

dar¹⁰. Gl. (2.19) ist der gesuchte, bei beliebiger molekularer Wechselwirkung gültige Ausdruck für den Wärmeleitkoeffizienten Lorentzscher Gemische. Daß der Wärmeleitkoeffizient λ_2 einfach additiv hinzukommt, ist das Ergebnis unserer Überlegungen über die Verteilungsfunktion der schweren Atome.

Im Fall des Potenzgesetzes, vgl. (1.20), ergibt sich speziell

$$\lambda = \frac{2\nu}{\nu-1} n_1 D_{12} k + \lambda_2. \quad (2.20)$$

¹⁰ In den früheren Arbeiten des Verf. über den Diffusionsthermoeffekt, u. a. Z. Physik l. c.⁹, Z. Naturforschg. **1**, 59 [1946] wurde statt (2.18) die Schreibweise benutzt $q(T) = -\lambda' \text{ grad } T - \alpha k T \cdot n D_{12} \text{ grad } \gamma_1$. Der Vergleich mit (2.18) und (1.17) zeigt, daß $\lambda' = \lambda + \alpha^2 \gamma_1 \gamma_2 n k D_{12}$. Die Schreibweise (2.18) ist jedoch vorzuziehen, da bei stationären Wärmeleitungsmessungen $j_1 = 0$ ist, also nicht λ' , sondern λ bestimmt wird. Im allg. ist übrigens $\alpha^2 \ll 1$, der Unterschied von λ und λ' daher gering.

Wir können (2.19) mit der Erfahrung vergleichen an H_2 - N_2 -Gemisch. Es ist, bei $\gamma_{H_2} \ll 1$ und $20^\circ C$,

$$\lambda_{\text{exp}} = (0,58 + 1,64 \gamma_{H_2}) \cdot 10^{-4} \text{ cal/cm Gradsec}^{11}.$$

Andererseits ist nach Diffusionswärmeversuchen¹² bei $20^\circ C$, 1 atm $D_{12} = 0,76 \text{ cm}^2/\text{sec}$, ferner für $\gamma_{H_2} \rightarrow 0$ bei $20^\circ C$, $\alpha = -0,20$; bei $100^\circ C$, $\alpha = -0,21$ ¹³. Einsetzen dieser Zahlen in (2.19) ergibt

$$\lambda - \lambda_2 = 1,43 \cdot 10^{-4} \gamma_{H_2} \text{ cal/cm Gradsec.}$$

Beim Vergleich mit dem angegebenen Meßresultat ist zu bedenken, daß in unserem Fall $m_1/m_2 = 0,07$, also nicht $\ll 1$ ist.

¹¹ Landolt-Börnstein, Physik.-Chem. Tab., 5. Aufl. Erg.-Bd. II b, S. 1280. Umrechnung auf $20^\circ C$ mittels $\lambda \sim T^{0.7}$.

¹² L. Waldmann, Z. Physik **124**, 2 [1947].

¹³ L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949], Tab. 2.

Eine stationäre Meßmethode für Diffusionskoeffizienten

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **5a**, 327—330 [1950]; eingegangen am 17. April 1950)

Der Konzentrationsunterschied zweier laminarer Gasströme verschiedener Zusammensetzung, die parallel zueinander fließen und dabei ineinander diffundieren, klingt stromabwärts exponentiell ab. In derselben Weise klingt auch die Temperaturdifferenz ab, welche die Diffusion begleitet (stationärer Diffusionsthermoeffekt). Aus deren Abklinglänge kann bei bekannter Strömungsgeschwindigkeit der Diffusionskoeffizient entnommen werden. Die Methode wird an Hand der Diffusion von A/N_2 entwickelt. Außerdem wird versucht, an der Diffusion von $(10\% H_2, 90\% N_2)/N_2$ die Gültigkeit einer für Lorentzsche Gemische aufgestellten Beziehung zwischen gewöhnlicher Diffusion und Thermodiffusion nachzuprüfen.

In einer früheren Arbeit wurde gezeigt, wie man auf Grund des nichtstationären Diffusionsthermoeffekts den Diffusionskoeffizienten von Gasen ermitteln kann¹. Man benutzt dabei den Umstand, daß die während der Diffusion auftretenden örtlichen Temperaturunterschiede bei geeigneter Anordnung mit derselben Halbwertszeit abklingen wie die Konzentrationsunterschiede selbst.

Für den Experimentator sind stationäre Meßverfahren zuweilen vorteilhafter. Man spart das zeitliche Registrieren und vermeidet Störungen beim Einschalten des Vorgangs. So war es möglich, mittels des stationären Diffusionsthermoeffekts in strömenden Gasen auf einfache Weise Thermodiffusionsfaktoren bei tiefen Temperaturen und vermindertem Druck zu

messen². Dabei kam es im Prinzip darauf an, den größten, in der Diffusionszone der beiden Gasströme auftretenden Temperaturunterschied zu ermitteln. Verläßt man nun aber in der Stromrichtung das Gebiet des Maximums, so kommt man zu immer kleineren Temperaturdifferenzen. Dieser Abfall wird wesentlich bestimmt durch die Geschwindigkeit der Strömung einerseits, diejenige der Diffusion andererseits. Aus der „Halbwertslänge“ des Temperaturfelds kann man also bei bekannter Strömung den Diffusionskoeffizienten bestimmen.

§ 1. Theoretische Grundlage

Der Ausgleich von Konzentrations- und Temperaturunterschieden in einem binären Gasgemisch wird

¹ L. Waldmann, Z. Physik **124**, 2 [1947].

² L. Waldmann, Z. Naturforschg. **4a**, 105 [1949].



beschrieben durch die Erhaltungssätze³

$$n \frac{d\gamma}{dt} + \operatorname{div} j = 0; \quad (1)$$

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} q^{(T)} = 0. \quad (2)$$

n ist die Gesamtmolddichte (in Molen/cm³), γ der Molenbruch der Komponente 1, j deren molarer Diffusionsstrom (Mole/cm² sec), C_p die Molwärme, T die Temperatur, p der Druck, $q^{(T)}$ der Wärmestrom, gemessen im Teilchenruhsystem. Ferner bedeutet

$$\frac{d}{dt} = \frac{\partial}{\partial t} + v^{(T)} \operatorname{grad} \quad (3)$$

den Operator der substantiellen Differentiation. $v^{(T)}$ ist die mittlere Teilchengeschwindigkeit des Gemischs. Für die Ströme gelten die Gleichungen⁴

$$j = -n D [\operatorname{grad} \gamma + \alpha \gamma (1 - \gamma) \operatorname{grad} \ln T], \quad (4)$$

$$q^{(T)} = -\lambda \operatorname{grad} T + \alpha R T j. \quad (5)$$

Darin sind α der Thermodiffusionsfaktor, λ der Wärmeleitkoeffizient, R die Gaskonstante.

Wenn wir in (4) den für unsere Zwecke unwesentlichen Thermodiffusionsstrom unterdrücken, die Abhängigkeit aller Koeffizienten von Temperatur und Zusammensetzung unberücksichtigt lassen und $\partial p / \partial t = 0$ setzen, lauten (1) und (2)

$$\frac{d\gamma}{dt} = D \Delta \gamma, \quad \frac{dT}{dt} = K \Delta T + \delta T \frac{d\gamma}{dt}.$$

Dabei ist abgekürzt

$$K = \lambda / n C_p, \quad \delta T = \alpha R T / C_p, \quad (6)$$

$$\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}.$$

Wir spezialisieren weiterhin, indem wir uns auf den stationären Zustand $\partial \gamma / \partial t = \partial T / \partial t = 0$ beschränken und annehmen, daß die Gase laminar in Rohren in der $+z$ -Richtung mit der Geschwindigkeit $w(x, y)$ strömen. Es sei

$$w(x, y) = \bar{w} \cdot \varphi(x, y), \quad (7)$$

wo \bar{w} die über den Rohrquerschnitt gemittelte Geschwindigkeit bedeutet. Die Erhaltungsgleichungen

³ L. Waldmann, Z. Physik **124**, 175 [1948], Gln. (1.38, 39), oder Z. Naturforschg.², Gln. (1.12, 16). In letzterer Arbeit steht \vec{W} statt $q^{(T)}$; die Molenthalpien I_i sollen gleich sein, die darauf bezüglichen Glieder fallen daher weg.

⁴ s. dazu L. Waldmann, Z. Naturforschg. **5a**, 322 [1950], Fußnote 10.

lauten dann

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

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

Die unvermischten Gase sollen beim Eintritt, etwa für $z < 0$, in getrennten Rohren strömen, von einer Stelle, etwa $z = 0$, an sollen sie ineinander diffundieren können (vgl. Abb. 1).

Wir betrachten zunächst den Konzentrationsverlauf weit im Mischungsgebiet ($z > 0$). Dort wird sich der Molenbruch exponentiell dem asymptotischen Wert γ_∞ (völlige Vermischung) nähern:

$$\gamma - \gamma_\infty \approx f(x, y) e^{-z/L}. \quad (10)$$

L ist die charakteristische Abfallslänge, f eine noch zu diskutierende Funktion. Einsetzen von (10) in (8) ergibt

$$-\frac{w}{L} \gamma = D \left(\frac{\partial^2 \gamma}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \gamma}{\partial y^2} + \frac{1}{L^2} \gamma \right),$$

oder mit (7)

$$-\left(\frac{\bar{w}}{DL} \varphi(x, y) + \frac{1}{L^2} \right) f = \frac{\partial^2 f}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 f}{\partial y^2}. \quad (11)$$

Dazu kommt wegen der Undurchdringlichkeit der Rohrwände die Randbedingung

$$(\operatorname{grad} f)_{\perp, \text{Rand}} = 0. \quad (12)$$

Gl. (11) stellt, im Verein mit (12), eine Eigenwertgleichung für L dar. Die diskreten L -Werte müssen — das ist physikalisch klar — einen größten besitzen, den wir künftig stets meinen. Dabei enthält Gl. (11) noch \bar{w}/D als vorschreibbaren Parameter. Für den größten L -Wert wird also gelten

$$L = L(\bar{w}/D). \quad (13)$$

Außerdem wird er noch von Größe und Gestalt des Rohrquerschnittes abhängen; diese Abhängigkeit benötigen wir indessen im folgenden nicht. Auf Grund von (11) können wir über die Funktion $L(\bar{w}/D)$ ohne weitere Rechnung aussagen, daß

$$\begin{aligned} L &= \text{const} && \text{für kleine } \bar{w}/D, \\ L &= \text{const}' \bar{w}/D && \text{für große } \bar{w}/D. \end{aligned} \quad (14)$$

Im ersten Fall ist nämlich das erste Glied in der Klammer, im zweiten Fall das zweite Glied unwesentlich. Damit ist über den Konzentrationsverlauf genug bekannt.

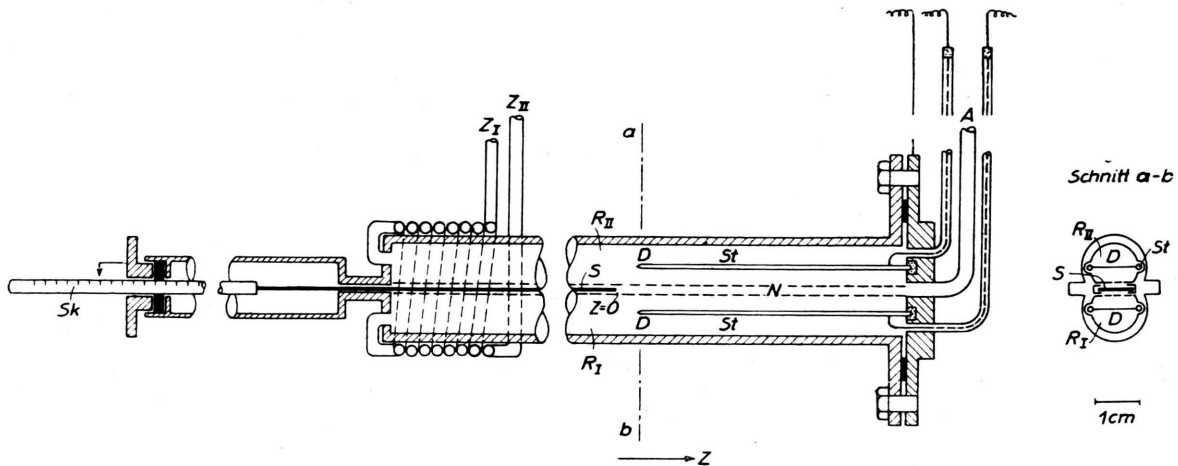


Abb. 1. Apparat zur Messung von Diffusionskoeffizienten mittels des stationären Diffusionsthermoeffekts.

Der Abfall der Temperaturdifferenz in der Strömungsrichtung richtet sich, wenn der seitliche Wärmeabfluß hinreichend groß ist, sehr genau nach dem Abfall des Konzentrationsunterschieds. Der Sachverhalt ist derselbe wie beim nichtstationären Diffusionsthermoeffekt und wurde früher eingehend diskutiert⁵. Es folgt also aus (9) und (10) und der Randbedingung $T_{\text{Rand}} = T_0$ (T_0 = Wandtemperatur) der asymptotische Verlauf

$$T - T_0 \approx g(x, y) e^{-z/L}, \quad (15)$$

wo g eine Funktion bedeutet, deren nähere Kenntnis für uns wiederum unwesentlich ist.

§ 2. Versuchsanordnung

Abb. 1 zeigt den benutzten Apparat. Die Gase treten durch die zwecks Temperatursausgleich spiralförmigen Zuführungen $Z_{I, II}$ links in die Rohre $R_{I, II}$ von je 1 cm \varnothing und 24 cm Länge ein. Diese Rohre sind bis zur Stelle $z = 0$ durch den beweglichen Schieber S voneinander getrennt. Der Schieber läuft zwischen den Netzen N in zwei Nuten. In dem Raum rechts von der Schieberkante $z = 0$ findet die Diffusion statt und durch das Rohr A treten die Gase vermischt wieder aus. Die Temperatur an einer bestimmten Stelle z im R_I oder R_{II} wird gemessen mit Hilfe der feststehenden 15μ -Pt-Drähte D (je etwa 6Ω), welche zwischen den Enden der Stangen St quer zur Rohrachse gespannt sind. Am linken Ende des Schiebers ist eine runde Stange befestigt, die abgedichtet aus dem Apparat herausführt, und es gestattet, die Schieberstellung zu verändern. An der Skala Sk kann die Entfernung z des Meßdrahts von der Schieberkante abgelesen werden.

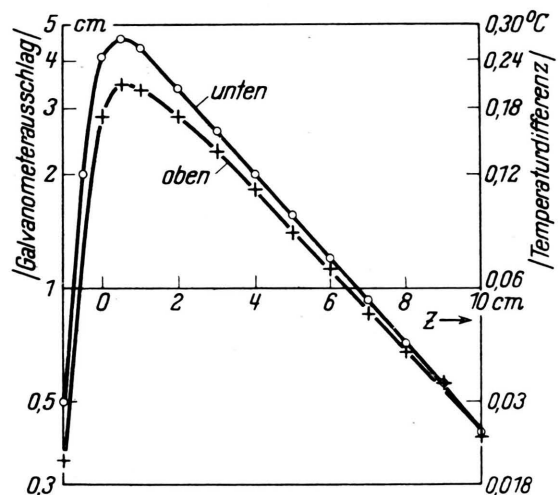
Die Temperaturmessung geschah mit Wheatstonebrücke und Galvanometer, die Messung der Strömungsgeschwindigkeit mittels petroleumgefüllter Manometer, vgl.². Die Manometer wurden auf durchströmendes Volumen ge-

eicht; mittels des bekannten Rohrquerschnitts kann man in die mittlere Strömungsgeschwindigkeit \bar{w} umrechnen, unter Berücksichtigung von Temperaturunterschieden zwischen Manometer und Diffusionsapparat. Bei den Messungen um 20°C wurde der Apparat einfach in ein Wasserbad getaucht. Bei den Messungen um 100°C war er von einem Blechmantel umgeben, welcher mit Öl gefüllt wurde; das Ganze tauchte in siedendes Wasser. So wurde eine Temperaturkonstanz auf etwa $0,004^\circ$ erreicht.

§ 3. Ergebnisse

Zunächst wurden systematische Versuche zur Nachprüfung der Gl. (15) und zur Ermittlung der Funktion $L(\bar{w}/D)$ aus Gl. (13) vorgenommen.

Abb. 2 zeigt eine charakteristische Meßreihe. Es handelt sich um die Diffusion von Argon und Stick-

Abb. 2. Der exponentielle Temperaturabfall. A (unten), N_2 (oben). 20°C , 700 Torr. $\bar{w} = 1,27 \text{ cm/sec}$.

⁵ L. Waldmann, Z. Physik 124, 175 [1948], § 7.

stoff. Man sieht aus der logarithmischen Darstellung, daß für große z der exponentielle Abfall (15) verwirklicht ist. Aus der Neigung der Asymptote entnimmt man die charakteristische Abfallslänge zu $L = 3,9$ cm. Man sieht ferner, daß die Diffusion sich auch in das Gebiet $z < 0$, stromaufwärts, erstreckt. Auch in dieser Richtung fällt die Temperaturdifferenz exponentiell ab, jedoch erheblich rascher. Bei kleine-

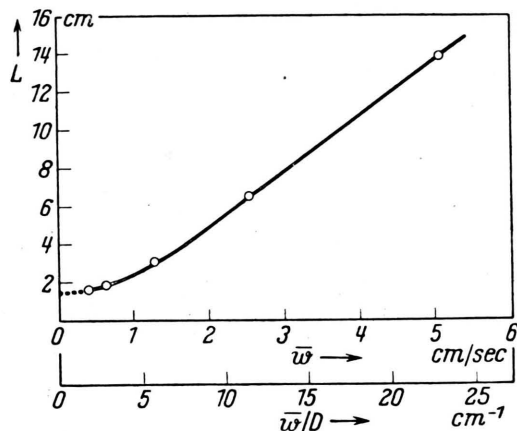


Abb. 3. Die Abfallslänge L der stationären Diffusion in Abhängigkeit von der Strömungsgeschwindigkeit. Diffusion A/N_2 ; 20° C, 700 Torr.*

rer Geschwindigkeit wäre der Abfall stromaufwärts flacher, stromabwärts steiler.

Abb. 3 bringt die Zusammenfassung mehrerer solcher Meßreihen, wie in Abb. 2 dargestellt, bei verschiedenen Strömungsgeschwindigkeiten. Wie man sieht, entspricht der Verlauf der Funktion $L(\bar{w}/D)$ dem, was wir bereits in (14) festgestellt haben. Zur Umrechnung in die untere Abszisse wurde der Wert benutzt $D = 0,22$ cm²/sec für die Diffusion A/N_2 bei

* Der zu Abb. 2 gehörige Meßpunkt erscheint nicht in Abb. 3, da der Diffusionsapparat zwischendurch umgebaut wurde.

20° C, 700 Torr¹. Mittels der so gewonnenen Eichkurve aus Abb. 3 können nun im Prinzip beliebige Diffusionskoeffizienten bei beliebigen Temperaturen und Drucken gemessen werden. Man braucht nur L zu bestimmen, kann aus der Kurve den Wert von \bar{w}/D entnehmen und daraus bei bekanntem \bar{w} den Wert des Diffusionskoeffizienten.

Diese Methode wurde sodann angewandt, um die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten eines Gemischs aus 10% H_2 , 90% N_2 gegen N_2 zu bestimmen. Daran sollte sich die für Lorentzsche Gemische (wenig leichte, viel schwere Moleküle) aufgestellte Beziehung⁴

$$\alpha = \left(\frac{\partial \ln D}{\partial \ln T} \right)_p - 2 \quad (16)$$

nachprüfen lassen. Es wurden dazu Bestimmungen von L vorgenommen bei 21,3° C (oder T_1 °K) und 99,2° C (oder T_2 °K) und jeweils 702 Torr. Um von Ungenauigkeiten der Eichkurve aus Abb. 3 unabhängig zu sein, wird man versuchen, die Strömungsgeschwindigkeiten bei T_1 und T_2 so zu wählen, daß sich beide Male möglichst dasselbe L ergibt. Dazu wurde (16) zunächst als richtig angenommen und der bekannte Wert $\alpha = -0,21$ eingesetzt¹. Bei temperaturunabhängigem α ergibt dann (16) $D_1/D_2 = (T_1/T_2)^{1,79} = 1,52$. Dieses Verhältnis wurde nun für die Strömungsgeschwindigkeiten benutzt und $\bar{w}_1 = 4,8$; $\bar{w}_2 = 7,3$ cm/sec gewählt. Der Versuch ergab sodann $L_1 = 3,50 \pm 0,05$ cm; $L_2 = 3,52 \pm 0,05$ cm. Daraus berechnet man wiederum, unter Benutzung nur der Neigung der Eichkurve an der Stelle $L = 3,5$, das Verhältnis $D_1/D_2 = 1,51 \pm 0,03$ und schließlich $(\partial \ln D / \partial \ln T)_p - 2 = -0,24 \pm 0,10$. Innerhalb der sehr weiten Fehlergrenzen ist also die Beziehung (16) bestätigt. Für eine exakte Nachprüfung wären die Diffusionskoeffizienten mit höherer Genauigkeit und entsprechend größerem experimentellen Aufwand zu messen.