

NOTIZEN

Vorzeichenwechsel bei der Diffusionswärme

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen
(Z. Naturforschg. 2a, 358 [1947]; eingegangen am 4. Juni 1947)

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors, welcher zugleich auch für die Diffusionswärme maßgebend ist, sind die auf letzterer beruhenden Meßmethoden besonders geeignet, weil dabei fast einheitliche Temperatur herrscht und weil das Verfahren so sehr einfach ist¹. Anläßlich diesbezüglicher Versuche konnte nun festgestellt werden, daß bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs die Diffusionswärme von N₂/A und von O₂/A das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie bei Zimmertemperatur. Diese Beobachtung fügt sich neueren Erfahrungen bei der Thermodiffusion von NH₃/Ne² und ¹⁴NH₃/¹⁵NH₃³ an.

Zwecks Vermeidung mechanisch zu bewegender Apparaturteile wurde der stationäre Diffusionsthermoeffekt herangezogen und ein Strömungsdoppelrohr nach dem früher angegebenen Schema benutzt¹. Das ebenfalls schon früher beschriebene Verfahren, welches auf der Messung des exakt berechenbaren Temperaturlinienintegrals beruhte, konnte allerdings nicht angewandt werden, da die hierbei zulässigen Strömungsgeschwindigkeiten der Gase und demgemäß auch die zu beobachtenden Temperaturunterschiede zu klein sind. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden vielmehr so groß gewählt — und für beide Gase gleich —, daß die Temperaturunterschiede infolge der Diffusionswärme extremal sind. Wie man aus den Grundgleichungen des Diffusionsthermoeffekts entnimmt, gilt für die extreme Temperaturdifferenz, gemittelt längs der Rohrachse, die Beziehung

$$(T - T_0)_{\text{extrem}} = T_0 \frac{\mathfrak{R}}{C_p} \alpha (\gamma_\infty - \gamma_{-\infty}) \Theta_{\max} \left(\frac{K}{D} \right).$$

Darin bedeuten T_0 die Temperatur der Rohrwand, \mathfrak{R} die Gaskonstante, C_p die Molwärme, α den Thermodiffusionsfaktor, $\gamma_{-\infty}$ bzw. γ_∞ den Molenbruch der einen Komponente beim Einströmen bzw. nach völiger Vermischung. Θ_{\max} ist ein durch Eichung zu ermittelnder Zahlenfaktor, welcher bei gegebener Geometrie des Apparats nur noch vom Verhältnis K/D des Temperaturleit- zum Diffusionskoeffizienten abhängt.

Der benutzte Strömungsapparat bestand aus zwei etwa 4 cm langen Rohren von je 0,75 cm Durchmesser, welche sich in einem 0,4 cm breiten, netzbedeckten Schlitz berührten und in deren Achsen je ein 8 μ-Golddraht, der als Widerstandsthermometer diente, gespannt war. Zur Ermittlung von dessen Temperaturrempfindlichkeit wurde die bekannte Dampfdruckkurve des flüssigen Sauerstoffs herangezogen. Die Badtemperatur war kurzdauernd auf weniger als 0,001° konstant. Die Gase wurden vor dem Eintritt

in den Strömungsapparat in Kupferschlangen auf die Badtemperatur abgekühlt. In allen aufgeführten Fällen war $K/D \approx 1$. Aus einer Messung des $(T - T_0)_{\text{extrem}}$ von N₂/A bei Zimmertemperatur ergab sich mit der Annahme $\alpha = 0,071$ der Wert $\Theta_{\max}(1) = 0,106$, welcher sodann für die Auswertung der anderen Messungen zugrundegelegt wurde.

	293° K		89° K	
	$T - T_0$ <small>extrem</small> in °	α	$T - T_0$ <small>extrem</small> in °	α
N ₂ /A	0,37	0,071*	0,035	- 0,022
O ₂ /A	0,26	0,051	0,053	- 0,034
N ₂ /O ₂	0,077	0,018	< 0,0015	α < 0,001

* Annahme; s. Text.

Tab. 1. Gemessene Werte der extremalen mittleren Temperaturdifferenz $|T - T_0|_{\text{extrem}}$ längs der Achse und die daraus entnommenen Thermodiffusionsfaktoren α .

Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 1 zu ersehen. Die Temperaturänderungen infolge der Diffusionswärme waren in allen Fällen in beiden Rohren entgegengesetzt und im Absolutbetrag höchstens um etwa 30% verschieden. Angegeben sind mittlere Werte. Positives Vorzeichen von α bedeutet, daß sich die schwere Komponente abkühlt (und dementsprechend im Temperaturgefälle die kalte Gegend bevorzugt wird). Bei N₂/O₂ und 89° K war keinerlei Diffusionswärme zu beobachten. Störungen durch Kondensation von O₂ traten nicht auf.

Die Vorzeichenumkehr des Thermodiffusionsfaktors ist ein besonders deutlicher Ausdruck für das „Weicherwerden“ der Moleküle bei abnehmender Temperatur.

¹ Siehe den zusammenfass. Bericht L. Waldmann, Z. Naturforschg. 1, 59 [1946].

² K. E. Grew, Nature [London] 150, 320 [1942].

³ W. W. Watson u. D. Woernley, Physic. Rev. 63, 181 [1943].

Das Bandenspektrum und die Dissoziationswärme des BrFVon Peter Heinz Brodersen und Hans Joachim Schumacher¹

(Z. Naturforschg. 2a, 358—359 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Das Spektrum des BrF wurde mit einem Zeißschen Drei-Prismen-Spektrographen, Kamera $f = 87$ cm, Dispersion etwa 12 Å/mm, aufgenommen. Als Re-

¹ Diese und die fünf folgenden Arbeiten wurden in den Jahren 1938 bis 1944 im Institut f. physik. Chemie der Univ. Frankfurt a. M. fertiggestellt.





Abb. 1. Das Bandenspektrum des BrF.

aktionsgefäß diente ein mit Flußspatfenstern versehenes Magnesiumgefäß mit einem Lichtweg von 35 cm (\varnothing 6 cm).

In Abb. 1 ist eine Aufnahme des BrF-Spektrums wiedergegeben. Es waren 101 mm Br und 344 mm F zusammengegeben worden. Die Versuchstemperatur betrug 118°C .

starker Erwärmung, ist also in erheblichem Maße exotherm. Rechnet man mit dem bisher üblichen Wert der Dissoziationsenergie des F von etwa 63 kcal, so sollte nur eine Dissoziation in normales Br und angeregtes F in Frage kommen. Die Dissoziationsenergie des BrF beträgt dann: $D_{\text{BrF}} = 59,9 \text{ kcal} \pm 1\%$. Nimmt man jedoch für die Dissoziationsenergie des F

v'	v''	0		1			2	
0	19179,58 344,03	(11)	652,58 338,36	18527,00 314,22	(14)			
1	19523,61 320,33	(9)	658,25	18865,36 306,63	(13)			
2	19843,94 307,90	(7)	664,36	19179,58 289,47	(11)			
3	20151,84 288,85	(5)	665,63	19486,21 269,63	(10)			
4	20440,69 268,46	(3)	665,01	19775,68 233,59	(8)	625	19151	(12)
5	20709,15 235,88	(2)	663,84	20045,31 233,59	(6)	658	19387	(15)
6	20945,03	(1)	666,13	20278,90	(4)	659	19620	(16)
7	21100	(0)	Prädissoziation					

Tab. 1. Kantenschema des BrF (in cm^{-1}).

$$\nu_{00} = 19179,58; \omega_0' = 353,5; \omega_0' x_0' = 9,5; \omega_0'' = 668, \omega_0'' x_0'' = 3. \text{ Die Bandenformel lautet dementsprechend: } \nu = \nu_{00} + \omega_0' v' - \omega_0' x_0' v'^2 - \omega_0'' v'' + \omega_0'' x_0'' v''^2; \nu = 19179,58 + 353,5 v' - 9,5 v'^2 - 668 v'' + 3 v''^2.$$

In der Aufnahme treten die BrF-Banden klar zutage, Brombanden sind nicht zu erkennen. Die BrF-Banden wurden in ein Kantenschema eingeordnet (Tab. 1).

Durch graphische Extrapolation der Schwingungsquanten erhält man für die Dissoziationsenergie des oberen Terms $D' = 2190 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Addiert man diesen Wert zur Wellenzahl der 0,0-Bande, so erhält man die Grenze des Systems bei 21370 cm^{-1} .

Der Zerfall des BrF kann im Prinzip zu normalem Br und angeregtem F, bzw. angeregtem Br und normalem F führen. Im ersten Fall erhält man mit einer Dubletteaufspaltung des F von 405 cm^{-1} für die Dissoziationsenergie des Grundterms 20965 cm^{-1} (59,9 kcal), im zweiten Fall mit einer Anregungsenergie des Br von 3760 cm^{-1} eine Dissoziationsenergie von 17610 cm^{-1} (50,3 kcal).

Die Reaktion $\text{Br}_2 + \text{F}_2 = 2 \text{ BrF}$ verläuft nun unter geeigneten Bedingungen unter Feuererscheinung und

eine sehr viel kleinere Energie, etwa 35 kcal (siehe die folgende Arbeit über das ClF-Spektrum), so ist auch die Dissoziation in normales F und angeregtes Br möglich, in diesem Falle beträgt dann $D_{\text{BrF}} = 50,3 \text{ kcal} \pm 1\%$.

Das Bandenspektrum und die Dissoziationsenergie des ClF

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 359–362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Bei orientierenden Versuchen über die Lichtabsorption des gasförmigen ClF wurden schwache Banden zwischen 4600 und 5300 Å gefunden. Es zeigte sich, daß bei einem ClF-Druck von 1,5 bis 2 atm noch eine Schichtdicke von etwa 4 m notwendig war, um die Banden gut photographieren zu können.