

# Die Temperaturerscheinungen bei der Diffusion<sup>1</sup>

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen

(Z. Naturforschg. 1, 59–66 [1946]; eingegangen am 4. November 1945)

Die Diffusion ist im allgemeinen von einem Wärmestrom und daher von Temperaturerscheinungen begleitet. Tatsächlich zeigen die kinetische Gastheorie oder die verallgemeinerte Thermodynamik, daß jeweils die Energie  $\alpha kT$  ( $\alpha$  Thermodiffusionsfaktor,  $k$  Boltzmann-Konstante,  $T$  absolute Temperatur) durch eine zwei verschiedenartige Moleküle trennende Ebene tritt, wenn diese beiden durch Diffusion sich vertauschen. — Die Grundgleichungen des Diffusionsthermoeffekts werden angewandt 1. auf die Diffusion ruhender Gase und 2. auf die Diffusion von Gasströmen ineinander. Im ersten Fall ergeben sich vorübergehende Temperaturdifferenzen (nichtstationärer Effekt). Für  $N_2/H_2$  z. B. berechnet man etwa  $6^\circ$  maximale Temperaturdifferenz. Zur exakten Auswertung empfiehlt sich die Einführung des Temperatur-Zeit-Integrals. Im zweiten Fall hat man zeitlich konstante Temperaturdifferenzen zu erwarten (stationärer Effekt). Die Einführung des Temperatur-Linien-Integrals ist hier zweckmäßig. — Die experimentelle Untersuchung des nichtstationären Effekts bestätigte die theoretische Abhängigkeit von den Gefäßabmessungen. Ferner gestattet der Effekt, unter Voraussetzung der Richtigkeit der Theorie,  $\alpha$  und  $D$ , den gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten, zu bestimmen. Unter Bestätigung der Theorie auch in dieser Hinsicht wurden diese Koeffizienten für fast alle binären Kombinationen von  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $A$ ,  $CO_2$  gemessen. — Auch der stationäre Effekt war sehr einfach nachzuweisen. Die theoretische Abhängigkeit von den Strömungsgeschwindigkeiten erwies sich als zutreffend. Die für  $N_2/H_2$  gefundenen  $\alpha$ -Werte waren in Übereinstimmung mit den aus dem nichtstationären Effekt bestimmten. — Bei Flüssigkeiten hat man nach der Theorie Temperaturdifferenzen zu erwarten, welche gegenüber denjenigen in einem Gasgemisch mit gleichem  $\alpha$  etwa um den Faktor  $D/K \approx 1/100$  (K Temperaturleitfähigkeit) kleiner sind.

Durch die kinetische Gastheorie und aus Versuchen ist es wohlbekannt, daß ein Temperaturgefälle in einem Gasgemisch den sog. Thermodiffusionsstrom erzeugt, welcher im stationären Zustand eine teilweise Trennung der Komponenten zur Folge hat. Umgekehrt ist ein Konzentrationsgefälle mit einem Wärmestrom verknüpft, welcher zu Temperaturdifferenzen während der Diffusion führt. Dieser „Diffusionsthermoeffekt“ wurde erst neuerdings nachgewiesen und diskutiert<sup>2, 3</sup>. Mittlerweile ist die Theorie vervollständigt<sup>4</sup> und sind systematische Versuche ausgeführt worden<sup>5, 6</sup>. Darüber soll zusammenfassend berichtet werden.

<sup>1</sup> Zusammenfassender Bericht über mehrere, zum Teil noch nicht erschienene Arbeiten.

<sup>2</sup> K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. 30, 711 [1942].

<sup>3</sup> L. Waldmann, Z. Physik 121, 501 [1943].

<sup>4</sup> L. Waldmann, Naturwiss. 31, 204 [1943]; Z. Physik, 123, 28 [1944].

<sup>5</sup> L. Waldmann, Naturwiss. 32, 222, 223 [1944]; Z. Physik, zum Druck eingereicht.

<sup>6</sup> L. Waldmann, Z. Naturforschg. 1, 10 [1946]; Z. Physik, zum Druck eingereicht.

## 1. Die Grundgleichungen des Diffusionsthermoeffekts

Es seien:  $n$  die Gesamtteilchendichte eines binären Gasgemischs;  $\gamma$  und  $1-\gamma$  die Relativkonzentrationen der Komponenten, abhängig von der Zeit  $t$  und den Koordinaten  $x$ ,  $y$ ,  $z$ ;  $T$  die absolute Temperatur;  $c_p$  die spezifische Wärme bei konstantem Druck  $p$ ;  $v$  das spezifische Volumen;  $D$  und  $\lambda$  der Diffusions- und Wärmeleitkoeffizient;  $\alpha$  der Thermodiffusionsfaktor;  $k$  die Boltzmann-Konstante. Die lokale Strömungsgeschwindigkeit des Gases, gemittelt über alle Teilchen, sei  $\vec{u}$ . Die Erhaltung der Teilchenzahlen und der Energie wird dann ausgedrückt durch die Gleichungen

$$\frac{d\gamma}{dt} = \text{div } D [\text{grad } \gamma + \alpha \gamma (1-\gamma) \text{grad } \ln T], \quad (1)$$

$$\frac{c_p}{v} \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \text{div } (\lambda \text{grad } T + \alpha k T \cdot n D \text{grad } \gamma), \quad (2)$$

wo

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{u} \cdot \text{grad}. \quad (3)$$



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.

In (2) ist ein Glied mit  $\text{grad } p$  sowie die Reibungswärme, welche praktisch im folgenden keine Rolle spielen, weggelassen. Die Gln. (1) und (2) ergeben sich aus der auf die Boltzmannsche Fundamentalgleichung gegründeten Gastheorie<sup>2,3</sup> oder aus der verallgemeinerten Thermodynamik<sup>7,8</sup>. Auch wegen einer elementaren Herleitung sei auf die eine ausführliche Arbeit verwiesen<sup>4</sup>. Wir beschränken uns hier auf eine kurze Erläuterung.

Gl. (1) gibt die Trennung durch einen Temperaturgradienten. Dieser ist, falls er durch den Diffusionsthermoeffekt selbst erzeugt wird, ziemlich klein, so daß man in diesem Fall statt (1) einfach hat

$$\frac{d\gamma}{dt} \approx \text{div } D \text{ grad } \gamma. \quad (4)$$

Gl. (2) beherrscht den neuen Wärmeeffekt. Maßgebend ist der Diffusionswärmestrom

$$\vec{q}_{\text{Diffusion}} = -\alpha k T \cdot n D \text{ grad } \gamma. \quad (5)$$

Da der gewöhnliche Diffusionsstrom durch  $-n D \text{ grad } \gamma$  gegeben ist, bedeutet (5), daß bei homogener Temperatur, abgesehen von einem etwaigen Transport an innerer Energie, die Energie  $\alpha k T$  durch eine zwei verschiedenartige Moleküle trennende Ebene tritt, wenn diese beiden durch Diffusion sich vertauschen. Nimmt man  $\alpha = 1$  an, was größenordnungsmäßig in manchen Fällen, z. B. bei  $H_2/N_2$ , vorkommt, so kann man also sagen, daß sich die eine oder andere Molekülsorte bei der Diffusion so verhält, als hätte sie einen Freiheitsgrad mehr oder weniger als im Gleichgewicht, entsprechend einer Energie von  $\pm 1/2 k T$ . Die Äquipartition der Energie ist merklich gestört und man wird einen beträchtlichen Temperatureffekt erwarten. Die mittlere Temperatur eines Gases, welches in einem mit undurchdringlichen, adiabatischen Wänden ausgestatteten Gefäß enthalten ist, wird sich aber bei der Diffusion nicht ändern, da an der Oberfläche die Normalkomponente von  $\vec{q}_{\text{Diffusion}}$  verschwindet. Schließlich sei noch betont, daß der gleiche Faktor  $\alpha$  für die Thermodiffusion und den Diffusionswärmestrom gültig ist. Die Vorzeichen in (1) und (2) sind so, daß diejenige Komponente, welche im Temperaturgefälle die kalte Seite bevorzugt, sich durch den Diffusionswärmestrom abkühlt.

<sup>7</sup> L. Onsager, Physic. Rev. **37**, 405 [1931]; **38**, 2265 [1931].

<sup>8</sup> J. Meixner, Ann. Physik **39**, 333 [1911]; **43**, 244 [1943].

## 2. Theorie des nicht-stationären Effekts

Das Gas sei zwischen festen Wänden eingeschlossen, so daß  $\vec{u} \approx 0$  gilt. Der Diffusionsvorgang und die damit verknüpften Temperaturscheinungen sind in diesem Fall vorübergehend. Dies wird man als den nicht-stationären Effekt bezeichnen.  $p, D, \lambda, \alpha$  und die Temperaturleitfähigkeit

$$K = \lambda v / c_p \quad (6)$$

seien zeitlich und räumlich konstant. Mit der Abkürzung

$$\delta T = \alpha T \cdot \frac{k}{c_p / n v} = \alpha T \frac{\mathfrak{R}}{C_p}, \quad (7)$$

wo  $\mathfrak{R}$  die Gaskonstante und  $C_p$  die Molwärme bedeutet, hat man dann an Stelle von (1) und (2) in ausreichender Näherung

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = D \Delta \gamma, \quad (8)$$

$$\frac{\partial T}{\partial t} = K \Delta T + \delta T \cdot \frac{\partial \gamma}{\partial t}. \quad (9)$$

Um eine einfache Lösung zu erhalten, werde angenommen, daß sich das Gas zwischen zwei unendlich ausgedehnten, adiabatischen Platten bei  $x = \pm l$  befindet, und daß die Räume mit  $x \geq 0$ , in welchen vor der Diffusion verschiedene Zusammensetzung aber gleiche Temperatur  $T_0$  herrscht, durch eine Membran getrennt seien, die zur Zeit  $t = 0$  entfernt wird. Aus (8) und (9) verifiziert man leicht den folgenden Zusammenhang

$$T = T_0 + \delta T \cdot \frac{D}{D - K} [\gamma(x, t, D) - \gamma(x, t, K)]. \quad (10)$$

Das erste  $\gamma$  in der Klammer bezeichnet die der Anfangsbedingung und der Bedingung  $\partial \gamma / \partial x = 0$  für  $x = \pm l$  genügende Lösung von (8); Ersetzen von  $D$  durch  $K$  liefert das zweite  $\gamma$ . Nun sei zunächst  $K \gg D$  angenommen. Das zweite  $\gamma$  strebt dann sehr rasch gegen  $\gamma_\infty$ , die gleichmäßige Zusammensetzung für  $t = \infty$ , und es wird schon kurze Zeit nach Beginn der Diffusion gelten

$$T \approx T_0 - \delta T \cdot \frac{D}{K} [\gamma(x, t, D) - \gamma_\infty]. \quad (11)$$

Daraus entnimmt man sofort den qualitativen Temperaturverlauf; vergl. Abb. 1, in welcher  $\alpha > 0$  angenommen ist. Nach (1) bedeutet dies, daß  $\gamma$  die Relativkonzentration derjenigen Komponente bezeichnet, welche bei der Thermodiffusion die kalte Gegend bevorzugt. Die Abbildung zeigt, daß sich

diese Komponente abkühlt. Als größtmögliche Temperaturdifferenz in jeder Kammer entnimmt man aus (11)

$$(T - T_0)_{\text{extrem}} \approx \delta T \cdot \frac{D}{K} (\gamma_\infty - \gamma_0), \quad (K \gg D). \quad (12)$$

Für Gase sind jedoch K und D von gleicher Größenordnung. Der Fall K = D wurde ausführlich diskutiert<sup>3</sup>. Für die Nähe der Ebene x = 0 ergab sich

$$(T - T_0)_{\text{extrem}} = 0,24 \delta T (\gamma_\infty - \gamma_0), \quad (K = D). \quad (13)$$

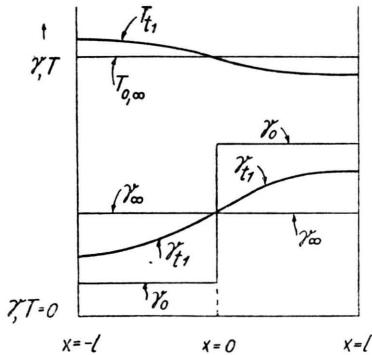


Abb. 1. Relativkonzentration  $\gamma$  und Temperatur  $T$  als Funktion der Ortskoordinate  $x$ , zu den Zeiten  $t = 0, t_1, \infty$ .

Bei  $N_2/H_2$  hat man  $C_p = 7R/2$  und  $\alpha \approx 0,3$ . Dieser  $\alpha$ -Wert bezieht sich auf  $\gamma = 0,5$ ;  $\alpha$  hängt in diesem Fall ziemlich stark von der Zusammensetzung ab. Mit  $T = 300^\circ \text{ K}$  ergibt sich  $\delta T = 26^\circ$  aus (7) und mit  $\gamma_\infty - \gamma_0 = \pm 0,5$  bekommt man  $(T - T_0)_{\text{extrem}} = \pm 3,1^\circ$  aus (13). Bei  $^{22}\text{Ne}/^{20}\text{Ne}$  ist  $C_p = 5R/2$  und  $\alpha \approx 0,03$ , woraus  $(T - T_0)_{\text{extrem}} = \pm 0,4^\circ$  folgt. Die so abgeschätzte Größenordnung des Effekts wurde sogleich durch die ersten Versuche bestätigt<sup>2</sup>.

Für den exakten Vergleich von Theorie und Experiment ist es vorteilhaft, an Stelle der Temperaturdifferenz selbst deren Zeitintegral

$$\Phi(x, y, z) = \int_0^\infty (T - T_\infty) dt \quad (14)$$

zu betrachten. Wenn zur Zeit  $t = 0$  und  $\infty$  die Temperatur gleichmäßig ist und denselben Wert  $T_0$  hat, so leitet man aus (9) die „Poissonsche Gleichung“ ab

$$\Delta \Phi = \frac{\delta T}{K} (\gamma_0 - \gamma_\infty) = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_0 - \gamma_\infty). \quad (15)$$

In der zweiten Darstellung ist das ideale Gasgesetz

$p = nkT$  benutzt. Für die oben betrachtete ebene Anordnung findet man aus (15), nun aber unter Voraussetzung isothermer Platten,

$$\Phi = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_0 - \gamma_\infty) \cdot \frac{1}{2} x (x - l). \quad (16)$$

$\Phi$  ist also extremal für  $x = \pm l/2$ . Da dieser Fall noch zu sehr idealisiert ist, wurde auch eine cylindrische Anordnung berechnet<sup>4</sup>. Der Radius sei  $R$ , die Länge jeder Kammer  $l$ , vergl. Abb. 2. Die durch

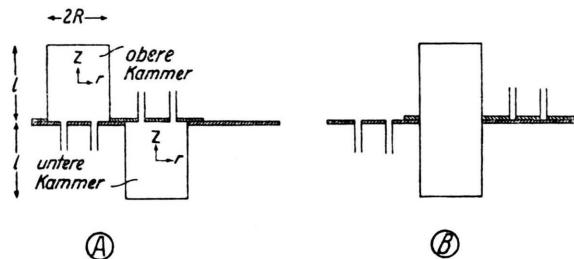


Abb. 2. Schema des Apparats zur Messung des nicht-stationären Effekts; Achsialschnitt des cylindrischen Gefäßes: A vor, B während der Diffusion.

die Bedingung  $\Phi_{\text{Oberfläche}} = 0$  festgelegte Lösung von (15) kann durch stark konvergente Reihen von Bessel-Funktionen dargestellt werden. Speziell erhält man

$$\Phi = \frac{1}{R} \int_0^R \Phi dr = \frac{\alpha p}{\lambda} (\gamma_\infty - \gamma_0) \cdot \frac{R^2}{8} \cdot g\left(\frac{z}{l}, \frac{l}{R}\right), \quad (17)$$

wobei  $r$  und  $z$  für jede Kammer definierte cylindrische Koordinaten bedeuten, vergl. Abb. 2, und  $g$  ein von Gefäßproportionen und Meßdrahtstellung abhängiger Zahlfaktor ist, für welchen eine Reihe von Werten in Tab. 1 aufgeführt sind.

$z/l$ /R	0	0,1	0,25	0,375	0,45
$\infty$	1,33	1,33	1,33	1,33	1,33
10	1,33	1,33	1,33	1,26	0,92
3,33	1,28	1,26	1,14	0,83	0,41
1,67	0,97	0,94	0,77	0,49	0,22
1	0,58	0,56	0,45	0,28	0,12
0,524	0,222	0,214	0,169	0,100	0,044

Tab. 1. Berechnete Werte von  $g$  aus Gl. (17).

Schließlich sei bemerkt, daß in allen praktischen Fällen dank der seitlichen Wärmeableitung an die Wände der Temperaturausgleich ohne Wärmenachlieferung rascher ist als die Diffusion. Infolgedessen ist das letzte Glied in (9) für das asymptoti-

sche Verhalten ( $t \rightarrow \infty$ ) der Temperatur ausschlaggebend. Nun weiß man aber, daß nach (8) unter Fortlassung von Proportionalitätsfaktoren gilt  $(\gamma - \gamma_{\infty})_{\text{asympt}} \sim e^{-\omega t}$ , wobei

$$\omega = \frac{\pi^2 D}{4 l^2} \quad (18)$$

im Fall der beiden Platten oder des Cylinders. Daraus ist also

$$(T - T_{\infty})_{\text{asympt}} \sim \frac{\partial \gamma}{\partial t} \sim e^{-\omega t}. \quad (19)$$

Die durch die Diffusion erzeugten Temperaturdifferenzen gleichen sich gegen Ende im selben Maß aus wie die Konzentrationsunterschiede.

### 3. Theorie des stationären Effekts<sup>6</sup>

In strömenden Gasen kann ein permanenter Diffusionsvorgang stattfinden, der zeitlich konstante Temperaturdifferenzen zur Folge haben wird. Dies sei als stationärer Diffusionsthermoeffekt bezeichnet. Dessen Grundgleichungen ergeben sich aus (1) und (2), indem man dort  $\partial \gamma / \partial t = \partial T / \partial t = \partial p / \partial t = 0$  setzt und die Voraussetzung  $D, K, \lambda, \alpha = \text{const}$  macht, zu

$$\vec{u} \cdot \vec{\text{grad}} \gamma = D \Delta \gamma \quad (20)$$

$$\vec{u} \cdot \vec{\text{grad}} T = K \Delta T + \delta T \cdot \vec{u} \cdot \vec{\text{grad}} \gamma. \quad (21)$$

Zunächst sei angenommen, daß zwei Gasströme mit der einheitlichen konstanten Geschwindigkeit  $w$  in der  $+z$ -Richtung fließen, der eine zwischen der Ebene  $x = 0$  und einer parallelen adiabatischen Platte bei  $x = +l$ , der andere zwischen der Ebene  $x = 0$  und einer ebensolchen Platte bei  $x = -l$ . Für  $z < 0$  seien die Ströme durch eine die Halbebene  $x = 0$  erfüllende adiabatische Membran getrennt und die Zusammensetzung der Gase bei  $z < 0$  sei für  $x \geq 0$  jeweils gleichmäßig, aber von einander verschieden:

$$\gamma_{-\infty}(x < 0) = \gamma_0(x < 0) = \gamma_{-\infty}(x > 0) = \gamma_0(x > 0).$$

Der untere Index bezeichnet den Wert der  $z$ -Koordinate. Die Temperatur sei gleich bei  $z < 0$  und  $z = \infty$  für alle  $x \geq 0$ :  $T_{-\infty} = T_0 = T_{\infty}$ . Analog zu (10) gilt sodann

$$T = T_0 + \delta T \cdot \frac{D}{D - K} [\gamma(x, z, D) - \gamma(x, z, K)]. \quad (22)$$

$\gamma$  kann aus (20) berechnet werden, worauf dann (22) ohne weiteres die Diskussion des Temperaturverlaufs gestattet. Wenn aber  $w \gg D/l$ , so hat man anstelle von (20) in guter Näherung

$$w \frac{\partial \gamma}{\partial z} = D \left( \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial z^2} \right) \approx D \frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2}.$$

Der Vergleich mit (8) zeigt, daß man also bei nicht zu kleiner Strömungsgeschwindigkeit die Formeln für den stationären Effekt erhält, indem man in denjenigen für den nicht-stationären  $t$  durch  $z/w$  ersetzt. Die extremalen Temperaturdifferenzen sind demnach in beiden Fällen von gleicher Größe.

Um die Theorie exakt auf eine realisierbare Anordnung anzuwenden, nehmen wir zwei in der  $+z$ -Richtung fließende Gasströme mit ungleichmäßiger Geschwindigkeit  $w = w(x, y)$  an und führen das Linienintegral der Temperaturdifferenz ein

$$\Psi(x, y) = \int_{-\infty}^{\infty} (T - T_0) dz. \quad (23)$$

Integration von (21) nach  $z$  ergibt unter Benutzung des idealen Gasgesetzes

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{\delta T}{K} (\gamma_{-\infty} - \gamma_{\infty}) w = \frac{a p}{\lambda} (\gamma_{-\infty} - \gamma_{\infty}) w \quad (24)$$

als Analogon von Gl. (15). (24) ist elementar zu lösen, wenn die Gase in zwei isothermen Rohren (I, II in Abb. 3) strömen, die kreisförmigen Quer-

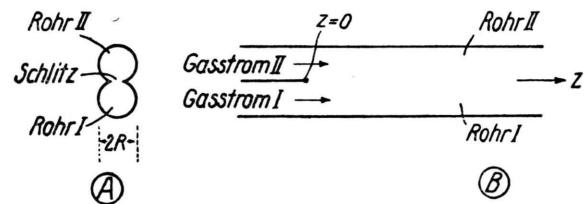


Abb. 3. Schema des Apparats zur Messung des stationären Effekts; A Querschnitt, B Längsschnitt durch die Rohre.

schnitt vom Radius  $R$  besitzen und durch einen schmalen, längs einer gemeinsamen Mantellinie von  $z = 0$  an sich erstreckenden Schlitz miteinander in Verbindung stehen. Der Schlitz muß genügend lang sein, so daß sich die Gase durch Diffusion völlig vermischt haben, wenn sie an ihm vorbeiströmt sind. In jedem Rohr wird Poiseuillesche Strömung herrschen

$$w_{I, II} = 2 \bar{w}_{I, II} (1 - r^2/R^2). \quad (25)$$

$\bar{w}_{I, II}$  bedeuten die mittleren Geschwindigkeiten,  $r$  den Abstand von der Achse im jeweiligen Rohr. Indem man in (24)

$$\frac{\partial^2 \Psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \Psi}{\partial y^2} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left( r \frac{d \Psi}{dr} \right)$$

setzt, erhält man durch Integration

$$\Psi_{I,II} = \frac{3}{8} R^2 p \left[ \frac{a}{\lambda} (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \bar{w} \right]_{I,II} \left( 1 - \frac{4}{3} \frac{r^2}{R^2} + \frac{1}{3} \frac{r^4}{R^4} \right). \quad (26)$$

Man sieht, daß  $\Psi_{I,II}$  ihre Extremwerte bei  $r = 0$  annehmen. Bevor wir diese aufschreiben, eliminieren wir noch  $\gamma_{\infty}$ . Die Erhaltung der Teilchenzahlen verlangt, daß

$$\bar{w}_I \gamma_{-\infty, I} + \bar{w}_{II} \gamma_{-\infty, II} = (\bar{w}_I + \bar{w}_{II}) \gamma_{\infty}. \quad (27)$$

Unter Einführung der „reduzierten Geschwindigkeit“

$$\bar{w} = \bar{w}_I \bar{w}_{II} / (\bar{w}_I + \bar{w}_{II}) \quad (28)$$

findet man sodann aus (26) und (27) für  $r = 0$

$$\Psi_{I,II}^* = (-) \frac{3}{8} R^2 p \left( \frac{a}{\lambda} \right)_{I,II} (\gamma_{-\infty, II} - \gamma_{-\infty, I}) \bar{w}. \quad (29)$$

Wenn speziell  $(a/\lambda)_I = (a/\lambda)_{II}$ , so gilt also  $\Psi_I^* = -\Psi_{II}^*$ , unabhängig vom Verhältnis  $\bar{w}_I / \bar{w}_{II}$  der Geschwindigkeiten.

#### 4. Experimentelle Untersuchung des nicht-stationären Effekts\*

Der Apparat bestand aus zwei cylindrischen Kammern, die übereinander angeordnet und vom Durchmesser  $2R = 4$  cm und einstellbarer Höhe  $l$  waren. In der Lage A aus Abb. 2 wurden die Kammern durch die Zuführungsrohre mit verschiedenen Gasen gefüllt. Nach Verschiebung in die Lage B beginnt die Diffusion. In jeder Kammer war ein 4 cm langer, 0,015 mm dicker Platindraht längs eines Durchmessers in einstellbarer Höhe  $z$  über der Kammermitte gespannt. Die Temperatur wurde mit einer Wheatstone-Brücke gemessen, der Galvanometerausschlag photographisch registriert.

Die experimentelle Methode beruht auf der Bemerkung, daß man das Temperatur-Zeit-Integral  $\bar{\Phi}$ , s. (14) und (17), bzw. das asymptotische Abklingen der Temperaturdifferenz  $(T - T_{\infty})_{\text{asympt}}$  siehe (19), ohne weiteres exakt bzw. nahezu exakt aus den Registrierkurven erhält, obwohl der Temperaturverlauf im einzelnen verzerrt wiedergegeben wird. Die Bewegungsgleichung der Galvanometer-Spule lautet

$$\Theta \frac{d^2 \varphi}{dt^2} + \varrho \frac{d \varphi}{dt} + \cdot \delta \varphi = \delta \cdot C \cdot \frac{1}{R} \int_0^R (T - T_0) dr, \quad (30)$$

wo  $\varphi$  den Drehwinkel,  $\Theta$  das Trägheitsmoment,

$\varrho$  den Dämpfungskoeffizienten,  $\delta \cdot \varphi$  das rücktreibende Moment und  $C$  einen durch Eichung zu bestimmenden Empfindlichkeitskoeffizienten der Meßanordnung bedeutet. Integration von (30) nach der Zeit zeigt wegen  $\varphi$ ,  $\frac{d \varphi}{dt} = 0$  für  $t = 0, \infty$ , daß

$$\frac{1}{C} \int_0^{\infty} \varphi dt = \bar{\Phi}. \quad (31)$$

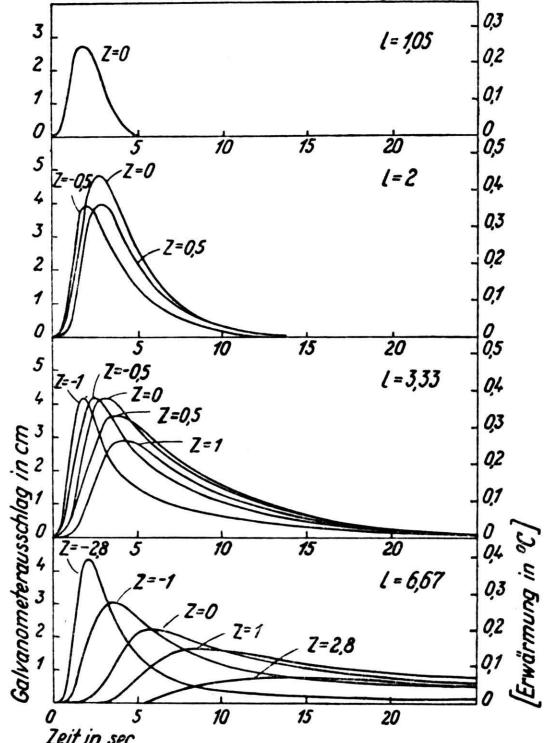


Abb. 4. Registrierte Galvanometerausschläge bei verschiedenen Kammerhöhen  $l$  (cm) und verschiedener Höhe  $z$  (cm) des Meßdrahts über der Kammermitte. Rechter Ordinatenmaßstab entspricht der statischen Temperaturempfindlichkeit.  $t = 0$ : Beginn der Diffusion von  $N_2 \longleftrightarrow 80\% N_2, 20\% H_2$ . Obere Kammer.

Und ferner gilt nach (19) und (30), wenn die Schwingungsdauer des Galvanometers merklich kürzer ist als die Abklingzeit der Diffusion, offenbar

$$\varphi_{\text{asympt}} \sim e^{-\omega t}. \quad (32)$$

Zunächst wurde die Abhängigkeit des Effekts von der Geometrie des Apparats untersucht an Hand der Diffusion von reinem  $N_2$  (untere Kammer) gegen ein Gemisch aus 80%  $N_2$ , 20%  $H_2$  (obere Kammer). Dabei erhaltene Registrierkurven zeigt Abb. 4. Die Ausmessung von deren Flächen

ergibt nach (31) die Werte der  $\Phi$ , deren mehrere in Abb. 5 mit der theoretischen Aussage verglichen sind. Die dortigen Kurven sind nach (17) und Tab. 1 gezeichnet unter Annahme von  $\alpha = 0,22$  bzw.  $0,21$  für die obere bzw. untere Kammer sowie

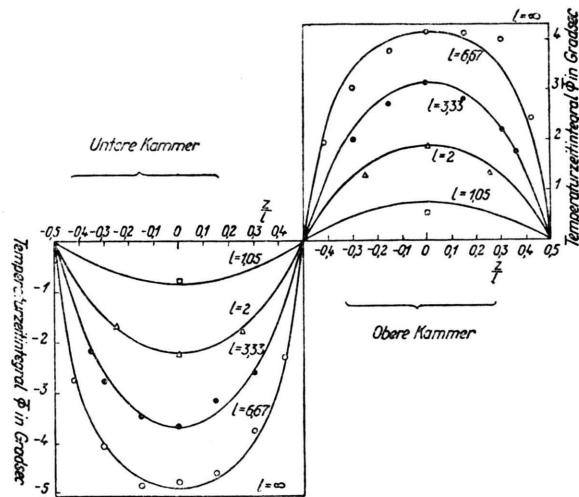


Abb. 5. Meßpunkte für das Temperatur-Zeit-Integral  $\Phi$ , auf 1 Atm,  $20^\circ$  reduziert. Diffusion von  $N_2 \leftrightarrow 80\% N_2, 20\% H_2$ . Kurven gezeichnet nach Gl. (17) und Tab. 1.

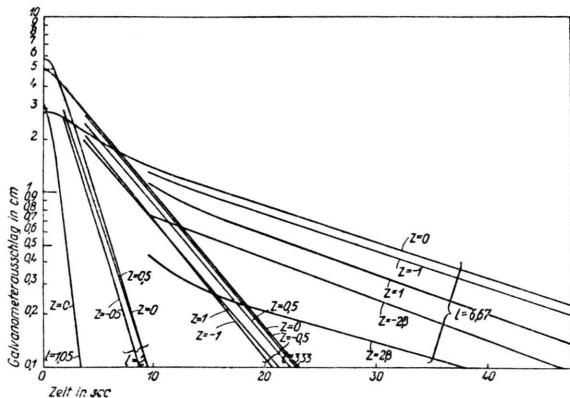


Abb. 6. Logarithmische Darstellung der Registrierkurven aus Abb. 4.  $t = 0$ : Zeitpunkt des Maximalaus schlags.

des bekannten Werts von  $\lambda = 0,83$  bzw.  $0,67 \cdot 10^{-4}$  cal/cm. Gradsec und stellen die Versuchsergebnisse befriedigend dar. Ferner wurden die Registrierkurven aus Abb. 4 in logarithmischem Maßstab umgezeichnet, wobei man den charakteristischen asymptotisch geradlinigen Verlauf aus Abb. 6 erhält, im Einklang mit (32). Indem man die Verschiedenheit der zugehörigen Kammerhöhen  $l$  in Rechnung setzt, findet man aus der Neigung der

verschiedenen Geraden gemäß (18) stets ziemlich genau denselben auf 1 Atm,  $20^\circ$  reduzierten Wert  $D = 0,76 \text{ cm}^2/\text{sec}$ .

Bei den weiteren Versuchen wurde der Apparat mit fester Kammerhöhe und Meßdrahtstellung benutzt, die Richtigkeit der Theorie zunächst vorausgesetzt und nach der geschilderten Methode  $\alpha$  und  $D$  bestimmt für die meisten binären Kombinationen aus  $H_2$ ,  $D_2$ ,  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $A$ ,  $CO_2$ . Dabei wurden nach Möglichkeit wenig voneinander unterschiedene Gemische jeweils zweier dieser Gase zur Diffusion gebracht, was den Vorteil hat, daß man die zu einer wohldefinierten Zusammensetzung gehörigen Koeffizienten erhält. — Es sei zunächst von der

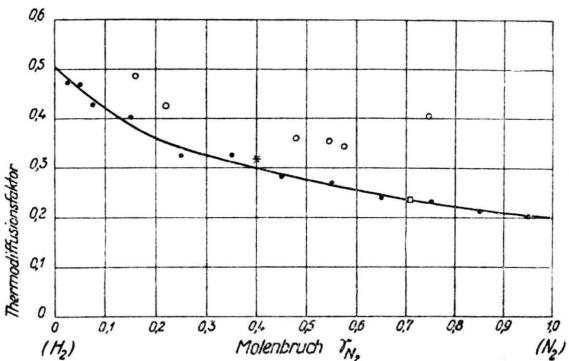


Abb. 7. Thermodiffusionsfaktor  $\alpha$  von  $H_2/N_2$  bei  $20^\circ$  in Abhängigkeit von der  $N_2$ -Relativkonzentration  $\gamma_{N_2}$ . \*Ibbs, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A. 107, 470 [1925]; □ Ibbs, Grew u. Hirst, Proc. physic. Soc. 41, 456 [1929]; ○ Blüh, Z. Physik. 90, 12 [1934] (wegen der Abweichungen vergl.<sup>5</sup>) • eigene Messungen.

Bestimmung der Thermodiffusionsfaktoren die Rede. Als Beispiel ist in Abb. 7 das Ergebnis für  $\alpha_{H_2/N_2}$  aufgetragen und mit Meßwerten verglichen, die mittels der Thermodiffusion, aus der Entmischung im Temperaturfeld, gewonnen sind. Die gesamten Ergebnisse sind in gekürzter Weise in der schon veröffentlichten Tab. 2 enthalten, vergl.<sup>5</sup>, die wir des Zusammenhangs wegen hier nochmals wiedergeben. Stets kühlte sich die schwerere Komponente ab. Bei  $H_2/N_2$ ,  $A$ ,  $CO_2$  sind die beiden Endwerte angeführt, das sind die zu  $\gamma_{\text{schwer}} = 0$  und 1 gehörigen  $\alpha$ -Werte. Der Vergleich mit Literaturangaben war auch in diesen Fällen nur für mittlere  $\gamma$ 's möglich, da die Bestimmung der Endwerte mittels der Thermodiffusion schwierig ist. Außer im Fall  $CO_2/N_2$  war die Übereinstimmung der neugefundenen Werte mit den aus der Literatur bekannten befriedigend, so daß in den durch (\*) gekennzeichneten Fällen, wo wegen der Kleinheit der  $\alpha$ 's

		$\alpha$					
		H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	O <sub>2</sub>	A	CO <sub>2</sub>	D <sub>2</sub>
D	H <sub>2</sub>		0,50 ± 0,20 (*)		0,50 ± 0,19 (*)	0,43 ± 0,17 (*)	0,14 (*)
	N <sub>2</sub>	0,76 (0,76)		0,018 (*)	0,071 (0,074)	0,039 (0,056)	
	O <sub>2</sub>		0,22 (0,20)		0,049 (*)	0,040 (*)	
	A	0,77 (*)	0,20 (*)	0,20 (*)		0,020 (*)	
	CO <sub>2</sub>	0,60 (0,61)	0,16 (*)	0,16 (0,20)	0,14 (*)		
	D <sub>2</sub>	1,21 (*)					

Tab. 2. Thermodiffusionsfaktoren  $\alpha$  und Diffusionskoeffizienten D (cm<sup>2</sup>/sec), gemessen mittels des nichtstationären Diffusionsthermoeffekts (1 Atm, 20°). Literaturwerte in Klammern; falls nicht vorhanden: (\*).

keine aus der Thermodiffusion erhaltenen Vergleichswerte vorlagen, die Versuchsergebnisse als erstmalige Messung der betreffenden Thermodiffusionsfaktoren aufgefaßt werden konnten. — Im Zusammenhang mit der Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bestätigte sich die wohlbekannte Tatsache, daß diese vom Mischungsverhältnis nahezu unabhängig sind. Die Ergebnisse sind gleichfalls aus Tab. 2 zu ersehen und dort, soweit es möglich war, mit den Werten verglichen, die durch gasanalytische Diffusionsuntersuchung nach der Loschmidt'schen Methode gewonnen sind.

Somit kann die Theorie des nicht-stationären Diffusionsthermoeffekts als richtig gelten für fast alle untersuchten Gaspaare, unter denen sich solche mit ein-, zwei- und dreiatomigen Komponenten befanden. Gleichzeitig ist damit eine neue Meßmethode für Thermodiffusions- und Diffusionskoeffizienten in Gasen begründet. Weitere Einzelheiten, z. B. Entzerrung der Registrierkurven und Messungen mit dem ballistischen Galvanometer, werden in der ausführlichen Arbeit besprochen<sup>5</sup>.

## 5. Experimentelle Untersuchung des stationären Effekts<sup>6</sup>

Der in Abb. 3 skizzierte Apparat bestand aus zwei horizontal liegenden, übereinander angeord-

neten Rohren von 1 cm Durchmesser und 50 cm Länge mit einem gemeinsamen 0,5 cm breiten, 40 cm langen Schlitz. Dieser war, um exakt Poiseuille'sche Strömung zu erzeugen, mit einem feinen Netz bedeckt. In der Achse jedes Rohrs war ein 0,05 mm dicker, 45 cm langer Platindraht gespannt zur Messung der mittleren Temperatur, d. h. von  $\Psi^*$ , vergl. (23). Diesmal ist es nicht nötig, die Galvanometerbewegung zu registrieren. Aber dafür gibt der mit dieser Anordnung untersuchte stationäre Effekt keine Auskunft über den Diffusionskoeffizienten.

Versuche mit N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bestätigten sofort die Existenz des Effekts: gegenüber der einheitlichen, ge-

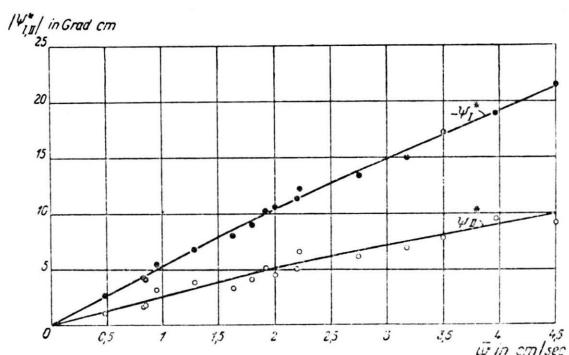


Abb. 8. Meßwerte des Temperatur-Linien-Integrals  $\Psi_{I, II}^*$ , vergl. (23) und (29), auf 1 Atm, 20° reduziert, in Abhängigkeit von der reduzierten Geschwindigkeit  $w$ . Diffusion von H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>.

meinsamen Temperatur der Gase vor ihrem Eintreten in die Rohre ist die Temperatur des H<sub>2</sub>-Stromes erhöht, die des N<sub>2</sub>-Stromes erniedrigt beim Vorbeiströmen an dem Schlitz. Sodann wurde durch systematische Versuche mit denselben Gasen gezeigt, daß  $\Psi_{I, II}^*$  wie aus Abb. 8 ersichtlich ist, in der Tat der reduzierten Geschwindigkeit  $w$  proportional sind, während, was aus Abb. 9 hervorgeht, das Verhältnis  $w_I/w_{II}$  keinen großen Einfluß auf den Wert von  $\Psi_{I, II}^*$  hat. Dasselbe besagt (29), wenn man  $(\alpha/\lambda)_{I, II}$  als nur schwach von  $w_I/w_{II}$  abhängig annimmt. Daß eine solche Abhängigkeit überhaupt zu beobachten ist, röhrt her von der bei H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>-Gemischen sehr ausgeprägten Abhängigkeit des  $\alpha$  und  $\lambda$  von der Zusammensetzung.

Auch den stationären Effekt kann man benutzen,

<sup>5</sup> Übereinstimmung mit Literaturwerten für mittlere  $\gamma$ ; s. Text.

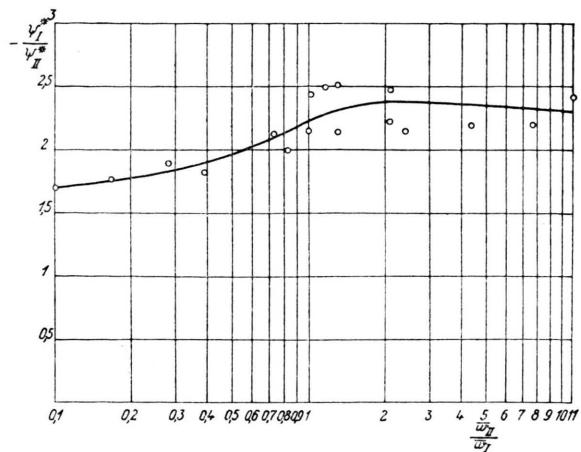


Abb. 9. Meßwerte von  $-\Psi_1^*/\Psi_{II}^*$  in Abhängigkeit vom Geschwindigkeitsverhältnis  $w_1/w_{II}$ . Diffusion von  $H_2/N_2$ .

um Thermodiffusionsfaktoren zu messen. Aus dem eben erwähnten Grund ist aber beispielsweise die Diffusion von reinem  $H_2$  und  $N_2$  ineinander nicht geeignet. Auch hier wurden wieder wenig unterschiedene Gemische verwendet und die Diffusion von 80% (20%)  $N_2$ , 20% (80%)  $H_2$  gegen reines  $N_2$  ( $H_2$ ) untersucht. Dabei zeigte sich zunächst, daß nun tatsächlich  $-\Psi_1^*/\Psi_{II}^* \approx 1$  ist, unabhängig vom Geschwindigkeitsverhältnis. In Tab. 3 sind die mittels (29) gewonnenen  $\alpha$ -Werte mit den nach der nicht-stationären Methode erhaltenen verglichen.

$\gamma_{N_2}$	$\alpha_{\text{stat}}$	$\alpha_{\text{nicht-stat}}$
0,1	0,40	0,42
0,9	0,21	0,21

Tab. 3.  $\gamma_{N_2}$  Relativkonzentration des  $H_2-N_2$ -Gemischs;  $\alpha_{\text{stat}}$ ,  $\alpha_{\text{nicht-stat}}$  nach den verschiedenen Methoden gefundene Thermodiffusionsfaktoren.

<sup>10</sup> K. Wirtz u. J. W. Hiby, Physik. Z. 44, 369 [1943].

<sup>11</sup> L. Waldmann, Z. Naturforsch. 1, 12 [1946].

## 6. Schlußbemerkungen

Eine stark vereinfachte kinetische Theorie<sup>4, 10</sup> zeigt, daß der Ausdruck (5) für den Diffusionswärmestrom auch bei Flüssigkeitsgemischen gilt, so daß Gl. (2), wenn man von der gewöhnlichen Mischungswärme im chemischen Sinn absieht, ganz allgemein richtig sein sollte. Die Untersuchung der Thermodiffusion, welche man bei Flüssigkeiten Ludwig-Soret-Effekt nennt, hat für ein Gemisch aus Hexan und Oktan  $\alpha \approx 0,6$  ergeben<sup>10</sup>. Mit  $C_p/\mathfrak{R} = 25$  und  $T = 300^\circ K$  findet man  $\delta T = 7,2^\circ$  aus (7). Aber der eigentliche Temperatureffekt wird erheblich kleiner sein. Die Temperaturleitung, welche bei den Flüssigkeiten zum überwiegenden Teil durch Wärmewellen besorgt wird, geschieht hier viel schneller als die Diffusion. Es ist  $K/D \approx 100$ . Daher ist Gl. (12) anzuwenden und man hat höchstens  $(T - T_0)_{\text{extrem}} \approx \pm 0,04^\circ$  zu erwarten<sup>4</sup>.

Da eine exakte kinetische Theorie der Flüssigkeiten nicht vorliegt, ist es befriedigend, daß die durch universelle Reziprozitätsbeziehungen<sup>7</sup> ergänzte Thermodynamik, welche über den 2. Hauptsatz hinausgehende Aussagen über irreversible Prozesse zu machen gestattet<sup>7, 8</sup>, die allgemeine Gültigkeit von Gl. (5) bestätigt. Nicht kann man dagegen auf die kinetische Methode verzichten, wenn man die Eigenschaften der Thermodiffusionsfaktoren verstehen oder vorausberechnen will. So wurde beispielsweise mittels der auf höhere Mischungen übertragenen kinetischen Theorie gezeigt, daß man die Thermodiffusionskoeffizienten auch von vielkomponentigen Isotopengemischen aus dem Diffusionsthermoeffekt entnehmen kann, wenn nur die mittleren Molekulargewichte vor und nach der Mischung bekannt sind<sup>11</sup>.

Dankbar gedenke ich der Anregungen, durch die Hr. Prof. Clusius diese Arbeiten gefördert hat.