpha_{ik} = -\alpha_{ki}$ an Stelle von (2)

$$\frac{c_p}{v} \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div} \lambda \operatorname{grad} T + p \sum_i \sum_k \alpha_{ik} \gamma_k \frac{d\gamma_i}{dt}. \quad (5)$$

Wir wenden Gl. (5) auf ein Experiment an, bei welchem zwei gleichgroße Gasvolumen, von verschiedener Isotopenzusammensetzung $\gamma_{i,o}$

⁵ E. J. Hell und, Physic. Rev. 57, 328 [1940]; R. Clark Jones, Physic. Rev. 59, 1019 [1941].



zur Zeit $t = 0$, ineinander diffundieren. Als Ganzes sei das Gas in Ruhe ($\vec{u} = 0$). Zur Zeit $t = \infty$ werden die Relativkonzentrationen $\gamma_{i,\infty}$ in beiden Kammern gleich sein. Die Temperatur der Wände habe den festen Wert T_0 und λ werde als unabhängig von γ angenommen. Integration von (5) nach der Zeit und Einsetzen von (4) gibt für das Temperaturzeitintegral

$$\Phi = \int_0^\infty (T - T_0) dt \text{ die „Poisson-Gleichung“}$$

$$\Delta\Phi = R_T \cdot \frac{105}{118} \cdot \frac{p}{2\lambda m} \sum_i m_i (\gamma_{i,0} - \gamma_{i,\infty}) = A. \quad (6)$$

Im Fall strömender Gase ($\vec{u} \neq 0$) gilt ein ähnlicher Ausdruck für das Temperaturlinienintegral (stationärer Diffusionsthermoeffekt⁶.

Die rechte Seite von (6), welche wir kurz mit A bezeichneten, ist innerhalb jeder Diffusionskammer konstant. Die in A vorkommende

⁶ L. Waldmann, Z. Physik, im Druck (s. a. die voranstehende Arbeit).

Summe bedeutet die Änderung der mittleren Molekülmasse durch die Diffusion für die jeweilige Kammer. Die Kenntnis der γ 's selbst ist gar nicht nötig. Dies ist für die Anwendung der wesentliche Punkt. (6) wurde schon früher für zylindrische Kammern ausgewertet². $|\Phi|$ erreicht sein Maximum, welches proportional A ist, in der Mitte jeder Kammer; der von der Geometrie abhängige Proportionalitätsfaktor wurde berechnet oder kann durch Eichung gefunden werden. So erhält man aus der Messung von Φ die Größe A und daraus sodann den gesuchten Wert von R_T . Das ganze Verfahren gestaltet sich wie folgt: man entnimmt einem Clusius-Dickelschen Trennrohr zwei Gasmengen verschiedener relativer Isotopenhäufigkeit und misst, z. B. mit der Gaswaage, die Differenz ihrer mittleren Molgewichte; dann läßt man die Gase sich wieder vermischen und registriert den dabei auftretenden Temperatureffekt.

Über den Einfluß von Gasen, besonders von Sauerstoffspuren, auf die elektrischen Eigenschaften von aufgedampften PbS-Schichten¹

Von HEINRICH HINTENBERGER

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 1, 13–17 [1946]; eingegangen am 31. August 1945)

Es wurde der Einfluß von Stickstoff, Argon, Luft, Sauerstoff und Wasserstoff auf elektrische Leitfähigkeit und Thermokraft von Bleisulfid untersucht. Während Stickstoff und Argon die elektrischen Eigenschaften in keiner Weise beeinflussen, zeigen Luft und besonders Sauerstoff schon in geringen Spuren eine starke Wirkung. Und zwar hat Sauerstoffeinwirkung qualitativ die gleichen Folgen wie eine Schwefelbehandlung. Die Überschußstörstellen bestehen wahrscheinlich aus Schwefellücken im Bleisulfidgitter, die bei einer Sauerstoffbehandlung von $O^{=}$ Ionen ausgefüllt werden. Tempern in Wasserstoff erhöht die Leitfähigkeit überbleiter PbS-Schichten. Ein neues Verfahren zur Bestimmung der Störstellenzahl wird angegeben.

In früheren Versuchen wurde festgestellt², daß sowohl ein geringer Bleiüberschuß als auch ein geringer Schwefelüberschuß die elektrische Leitfähigkeit des Bleisulfids um Größen-

ordnungen erhöht und daß bei Bleiüberschuß Thermokraft und Hall-Effekt negativ, bei Schwefelüberschuß dagegen positiv sind. Be-

¹ Die Arbeit wurde im Frühjahr 1942 im Forschungslaboratorium 2 der Siemens-Werke ausgeführt.

² H. Hintenberger, Naturwiss. 29, 79 [1941]; Z. Physik 119, 1 [1942]; L. Eisenmann, Ann. Physik [5] 36, 121 [1940]; W. Schottky, Schweizer Archiv, Heft 1, S. 6 [1941].