

Ein quantenmechanischer Diffusionseffekt

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(Z. Naturforschg. 1, 483—484 [1946]; eingegangen am 16. Juli 1946)

Die Thermodiffusionskoeffizienten von Para- gegen Orthowasserstoff werden berechnet; sie kommen zustande — trotz gleicher Massen und zwischenmolekularer Kräfte — durch die Nichtunterscheidbarkeit bzw. Unterscheidbarkeit von Molekülen in gleichen bzw. verschiedenen Kernspin- und Rotationszuständen. Es wird gefolgert, daß eine Anreicherung, wenn auch keine Reindarstellung von Orthowasserstoff durch Anwendung des Trennrohrverfahrens bei tiefer Temperatur möglich sein sollte. Ferner wird die bei der Vermischung von Ortho- und Parawasserstoff auf Grund des Diffusionsthermoeffekts zu erwartende Temperaturdifferenz abgeschätzt.

Die auf vielkomponentige Gemische verallgemeinerte Theorie der Transporterscheinungen in Gasen¹ ergibt für den Teilchenstrom der Sorte „i“ den Ausdruck

$$j_i = -n \left(\sum_k D_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k + D_{T,i} \operatorname{grad} \ln T \right). \quad (1)$$

Dabei ist $n = \sum n_k$ die gesamte Teilchendichte, die $\gamma_k = n_k/n$ bedeuten die Relativkonzentrationen, D_{ik} und $D_{T,i}$ gewöhnliche und Thermo-Diffusionskoeffizienten, T die absolute Temperatur. Ich habe nun speziell den Fall untersucht, daß alle Molekülmassen gleich sind und daß nur zwei, wenig voneinander verschiedene Wirkungsquerschnitte Ω_{11} , Ω_{12} vorkommen, welche bei Zusammenstößen zwischen gleichartigen bzw. verschiedenartigen Teilchen maßgebend sind. Das Ergebnis der Rechnung lautet

$$D_{ii} \approx D, \quad D_{ik} \approx 0 \quad \text{für } i \neq k \quad (2)$$

und

$$D_{T,i} = D f \varepsilon (\gamma_i - \sum_k \gamma_k^2) \gamma_i,$$

wobei

$$\varepsilon = 1 - \Omega_{12}^{(2,7)} / \Omega_{11}^{(2,7)}$$

und

$$f = \frac{30(2\Omega_{11}^{(1,7)} - 5\Omega_{12}^{(1,5)})}{165\Omega_{11}^{(1,5)} - 60\Omega_{12}^{(1,7)} + 12\Omega_{12}^{(1,9)} + 16\Omega_{12}^{(2,7)}}.$$

Wir rekapitulieren kurz die Bedeutung der Querschnitte Ω . Sie hängen ab von der Molekülmasse, der Temperatur und dem differentiellen Streuquerschnitt $I(\vartheta, g) d\omega$. Letzterer ergibt, mit dem

¹ E. J. Hellund, Physic. Rev. 57, 319, 328 [1940].

auf das streuende Molekül auftreffenden Teilchenstrom multipliziert, die Anzahl der in der Zeiteinheit stattfindenden elastischen Stöße, bei denen sich die Relativgeschwindigkeit vom Betrag g um den Winkel ϑ in den Raumwinkelbereich $d\omega$ dreht. Die Ω , welche — etwas abweichend von der Literatur² — nicht dimensionslos definiert seien, sind dann gegeben durch

$$\Omega^{(1,p)} = \int_0^\infty d\gamma e^{-\gamma^2} \gamma^p \int_0^\pi [1 - P_l(\cos \vartheta)] I(\vartheta, \gamma) \sin \vartheta d\vartheta, \quad (4)$$

wobei

$$\gamma = g \sqrt{m/4kT}.$$

Darin ist m die Molekülmasse, k die Boltzmann-Konstante und die P_l bedeuten die Legendreschen Polynome in der üblichen Normierung [$P_l(1) = 1$]. Um Ω_{11} bzw. Ω_{12} zu erhalten, ist in (4) I_{11} bzw. I_{12} einzusetzen. Da letztere nur wenig verschieden sein sollen, konnten bei f aus (3) die unteren Indizes weglassen.

Die gemachten Annahmen treffen nun für Ortho- und Parawasserstoff zu: aus quantenmechanischen Gründen hängen trotz exakt gleicher Kräfte die Interferenzerscheinungen beim Stoß und deshalb auch die Wirkungsquerschnitte davon ab, ob die Moleküle unterscheidbar sind oder nicht³. So wurde für die Reibungskoeffizienten bei 71° K berechnet, daß $1 - \eta_{11}/\eta_{12} \approx 0,077$

² E. A. Uehling, Physic. Rev. 46, 917 [1934]; R. Clark Jones, Physic. Rev. 58, 111 [1940].

³ H. S. W. Massey u. C. B. O. Mohr, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 141, 434 [1933].



betragen sollte⁴. Da η proportional zu $1/\Omega^{(2,7)}$ ist, sollte man nach (3), mit $f = 30/177$ (klassischer Wert für starre Kugeln), erwarten

$$(D_{T,i}/D)_{H_2, 70^\circ K} = 0,013 \left(\gamma_i - \sum_k \gamma_k^2 \right) \gamma_i. \quad (5)$$

Zu erwähnen ist noch, daß bei genügend tiefer Temperatur Wasserstoff aus höchstens zehn unterscheidbaren (einer Para- und neun Ortho-) Komponenten besteht.

Um den durch (5) behaupteten Effekt nachzuweisen, wäre das Clusiusche Trennrohr oder die neue Meßmethode für Thermodiffusionskoeffizienten⁵, welche sich auf die Temperaturscheinungen bei der Diffusion gründet, geeignet.

Charakteristisch für die zu erwartende Trennrohrwirkung ist der Umstand, daß nach (5) alle Thermodiffusionskoeffizienten verschwinden, wenn die γ_i untereinander gleich sind. Gewöhnlicher Wasserstoff besteht aus 1/4 Para- und 3/4 Orthomolekülen, bei genügend tiefer Temperatur ist also $\gamma_1 = 1/4, \gamma_2, \dots, \gamma_{10} = 1/12$ für die eine Para- bzw. die neun Orthokomponenten. Dies ergibt für die Faktoren

$$\beta_i = (\gamma_i - \sum_k \gamma_k^2) \gamma_i$$

aus (5) die Werte $\beta_1 = 1/32, \beta_2, \dots, \beta_{10} = -1/288$. Da nach (1) und (2) im eingestellten Zustand

$$\text{grad } \gamma_i = - \frac{D_{T,i}}{D} \text{grad } \ln T,$$

so bedeuten jene β -Werte, daß im gewöhnlichen Wasserstoff (und erst recht in allen stärker parahaltigen Mischungen) der Parawasserstoff (allgemein: die häufigste Komponente) an die kalte Seite gehen sollte. Wenn aber der Parawasserstoff nur noch mit dem Molenbruch $\gamma_1 = 1/10$ vorhanden ist, so sind bei genügend tiefer Temperatur die Molenbrüche aller neun Orthokomponenten $\gamma_2, \dots, \gamma_{10}$ ebenso groß und nach (5) werden sämtliche $D_{T,i} = 0$. Dieses Gemisch sollte sich darum am oberen Ende eines langen Trennrohrs ansammeln und die Darstellung völlig reinen Orthowasserstoffs wäre nicht möglich. Bemerkt sei noch, daß zufolge (5) die Orthokomponenten, welche bei tiefer Temperatur mit gleichen Molenbrüchen vorhanden sind, sich gegeneinander nicht entmischen, sondern nur relativ zur Parakomponente. Man braucht also nicht etwa nachträglich die Übergangsmöglichkeit zwischen den Orthokomponenten in die Theorie einzuführen.

⁴ O. Halpern u. E. Gwathmey, Physic. Rev. **52**, 944 [1937].

Zur Diskussion der Diffusionswärme ist wegen der starken γ -Abhängigkeit der $D_{T,i}$ eine Erweiterung der bisherigen phänomenologischen Theorie⁶ nötig. Wir gehen aus von der Grundgleichung für die Wärmeleitung in einem ruhenden Gasgemisch

$$\frac{v}{c_p} \frac{\partial T}{\partial t} = \text{div} (\lambda \text{grad } T + p \sum_i D_{T,i} \text{grad } \ln \gamma_i), \quad (6)$$

wo c_p die spezifische Wärme bei konstantem Druck p , v das spezifische Volumen, t die Zeit und λ den Wärmeleitkoeffizienten bedeutet. Wenn λ und $T_0 = T_\infty$ konstant sind (die Indizes beziehen sich auf $t = 0, \infty$), so erhält man aus (6) und (3) für die Größen

$$\left. \begin{aligned} \Phi &= \int_0^\infty (T - T_\infty) dt, \\ \varphi &= \frac{p D}{\lambda} f \varepsilon \frac{1}{2} \sum_i \int_0^\infty (\gamma^2 - \gamma_\infty^2)_i dt \end{aligned} \right\} \quad (7)$$

die Gleichung

$$\Delta(\Phi + \varphi) = 0. \quad (8)$$

Das Gasgemisch sei nun zwischen zwei ebenen Platten mit der Temperatur T_0 eingeschlossen, welche die x -Achse in den Punkten $x = \pm l$ senkrecht schneiden, und zur Zeit $t = 0$ gelte $\gamma_i = \gamma_{i,\infty} \pm \delta\gamma_i$ für $x \gtrless 0$. Dann ergibt sich aus (8), mit der Grenzbedingung $\Phi(\pm l) = 0$, nach einiger Rechnung

$$\Phi_{x=0} = 0.30 \frac{p l^2}{\lambda} f \varepsilon \frac{1}{2} \sum_i \delta\gamma_i^2. \quad (9)$$

Die Beziehung (9) liefert für die Diffusion von Parawasserstoff in gewöhnlichen Wasserstoff [mit $f\varepsilon = 0.013, p = 1 \text{ atm} = 0.0243 \text{ cal/cm}^3, \lambda_{70^\circ K} = 2 \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm} \cdot \text{Gradsec}$ und $\delta\gamma_1 = 3/8, \delta\gamma_2, \dots, \delta\gamma_{10} = 1/24$] den Wert

$$\Phi_{x=0} = 0.035 l^2 \text{Gradsec} \quad (l \text{ in cm}). \quad (10)$$

$\Phi(x)$ ist aber nicht symmetrisch zu $x = 0$; es ist größer dort, wo sich anfänglich der gewöhnliche Wasserstoff befindet, und das Maximum von Φ ist etwa doppelt so groß wie der Wert bei $x = 0$. Ein Temperatur-Zeit-Integral der in (10) angegebenen Größe sollte noch beobachtbar sein; zum Vergleich sei erwähnt, daß man bei O_2/N_2 mit dem experimentellen Thermodiffusionsfaktor⁵ $\Phi_{\text{max}} \approx 0.5 l^2$ für Zimmertemperatur berechnet.

⁵ L. Waldmann, Naturwiss. **32**, 222, 223 [1944]; s. a. Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946].