

Kinetische Theorie der Thermoosmose

(Thermodiffusion durch Membranen)

Von KARL WIRTZ

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforsch. 3a, 380—386 [1948]; eingegangen am 2. Juni 1948)

Zwischen zwei Räumen verschiedener Temperatur, die mit demselben Gas bzw. derselben Flüssigkeit gefüllt und durch eine permeable Membran getrennt sind, stellt sich ein Druckunterschied ein, der von der diffundierenden Substanz und von der Natur der Membran abhängt. Überlegungen über die Diffusionsschritte an der Membranoberfläche und in der Membran zeigen den Zusammenhang zwischen dieser „Thermoosmose“ und der „Überführungswärme“, d. i. die Wärme, die das Teilchen bei seiner Wanderung durch die Membran aus dem einen in den anderen Raum überführt. Eastman hat aus thermodynamischen Überlegungen Gesetze gefolgert, die im folgenden durch Platzwechselbetrachtungen für spezielle Fälle kinetisch abgeleitet werden. Es zeigt sich, daß nur die Überführungswärme beim Schritt durch die Membranoberfläche für die Thermoosmose verantwortlich ist, nicht die innerhalb der Membran. Die Überführungswärme stimmt in speziellen Fällen mit der Lösungswärme der Flüssigkeit in der Membran überein, wäre dann also im Prinzip mittels kalorischer Messungen ganz anderer Art bestimmbar.

1. Bisherige Beobachtungen

Trennt man zwei Räume, z. B. die Abschnitte eines Rohres, die mit derselben flüssigen oder gasförmigen Substanz, z. B. Wasser oder Luft, gefüllt sind, durch eine permeable Membran voneinander und bringt sie auf verschiedene Temperaturen, so tritt im allgemeinen unter der Wirkung des Temperaturgradienten eine Diffusion durch die Membran hindurch ein, die man als „Thermoosmose“ oder „Thermoendosmose“ bezeichnet. Läßt man durch diesen Diffusionsstrom ein Druckgefälle, z. B. in einem U-Rohr, aufbauen, so verschwindet bei einer bestimmten Druckdifferenz Δp der Strom. Das Ziel der Theorie ist, den Zusammenhang zwischen Δp und der Temperaturdifferenz ΔT im Gleichgewicht zu finden.

Die ersten Beobachtungen dieser Art machte Feddersen¹ an Gasen*. Als „Membran“ dienten in einem Glasrohr befindliche Stopfen aus Platin- und Palladiumschwamm, Gips, Holzkohle, Kieselsäure, Magnesia usta usw. Die verwendeten Gase waren Luft und Wasserstoff. In allen Fällen diffundierte das Gas von der kalten zur warmen Seite der Membran, d. h. es war im Gleichgewicht $\Delta p/\Delta T > 0$. Reynolds^{1a} entdeckte den Effekt unabhängig. Ähnliche

Beobachtungen machte später Lippmann² — offenbar ohne die früheren Arbeiten zu kennen — mit Luft, unter Verwendung von Darmhaut und Papier als Membran. Um dieselbe Zeit wie Feddersen fand Dufour³ auch die zu dieser Thermoosmose gehörende Umkehrerscheinung, den „osmotischen Thermo-effekt“ bei der Diffusion von Gasen durch poröse Wände. Er füllte den einen Raum mit einem langsam diffundierenden Gas, z. B. Kohlensäure, den anderen bei demselben Druck mit einem schnell diffundierenden, z. B. Luft. Dann trat auf derjenigen Seite der Membran, auf der das schneller diffundierende Gas austrat, eine Abkühlung ein. Entsprechend fand Knudsen⁴ in ähnlichen Versuchen eine Temperaturerhöhung an der Grenzfläche, an der H_2 in die Membran eintritt. Beides entspricht dem von Feddersen gefundenen Vorzeichen des Effektes, wie wir im folgenden noch genauer sehen werden.

Lippmann² machte auch die ersten Beobachtungen mit einer Flüssigkeit. Wasser diffundierte durch eine Membran aus Darmhaut oder Gelatine von kalt nach warm ($\Delta p/\Delta T > 0$). Vor einigen Jahren wurde der Effekt von Riehl⁵, offenbar ebenfalls ohne Kenntnis der früheren Arbeiten, erneut mit Wasser und Cellophanmembranen beobachtet. Interessanterweise fand er, daß das Wasser von warm nach kalt strömt, also $\Delta p/\Delta T < 0$. Dies zeigt, daß das Vorzeichen des Effektes, im Gegensatz zu den üblichen isothermen osmotischen Erscheinungen, auch

* Feddersen benutzte übrigens auch als erster die Bezeichnung „Thermodiffusion“.

¹ W. Feddersen, Ann. Physik 148, 302 [1873].

^{1a} O. Reynolds, Philos. Trans. Roy. Soc. London 170, 727 [1880]; Papers I, 257, Cambridge 1900, zit. nach Herzfeld⁷.

² G. Lippmann, C. R. heb. Séances Acad. Sci. 145, 104, 105 [1907].

³ L. Dufour, Ann. Physik 148, 490 [1873].

⁴ M. Knudsen, Verh. Conseil Solvay 1911; in Abh. Dtsch. Bunsen-Ges. Nr. 7 [1913].

⁵ N. Riehl, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 49, 306 [1943].



von der Natur der Membran abhängt. Die Umkehrerscheinung, der osmotische Thermoeffekt beim Durchtritt einer Flüssigkeit durch eine Membran, scheint bisher nicht beobachtet worden zu sein. Von den genannten Autoren machte nur Knudsen nähere Angaben über die bei den Versuchen beobachteten Temperatur- und Druckdifferenzen.

2. Thermodynamisch abgeleitete Gesetze

Alle diese Effekte sind eng verwandt mit den bekannten Erscheinungen der *Thermodiffusion* und des *Diffusionsthermoeffektes* in homogenen Mischungen von Gasen und Flüssigkeiten sowie mit dem Knudsen-Effekt. Insbesondere ist auch hier eine *Überführungswärme* Q^* , d. i. die das Teilchen beim Wandern durch die Membran hindurch begleitende Energie, die physikalisch entscheidende Größe, wie es für die gewöhnliche Thermodiffusion verschiedentlich erläutert wurde⁶. Auch hier kann Q^* positiv oder negativ sein, d. h. die Wärme kann in derselben Richtung oder entgegengesetzt wandern wie die Substanz, und es gilt ebenfalls der Satz, daß der Substanztransport stets in einer solchen Richtung erfolgt, daß gleichzeitig die Überführungswärme von warm nach kalt fließt⁶.

Der gewöhnliche Knudsen-Effekt ist ein Grenzfall der Thermoosmose. Beim Knudsen-Effekt sind die Öffnungen, durch die der Diffusionsstrom tritt, zwar klein gegen die Weglänge, doch tritt keine besondere Wechselwirkungsenergie zwischen der „Membran“-Substanz und dem Diffundens auf. Die gaskinetische Theorie des Effektes ist bekannt⁷; unter Verwendung des Begriffs der Überführungswärme wurde er von C. Wagner⁸ behandelt. Wir beschränken uns im folgenden auf den Fall, daß das Teilchen beim Eintritt in die Membran in ihr gelöst wird. Dann sind die Öffnungen, durch die es diffundiert, von molekularen Dimensionen, und es befindet sich stets im Kraftfeld der Membransubstanz. Es erfährt also im allgemeinen eine Änderung der potentiellen Energie, d. h. es tritt eine „Lösungswärme“ des Diffundens in der Membransubstanz auf.

Für solche Fälle hat Eastman⁹ mit Hilfe

von thermodynamischen Überlegungen einen Zusammenhang zwischen der Temperaturdifferenz ΔT , der sich im Gleichgewicht einstellenden Druckdifferenz Δp und der Überführungswärme Q^* hergestellt. Für Flüssigkeiten erhält er:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = - \frac{Q^*}{v T}. \quad (1)$$

Dabei ist $Q^* > 0$, wenn zur Überführung der diffundierenden Substanz in die Membran Energie zugeführt werden muß. v ist das unveränderliche Volumen eines Flüssigkeitsteilchens. Für Gase wird entsprechend:

$$\frac{\Delta \ln p}{\Delta T} = - \frac{Q^*}{k T^2}. \quad (2)$$

Wir werden im folgenden diese Beziehungen auf kinetischem Wege wiedergewinnen.

Eastman selbst identifizierte die Überführungswärme Q^* mit der „Lösungswärme“ L des diffundierenden Stoffes in der Membransubstanz. Mit Hilfe von kinetischen Überlegungen werden wir zeigen, daß dies nicht immer gerechtfertigt ist, daß in manchen Fällen jedoch Q^* mit L übereinstimmen mag.

Wie Eastman bemerkt hat, hängen diese Erscheinungen eng mit der sog. „osmotischen Temperatur“ eines Lösungsmittels zusammen (Kohnstamm¹⁰). Trennt man eine Mischung aus 2 Komponenten A und B durch eine Membran, die nur A durchläßt, von der reinen Substanz A, so kann die Diffusion von A in die Lösung (die dem normalen osmotischen Vorgang entspricht, und die bekanntlich durch eine genügende Druckdifferenz gestoppt werden kann) auch durch eine Temperaturdifferenz, etwa durch Erhöhung der Temperatur der Mischung, kompensiert werden. Im Gleichgewicht hängen nach Eastman die Konzentrationsdifferenz und die Temperaturdifferenz folgendermaßen zusammen:

$$\frac{\Delta \ln N_A}{\Delta T} = - \frac{Q^*}{k T^2}. \quad (3)$$

Q^* ist die Überführungswärme des Teilchens A, die es beim Diffundieren durch die Membran von der einen zur anderen Seite mit sich führt (vgl. Abschn. 6). Eastman identifiziert Q^* wieder mit

⁸ C. Wagner, Ann. Physik **3**, 629 [1929]; **6**, 370 [1930].

⁹ E. D. Eastman, J. Amer. chem. Soc. **48**, 1482 [1926]; **50**, 283, 292 [1938].

¹⁰ P. Kohnstamm, Proc., Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **13**, 778 [1911]; zit. nach Eastman⁹.

⁶ K. Wirtz, Physik. Z. **44**, 221, 369 [1943]; Z. Physik, im Druck; Z. Naturforschg., im Druck; K. Clusius u. L. Waldmann, Naturwiss. **30**, 711 [1942].

⁷ K. F. Herzfeld, Kinetische Theorie der Wärme, in Müller-Pouillet's Lehrbuch d. Physik, 11. Aufl., Bd. III, 2, Braunschweig 1925, S. 97 ff.

der Wärmetönung beim Übergang von A aus der Lösung in die Membran; dies ist wiederum im allgemeinen nicht gerechtfertigt. Es ist $Q^* > 0$, wenn beim Übertritt von A in die Membran Energie zugeführt werden muß.

3. Kinetische Theorie der Thermo-osmose einer Flüssigkeit durch eine sehr dünne Membran

Das System bestehe aus zwei Teilen derselben homogenen Flüssigkeit von verschiedenen Temperaturen T und $T + \Delta T$ sowie verschiedenen Drucken p und $p + \Delta p$, die durch eine sehr dünne Membran der Dicke d getrennt seien. Die Temperaturdifferenz ΔT falle durch die Membran hindurch linear ab. Die Membran sei so dünn, daß ein in einer der Membran benachbarten Flüssigkeitsschicht gelagertes Teilchen bei einem Diffusionsschritt in der Membran keine Ruhelage findet, sondern in Zeiten d/c (c = kinetische Geschwindigkeit des Teilchens) entweder die Membran durchschreitet oder in seinen Ausgangsraum zurückkehrt. (Letzteres können wir im folgenden ohne Einschränkung der Allgemeinheit der Ergebnisse vernachlässigen.) Der Durchtritt des Teilchens durch die Membran soll in einem aktivierten Schritt, „Platzwechsel“, bestehen, d. h. eine Aktivierungsenergie $q \gg kT$ benötigen; dies entspricht der in Abschn. 2 gemachten Voraussetzung, daß beim Eintreten in die Membran eine endliche Lösungswärme $L \gg kT$ auftreten soll, doch ist $q \neq L$. Die Konzentration der Flüssigkeitsteilchen (Dichte) sei auf beiden Seiten der Membran gleich und werde hier und in den folgenden Abschnitten gleich 1 gesetzt. In der Sekunde mögen auf 1 cm^2 der Membran P Stöße von Flüssigkeitsteilchen ausgeführt werden. Die Zahl der Stöße mit einer Energie $\geq q$ ist angenähert

$$P e^{-\frac{q}{kT}} \quad (4)$$

Zur Abschätzung der Größe P könnte man folgenden Ansatz, wenn man die Umgebung eines Flüssigkeitsteilchens als quasikristallin betrachtet⁶, wählen:

$$P = K 2 \nu n l \quad (5)$$

Hier ist ν die Frequenz der Oszillationsschwingung des Teilchens um seine Ruhelage, n die Anzahl der Teilchen in 1 cm^3 , l die Dicke der 1. Flüssigkeitsschicht (nl also die Anzahl der Teilchen in 1 cm^2 dieser Schicht) und K ein Proportionali-

tätsfaktor, der in grober Näherung gleich $1/6$ gesetzt werden kann und angibt, daß im Mittel $1/6$ der Oszillationen eines Teilchens gegen die Wand gerichtet ist. Für das Folgende ist nur wichtig, daß P von der Temperatur T nicht, oder nur wenig, verglichen mit $\exp(-q/kT)$, abhängen soll. Im quasikristallinen Bild ist die Membran dann dünn, wenn d und l von derselben Größenordnung sind. Der hydrostatische Druck p verschwinde hier und im folgenden am Rande der Membran auf einer Strecke von der Größenordnung l . Die Membran stellt also einen dünnen, steilen Potentialwall der Höhe q dar, wie man ihn sich durch eine monomolekulare Schicht gebildet denken kann, durch deren Gitterlücken die Diffusion erfolgt (Abb. 1).

Wir fragen nach dem Teilchenstrom durch 1 cm^2 der Membran. Offenbar treten von links nach rechts

$$\vec{S} = P e^{-\frac{q}{kT}} \quad (6)$$

und von rechts nach links

$$\overleftarrow{S} = P e^{-\frac{q - v \Delta p}{k(T + \Delta T)}} \quad (7)$$

Teilchen in der Sekunde. $v \Delta p$ ist die Arbeit, die der Druckunterschied Δp zur Überwindung des Energieberges q beiträgt, wenn v das Volumen eines Teilchens ist. Insgesamt fließt also der Strom

$$S = \vec{S} - \overleftarrow{S} \quad (8)$$

Er hängt also nach dem hier verwendeten Modell exponentiell von der Druckdifferenz Δp und der Temperaturdifferenz ΔT ab. Für kleine Werte von Δp und ΔT kann man die Exponentialfunk-

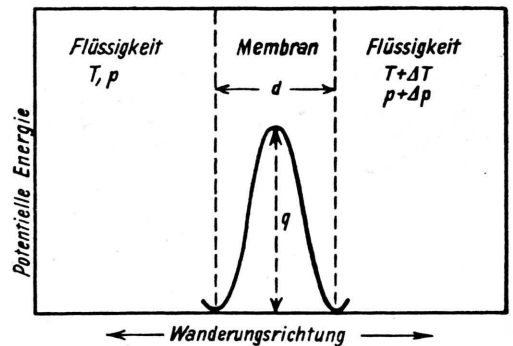


Abb. 1. Verlauf der potentiellen Energie beim Platzwechsel eines Teilchens durch eine sehr dünne Membran hindurch.

tionen entwickeln:

$$S = Pe^{-\frac{q}{kT}} \left(-\frac{v}{kT} \Delta p - \frac{q}{kT^2} \Delta T \right). \quad (9)$$

Das erste Glied in der Klammer entspricht der gewöhnlichen Druckdiffusion, das zweite der Thermodiffusion. q ist hier gleich der Überführungswärme. Identifiziert man $-q/kT$ mit dem Thermodiffusionsfaktor α , so erhält das zweite Glied in der Klammer die gewohnte Form: $+\alpha \Delta \ln T$.

Im Gleichgewicht $S = 0$ folgt sowohl aus Gl. (8) wie aus Gl. (9)

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = -\frac{q}{vT}. \quad (10)$$

Man erhält also eine Gleichung der Form (1), wie zu erwarten war. Aus dem Modell folgt unmittelbar, daß q die überführte Energie ist. Jedes Teilchen, das von einer Seite der Membran auf die andere übertritt, nimmt aus der Temperaturenergie den Betrag q mit. Auf der anderen Seite wird er wieder abgegeben und dissipiert. In dem hier behandelten Beispiel tritt infolge der häufigeren Aktivierungen auf der Seite der höheren Temperatur ein Teilchenstrom von warm nach kalt auf und erzeugt auf der kalten Seite den höheren Druck, entsprechend dem Vorzeichen von Gl. (10).

Dieser spezielle Fall der sehr dünnen Membran ist deswegen interessant, weil er zeigt, daß eine Überführungswärme und infolgedessen Thermoosmose auch dann auftritt, wenn die Lösungswärme der Flüssigkeit in der Membransubstanz gar nicht beteiligt ist. Sie hängt mit dem hier definierten q logisch auch nicht zusammen. Den wirklichen Zusammenhang besprechen wir im nächsten Abschnitt. Obwohl die Überführungswärme, die sowohl von den Eigenschaften der Membran wie denen der Flüssigkeit abhängt, nur kinetisch definiert war, wäre sie infolge der Wärmeeffekte, die sie bei der Osmose hervorruft, thermisch meßbar. Nach Gl. (9) überführt ja der Strom S den Betrag $Sq = S\alpha kT$ an Wärme und ruft dadurch Erwärmung bzw. Abkühlung auf je einer Membranoberfläche hervor.

4. Thermoosmose einer Flüssigkeit durch eine Membran endlicher Dicke

Die Diffusion durch eine Membran endlicher Dicke hängt von dem Schritt an der Grenzfläche, d. h. dem Übertritt in die neue Phase, und von der

Wanderung im Inneren der Membran ab. Letztere sei in der Begriffsbildung der Platzwechseltheorie eine „Zwischengitterwanderung“. Ist L die Lösungswärme des diffundierenden Stoffes in der Membransubstanz, und sind Druck und Temperatur auf beiden Seiten gleich ($\Delta p = \Delta T = 0$), dann herrscht im Inneren, bezogen auf die Teilchenzahl in 1 cm³ Flüssigkeit, die Konzentration:

$$m = \frac{V_m}{V} e^{-\frac{L}{kT}}, \quad (11)$$

wo V und V_m die freien Volumina eines Teilchens in der Flüssigkeit bzw. der Membran sind. Ist $L \ll kT$, oder wird bei der Lösung in der Membransubstanz Wärme frei ($L < 0$), so ist die Membran überall mit Flüssigkeit gesättigt, d. h. $m = V_m/V$.

Für den Fall eines endlichen Diffusionsstromes ($\Delta T \neq 0$; $\Delta p \neq 0$) wollen wir einige einfache Grenzfälle betrachten. Die endliche Dicke der Membran bewirkt jetzt, daß die Temperaturen in der äußersten Flüssigkeitsschicht und der angrenzenden obersten Membranschicht praktisch gleich sind und der Temperaturgradient ganz in der Membran abfällt. Der hydrostatische Druck verschwindet wieder unmittelbar am Membranrand.

A. $L > 0$. Zur Lösung der Flüssigkeit in der Membransubstanz muß also Energie aufgewendet werden. Zwei Sorten von Schritten sind für die Diffusion durch die Membran zu unterscheiden: der Schritt durch die Grenzfläche in das Innere mit der wie in Gl. (4) und (5) definierten Stoßzahl P und der Aktivierungsenergie q , und der Platzwechsel im Inneren der Membran mit der Stoßzahl P_m und der Aktivierungsenergie q_m (Abb. 2). Der Gesamtteilchenstrom durch die

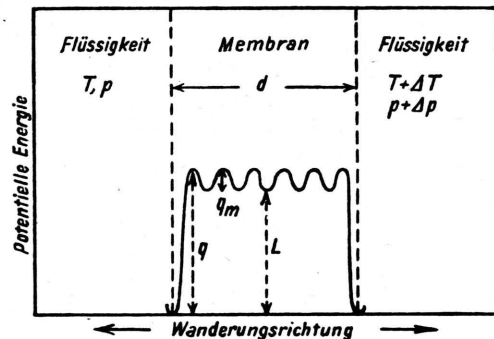


Abb. 2. Verlauf der potentiellen Energie bei Wanderung eines Teilchens durch eine Membran endlicher Dicke.

Membran ist gleich der Summe der beiden Ströme S_T und $S_{T+\Delta T}$, die an der kalten bzw. warmen Grenzfläche in die Membran eintreten. Im stationären Zustand ist $S_T = S_{T+\Delta T}$ und im Gleichgewicht, wenn der Gesamtstrom S durch die Membran verschwindet, wird auch

$$S_T = S_{T+\Delta T} = 0. \quad (12)$$

Die Ströme S_T bzw. $S_{T+\Delta T}$ kann man wieder kinetisch als Differenz aller in die Membran eintretenden Teilchen \vec{S} bzw. \vec{S} und aller austretenden \vec{S}_m bzw. \vec{S}_m auffassen:

$$S_T = \vec{S} - \vec{S}_m; S_{T+\Delta T} = \vec{S} - \vec{S}_m. \quad (13)$$

Für diese Teilströme ergibt sich in den bisherigen Bezeichnungen

$$\vec{S} = P e^{-\frac{q}{kT}}; \vec{S}_m = P e^{-\frac{q-v\Delta p}{k(T+\Delta T)}}; \quad (14)$$

$$\vec{S}_m = m_T P_m e^{-\frac{q_m}{kT}}; \vec{S}_m = m_{T+\Delta T} P_m e^{-\frac{q_m}{k(T+\Delta T)}}.$$

Im Gleichgewicht folgt aus Gl. (12) und (13)

$$m_T = \frac{P}{P_m} e^{-\frac{q-q_m}{kT}}; m_{T+\Delta T} = \frac{P}{P_m} e^{-\frac{q-v\Delta p-q_m}{k(T+\Delta T)}}. \quad (15)$$

Wir betrachten folgende Fälle:

a) $q_m = 0$. In dem hier benutzten Modell wäre in diesem Falle $q = L$. Da der Konzentrationsausgleich in der Membran ungehemmt ist, wird $m_T = m_{T+\Delta T}$. Damit folgt aus Gl. (15) (vgl. Abb. 2):

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = -\frac{q}{vT} = -\frac{L}{vT}. \quad (16)$$

Die überführte Wärme Q^* ist in diesem Fall gleich der Lösungswärme L und gleich q . Gl. (16) ist das Analogon zu Gl. (10).

b) $q_m \neq 0$. Erhöht man zunächst auf einer Seite der Membran den Druck ($\Delta p \neq 0$, $\Delta T = 0$), so ändert sich dort die Konzentration m in der Membran. Infolgedessen beginnt eine Diffusion durch die Membran. Im Inneren der Membran herrscht ein Diffusionsstrom $-D_m \frac{\partial m}{\partial x}$, wo D_m die Diffusionskonstante in der Membran ist. Jetzt sei auch $\Delta T \neq 0$ und so groß, daß die an der Grenzfläche $T + \Delta T$ durch die höhere Temperatur erzeugte höhere Konzentration der Konzentrationsdiffusion das Gleichgewicht hält. Dann muß im Inneren der Membran gerade Soret-Gleichge-

wicht sein, d. h. es gilt⁶, falls man q_m mit der Überführungswärme identifiziert:

$$\frac{m_{T+\Delta T}}{m_T} = e^{\frac{q_m}{k} \frac{\Delta T}{T^2}}. \quad (17)$$

Außerdem gilt Gl. (12) im Gleichgewicht an den Grenzflächen, woraus folgt:

$$\frac{m_{T+\Delta T}}{m_T} = e^{-\frac{q-q_m}{k} \frac{\Delta T}{T^2}} \cdot e^{-\frac{v\Delta p}{kT}}. \quad (18)$$

Aus Gl. (17) und (18) folgt das Resultat:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = -\frac{q}{vT} = -\frac{Q^*}{vT}. \quad (19)$$

Wiederum erscheint q als die von dem einen Flüssigkeitsraum in den anderen überführte Wärme, ist also identisch mit Q^* der Gl. (1).

Bei Eastman steht, wie gesagt, auch hier an Stelle von q die Lösungswärme $L = q - q_m$. Der wirkliche Zusammenhang tritt hier klar zutage. Kinetisch wird beim Übertritt eines Teilchens aus der Flüssigkeit in die Membran die ganze Aktivierungsenergie q in die Membran überführt und beim Wiederaustritt des Teilchens in die Flüssigkeit auch wieder abgegeben. Der Betrag q_m der Aktivierungsenergie q wird jedoch in der ersten Membranschicht bei derselben Temperatur wieder als Wärme frei (Abb. 2), so daß im Inneren der Membran nur die Energie $L = q - q_m$ von einer Temperatur zur anderen transportiert wird. Kinetisch und thermodynamisch ist jedoch $q = Q^*$ die bestimmende Größe für $\Delta p / \Delta T$.

B. $L < 0$. In diesem Fall wird beim Lösen der Flüssigkeit in der Membransubstanz Wärme

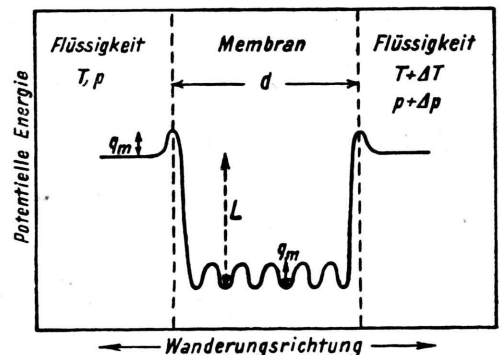


Abb. 3. Verlauf der potentiellen Energie beim Wandern eines Teilchens durch eine Membran mit negativer Lösungswärme L .

frei. Dann ist die Membran überall mit Flüssigkeit gesättigt. Sei zunächst $q_m = 0$, also m konstant in der ganzen Membran, dann erfährt das Teilchen nur beim Austreten aus der Membran in die Flüssigkeit eine Hemmung der Größe L (Abb. 3). Bei der Temperatur $T + \Delta T$ treten jedoch infolge der höheren Temperatur mehr Teilchen in der Sekunde aus als bei T . Infolgedessen fließt von T nach $T + \Delta T$ ein Teilchenstrom der Größe

$$m P_m \left(e^{-\frac{L}{kT}} - e^{-\frac{L}{k(T+\Delta T)}} \right). \quad (20)$$

Im Gleichgewicht kann er nur durch einen Gegen-
druck Δp kompensiert werden. Dann muß also sein

$$\frac{L}{kT} = \frac{L + v \Delta p}{k(T + \Delta T)}, \quad (21)$$

woraus folgt:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = -\frac{L}{vT} = +\frac{|L|}{vT}. \quad (22)$$

L ist also mit der Überführungswärme identisch.

Wenn $q_m \neq 0$, die Membran aber doch überall gesättigt ist, so bleibt überall $m = \text{konst.}$ Falls sich die Hemmung beim Austreten aus der Membran um q_m erhöht, folgt:

$$\frac{\Delta p}{\Delta T} = \frac{|L| + q_m}{vT}. \quad (23)$$

$|L| + q_m$ ist die überführte Wärme, die in diesem allgemeinen Fall also von L verschieden ist. In beiden Beispielen herrscht auf der Seite mit der höheren Temperatur auch der höhere Druck.

5. Thermoosmose eines idealen Gases

Zu beiden Seiten der Membran befinde sich je ein Volumen V , gefüllt mit je n Teilchen desselben Gases der Masse M . Herrscht auf beiden Seiten derselbe Druck und dieselbe Temperatur, so gilt

$$pV = nkT. \quad (24)$$

Nach der kinetischen Gastheorie stoßen auf 1 cm^2 der Membranoberfläche in der Sekunde⁷

$$P = \frac{n}{V} \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} = \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT}} \quad (25)$$

Teilchen, von denen der Bruchteil $\exp(-q/kT)$ eine kinetische Energie $\geq q \gg kT$ besitzt. Identifiziert man q wieder mit der Aktivierungsenergie für das Eindringen in die Membran, so folgt für die Ströme \vec{S} bzw. \overleftarrow{S} [Gl. (14)] aus dem Gasraum

in die Membran, falls sich nun T und p rechts und links um ΔT bzw. Δp unterscheiden,

$$\begin{aligned} \vec{S} &= \frac{p}{\sqrt{2\pi MkT}} e^{-\frac{q}{kT}}; \\ \overleftarrow{S} &= \frac{(p + \Delta p)}{\sqrt{2\pi Mk(T + \Delta T)}} e^{-\frac{q - v \Delta p}{k(T + \Delta T)}}, \end{aligned} \quad (26)$$

während in der Membran die obigen Ausdrücke für \overleftarrow{S}_m und \vec{S}_m erhalten bleiben. Im Gleichgewicht gelten wieder die Bedingungen (12). Unter Verwendung von Gl. (25) folgt eine der Gl. (16) entsprechende Gleichgewichtsbeziehung, in der jedoch noch ein Glied der Form

$$\ln \left(\frac{p + \Delta p}{p} \sqrt{\frac{T}{T + \Delta T}} \right) \quad (27)$$

vorkommt. Den Vernachlässigungen, die bei den kinetischen Ansätzen für die Flüssigkeiten bezüglich der Temperaturunabhängigkeit von P und der Flüssigkeitsdichte gemacht wurden, entspricht es, dieses Glied zu vernachlässigen. Identifiziert man q mit der Überführungswärme Q^* , dann erhält man das frühere Resultat (16), in welchem außerdem v durch $\frac{V}{n} = \frac{kT}{p}$ ersetzt ist:

$$\frac{\Delta \ln p}{\Delta T} = -\frac{q}{kT^2} = -\frac{Q^*}{kT^2}. \quad (28)$$

Das ist die Eastmansche Gl. (2).

Dieses Beispiel zeigt noch einmal den Charakter der Vernachlässigungen dieser Betrachtungsweise. Neben den großen Energiewerten (Platzwechselenergien und durch sie verursachte Überführungswärmen) in der festen Membransubstanz und den von ihnen herrührenden Exponentialgliedern und ihrer Temperaturabhängigkeit vernachlässigt man alle übrigen Effekte, darunter auch diejenigen, die in der Theorie der Thermodiffusion von Gasen allein den Effekt bestimmen. In der Gasphase ist die Thermodiffusion ein Effekt „höherer Ordnung“; in kondensierten Systemen, sofern für sie das Platzwechselmodell angemessen ist, wird sie ein grober Effekt.

6. Osmotische Temperatur einer Lösung

Von einer flüssigen Mischung zweier Komponenten A und B möge nur A durch die Membran hindurchtreten können, die andere B aber zu

beiden Seiten in unveränderlicher verschiedener Konzentration vorhanden sein. Dem „osmotischen“ Diffusionsstrom von A, der eine Folge des Konzentrationsgradienten ΔN_A der Teilchen A sei, kann durch eine Temperaturdifferenz ΔT , die „osmotische Temperatur“, das Gleichgewicht gehalten werden. Im allgemeinen unterscheidet sich der partielle molare Wärmeinhalte der Komponente A auf beiden Seiten der Membran infolge des Konzentrations- und des Temperaturunterschiedes um den (in der Regel kleinen) Betrag dq .

Wir beschränken uns auf den Fall, daß q_m in der Membran klein ist. Analog zu den Überlegungen des Abschn. 4 ist dann der Gesamtteilchenstrom, der durch die Membran tritt, $S = \vec{S} - \overleftarrow{S}$. Im Gleichgewicht ist $S = 0$, d. h. $\vec{S} = \overleftarrow{S}$. In den bisher benutzten Bezeichnungen ist

$$\vec{S} = (N_A)_T P e^{-\frac{q}{kT}}; \overleftarrow{S} = (N_A)_{T+\Delta T} P e^{-\frac{q-dq}{k(T+\Delta T)}}. \quad (29)$$

Im Gleichgewicht folgt:

$$\frac{(N_A)_{T+\Delta T}}{(N_A)_T} = e^{-\frac{q}{kT^2} \Delta T - \frac{dq}{kT}}. \quad (30)$$

Für genügend kleines ΔT wird dies:

$$\Delta \ln N_A = -\frac{q}{kT^2} \Delta T - \frac{dq}{kT}. \quad (31)$$

Unter den gemachten Voraussetzungen ist q identisch mit der Überführungswärme Q^* , die die Komponente A durch die Membran hindurch trägt.

Falls man dq vernachlässigt, erhält man die Eastmansche Beziehung (3):

$$\frac{\Delta \ln N_A}{\Delta T} = -\frac{Q^*}{kT^2}. \quad (32)$$

Ist $Q^* > 0$, so folgt, daß in dem Raum mit der tieferen Temperatur die Konzentration von A die höhere ist.

Anschaulich bedeutet das Resultat, daß dem osmotischen Diffusionsstrom aus dem kalten Raum mit der höheren Konzentration dadurch das Gleichgewicht gehalten wird, daß aus dem warmen Raum trotz der kleineren Teilchenzahl ebenso viele zum Eindringen führende, aktivierte Stöße gegen die Membran ausgeführt werden können, weil die Temperatur höher ist. Zwar ist die totale Stoßzahl pro cm^2 geringer, aber der einzelne Stoß hat eine größere Chance, erfolgreich zu sein.

Die Struktur aufsteigender H_2 - O_2 -Flammen

Von GÜNTHER BÖHM und KLAUS CLUSIUS*

(Z. Naturforsch. 3a 386–391 [1948]; eingegangen am 4. Juni 1948)

Die Struktur aufsteigender Wasserstoff-Flammen kann durch die Zumischung von Chromylchlorid oder von Nickelcarbonyl sichtbar gemacht werden. Diese Verbindungen zerfallen in der Flammenfront unter Abscheidung fester, thermisch aufglühender Stoffe, so daß die Flammenkonturen genau erkennbar werden. Die Dichte, die Wärmeleitfähigkeit usw. des Gasgemisches wurde durch Zusätze von CO_2 , SO_2 , SiCl_4 und SF_6 sowie durch Änderung des Druckes variiert. Die aufsteigenden H_2 -Flammen besitzen, wie schon früher vermutet, keine einheitliche Brennfläche, sondern eine durch Diffusions- und Strömungsvorgänge bedingte Struktur der Flammenfront, die je nach den Konzentrationsverhältnissen alle Abstufungen von völliger Geschlossenheit bis zum Zerfall in viele Einzelflammen durchläuft. Die Zahl dieser Flämmchen läßt sich mit ihrem Durchmesser in einen elementaren Zusammenhang bringen. Außerdem läßt sich zeigen, daß schon die Aufwärtsbewegung des einzelnen Flämmchens ein turbulenter Vorgang ist.

1. In zwei Arbeiten haben wir das Wesen der aufsteigenden Wasserstoff-Flammen in mageren Gemischen, d. h. in der Nähe der unteren Zündgrenze, weitgehend aufgeklärt¹. In einer verti-

* Zürich, Rämistr. 76.

¹ K. Clusius, W. Kölsch u. L. Waldmann, Z. physik. Chem., Abt. A 189, 131 [1941]; K. Clusius u. G. Faber, Z. Naturforsch. 2a, 97 [1947].

kalen Gassäule genügt bereits eine Beimischung von 4% H_2 , damit bei der Zündung von unten eine stetig nach oben fortschreitende Flamme zustandekommt. Zündet man die Gassäule aber oben, so sind mindestens 9% H_2 notwendig, damit eine Flamme abwärts läuft. Die aufsteigende Flamme verzehrt den Wasserstoff nur unvoll-