

Die thermische Entmischung von Gasen bei hohem Druck

Von ERWIN WILLY BECKER

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforsch. 5a, 457—465 [1950]; eingegangen am 5. Juli 1950)

Es wird die Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α einiger Gaspaare durch Untersuchung der elementaren thermischen Entmischung bestimmt. Für etwa äquimolare Mischungen steigt α bei einer mittleren Temperatur von 84°C im Bereich von 3—80 atm bei CO_2/H_2 von 0,32 auf 0,98, bei CO_2/N_2 von 0,05 auf 0,40, bei CO_2/A von 0,03 auf 0,25, bei CO_2/CH_4 von 0,07 auf 0,37 und bei N_2/H_2 von 0,35 auf 0,44. Die Gaspaare N_2/CH_4 und N_2/NH_3 zeigen dagegen negative Druckabhängigkeit, die bei dem letzten schon bei 1,8 atm zu einem Vorzeichenwechsel von α führt. Die Temperatur- und Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors von CO_2/H_2 besitzen bei 47 atm umgekehrtes Vorzeichen wie bei 2 atm. Es wird theoretisch gezeigt, daß ein erheblicher Anteil der Druckabhängigkeit der thermischen Entmischung auf der Realität der Gase beruht und daher im Prinzip mit der Zustandsgleichung beschrieben werden kann. Der Einfluß der Realität der Gase auf den Diffusionsthermoeffekt wird diskutiert.

Bringt man ein homogenes Gemisch von zwei Gasen in ein Temperaturgefälle, so beobachtet man an der heißen Wand gewöhnlich eine geringfügige Anreicherung der Komponente mit dem kleineren Molekulargewicht, während der schwerere Partner etwas bevorzugt an der kalten Wand anzutreffen ist. Diese unter dem Namen Thermodiffusion bekannte Erscheinung wurde 1911 von Enskog¹ auf Grund einer Lösung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung für nicht-isotherme Systeme vorausgesagt. Die eingehende Theorie ist in der Enskogschen Dissertation² enthalten. Im Jahre 1917 veröffentlichte Chapman³, unabhängig von Enskog, eine theoretische Arbeit über denselben Gegenstand. Im gleichen Jahr konnte Chapman zusammen mit Doottson die Thermodiffusion erstmalig experimentell nachweisen⁴. Die Thermodiffusion blieb lange Zeit ziemlich unbeachtet. Erst in den letzten Jahren hat sie wegen des Isotopen-

trennverfahrens von Clusius und Dickel⁵ größeres Interesse erregt.

Aus der Theorie der Thermodiffusion, wie sie von Enskog, Chapman, Jones⁶ u. a. entwickelt worden ist, geht hervor, daß die Größe der Entmischung bei vorgegebener Temperaturdifferenz vom Gasdruck nicht wesentlich stärker abhängen sollte als die Zähigkeit der Gasmischung. Die zur Prüfung dieser theoretischen Aussage von verschiedenen Autoren durchgeföhrten Experimente⁷ erstrecken sich nur auf

¹ D. Enskog, Physik. Z. 12, 56, 533 [1911].
² D. Enskog, Kinetische Theorie der Vorgänge in mäßig verdünnten Gasen, Diss. Uppsala 1917.
³ S. Chapman, Philos. Trans. Roy. Soc. London, Ser. A 217, 115 [1917].
⁴ S. Chapman u. F. W. Doottson, Philos. Mag. J. Sci. 38, 248 [1917].
⁵ K. Clusius u. G. Dickel, Naturwiss. 26, 546 [1938].
⁶ Zusammenfassende Darstellungen u. a. S. Chapman, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A 177, 38 [1940]; R. C. Jones u. W. H. Furry, Rev. mod. Physics 18, 151 [1946]; S. Chapman u. T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, (The Cambridge University Press, New York, 1939 (dem Verf. nicht zugänglich); vgl. auch A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik II, 2. Auflage, Leipzig 1943.

⁷ I. W. H. Lugg, Philos. Mag. J. Sci. 8, 1019 [1929]; T. L. Ibb, K. E. Crew u. A. Hirst, Proc. phys. Soc. 41, 456 [1929]; N. G. Schmal u. W. Knepper, Z. Elektrochem. 42, 681 [1936]; K. E. Crew, Nature [London] 156, 267 [1945]; H. G. Drickamer, J. R. Hofto, J. Chem. Physics 17, 1165 [1949]; N. G. Schmal u. J. Schewe, Z. Elektrochem. 46, 203 [1940]. Die in der letzten Arbeit beobachtete *Abnahme* der thermischen Entmischung von $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ und CO_2/H_2 mit steigendem Druck ist auf eine druckabhängige Konvektionsbewegung in dem *horizontal* liegenden Versuchsgefäß zurückzuführen, beruht also nicht auf einer negativen Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors, wie die Verf. annehmen. (Die „negative Druckabhängigkeit“ ließ sich auch unsererseits leicht durch Horizontalallegen der in Abb. 1 der vorliegenden Arbeit dargestellten Apparatur reproduzieren.) Auf die Notwendigkeit, bei der Messung von Thermodiffusionsfaktoren (zur Vermeidung der Konvektion) den heißen Behälter über dem kalten anzuordnen, hat schon S. Chapman hingewiesen (Philos. Mag. J. Sci. 38, 186 [1919]). In der früheren Arbeit haben Schmal u. Knepper (s. oben) eine schwache positive Druckabhängigkeit der thermischen Entmischung von $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ im Bereich von 240—801 Torr beobachtet, die wahrscheinlich z. Tl. auf dem in der vorliegenden Arbeit behandelten Effekt beruht, die aber Schmal u. Schewe in ihrer späteren Veröffentlichung (s. oben) für eine Täuschung halten.



einen Druckbereich von wenigen Atmosphären, so daß die ausnahmslos innerhalb der Fehlergrenze gefundene Druck-Unabhängigkeit nicht als sichere Bestätigung der Theorie angesehen werden konnte. Da uns im Rahmen unserer Hochdruck-Trennrohrversuche⁸ der Verlauf der thermischen Entmischung bei wesentlich höheren Drucken interessierte, haben wir den Untersuchungsbereich erheblich ausgedehnt (bis 80 atm) und dabei festgestellt, daß die thermische Entmischung gewöhnlich wesentlich stärker vom Gasdruck abhängt, als man nach der Enskog-Chapmanschen Theorie erwarten sollte⁹.

Diese Diskrepanz war im Grunde nicht verwunderlich, da die Thermodiffusionstheorien das Gasgemisch insofern idealisieren, als sie den Molekülen bis auf die kurze Dauer eines „Zusammenstoßes“ jegliche Wechselwirkung abschreiben. Mathematisch kommt diese Vereinfachung durch die Verwendung der Boltzmannschen Fundamentalgleichung in die Rechnung hinein, die bekanntlich unter der erwähnten Voraussetzung abgeleitet wird¹⁰.

In der vorliegenden Arbeit wird zunächst ausführlicher über die Entmischungsversuche bei hohem Druck berichtet. Danach wird gezeigt, wie man einen wesentlichen Teil der bei hohem Druck auftretenden neuen Erscheinungen prinzipiell mit der Zustandsgleichung der Gase beschreiben kann. Auf diese Möglichkeit wurde schon früher hingewiesen^{9,11}. R. Haase hat inzwischen auf Grund unserer Versuche die Erscheinungen der thermischen Entmischung bei hohem Druck in einer theoretischen Arbeit thermodynamisch-phänomenologisch behandelt¹². Da das Verfahren bei der Zuordnung der phänomenologischen Konstanten zu den experimentell meßbaren Größen aber naturgemäß nicht völlig zwingend ist, halten wir die Wiedergabe unserer modellmäßigen, unmittelbar an die Zustandsgleichung anknüpfenden Methode nicht für überflüssig.

Die Entmischungsversuche

Die Untersuchung wurde mit der in Abb. 1 dargestellten Apparatur durchgeführt. Zwei Stahlzylinder A und B von je 140 cm³ Inhalt stehen über ein kurzes enges Stahlrohr C in Verbindung. Während B mit einem Kühlwassermantel umgeben ist, kann A von außen elektrisch

⁸ E. W. Becker, Z. Naturforschg. **2a**, 441, 447 [1947].

⁹ Vorläufige Mitteilung: E. W. Becker u. A. Schulz, Naturwiss. **35**, 218 [1948]; vorgetragen auf der Tagung der Deutschen Physikalischen Gesellschaft in Clausthal-Zellerfeld am 11. Sept. 1948. Die gefundene Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors gibt die Erklärung für die in ⁸ beobachtete Steigerung des Wirkungsgrades der Trennrohrentmischung.

geheizt werden. Die Temperaturdifferenz zwischen A und B wird mit einem Thermoelement bestimmt. Zwei Ventile ermöglichen die Entnahme von Proben aus beiden Gefäßen.

Die Gase wurden in einer Bombe gemischt und über eines der Ventile in die heiße Apparatur eingelassen. Der Druck konnte an einem Metallfeinmeßmanometer abgelesen werden. Nach einer Zeit, die für die Einstellung des stationären Zustandes sicher ausreichte¹³, wurden aus beiden Gefäßen Gasproben entnommen und chemisch oder mit der Wärmeleitfähigkeitsmethode analysiert¹⁴. Die Analysengenauigkeit betrug in beiden Fällen etwa

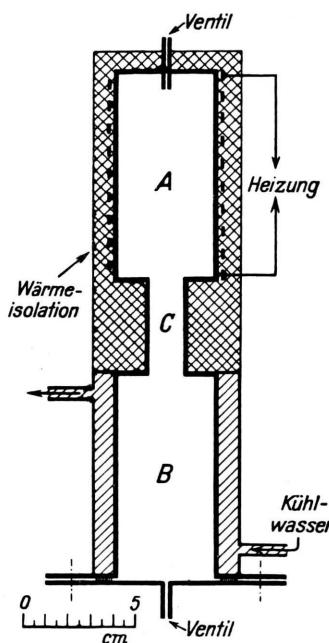


Abb. 1. Apparatur zur Untersuchung der thermischen Entmischung von Gasen bei hohem Druck.

± 0,1 %. Um sicher zu wissen, wann der stationäre Endzustand vorlag, wurden mehrere Messungen zu verschiedenen Zeitpunkten angestellt.

Zunächst wurde die Druckabhängigkeit der thermischen Entmischung der Gaspaare CO₂/H₂, CO₂/N₂, CO₂/A, CO₂/CH₄, N₂/CH₄ und N₂/H₂ untersucht. Die Temperaturdifferenz betrug in allen Fällen 140°, wobei die tiefere Temperatur durch die des Kühlwassers gegeben war (≈ 14°C). Die Ergebnisse sind mit allen interessierenden Daten in der Tab. 1

¹⁰ L. Boltzmann, Vorlesungen über Gastheorie I, 2. unverb. Aufl. S. 98, Leipzig 1910.

¹¹ E. W. Becker, Habil.-Schrift, Marburg, Jan. 1949.

¹² R. Haase, Z. Physik **127**, 1 [1950].

¹³ Die Relaxationszeit liegt, je nach dem Druck, in der Größenordnung von Stunden bis Tagen.

¹⁴ Für die Durchführung der Wärmeleitfähigkeitsanalysen danke ich Hrn. cand. phys. O. Stehl.

Gaspaar	Druck (atm)	$\bar{\gamma}$	$\Delta\gamma$	α
CO_2/H_2	3	0,52	0,031 ₅	0,31 ₈
	26	0,52	0,045 ₅	0,46 ₀
	51	0,52	0,066 ₅	0,67 ₂
	81	0,52	0,097 ₀	0,98 ₀
CO_2/N_2	3	0,48	0,005 ₀	0,05 ₀
	26	0,48	0,012 ₃	0,12 ₄
	52	0,48	0,025 ₀	0,25 ₂
	81	0,48	0,039 ₈	0,40 ₂
CO_2/A	3	0,46	0,003 ₀	0,03 ₀
	26	0,46	0,008 ₂	0,08 ₃
	50	0,46	0,014 ₈	0,15 ₀
	80	0,46	0,024 ₆	0,24 ₈
CO_2/CH_4	3	0,48	0,007 ₁	0,07 ₂
	26	0,48	0,012 ₀	0,12 ₁
	51	0,48	0,021 ₅	0,21 ₇
	81	0,48	0,036 ₂	0,36 ₅
N_2/CH_4	4	0,50	0,007	0,07
	20	0,50	0,003	0,03
	38	0,50	0,002	0,02
	80	0,50	0,000	0,00
N_2/H_2	3	0,50	0,034 ₅	0,34 ₈
	26	0,50	0,036 ₀	0,36 ₄
	50	0,50	0,039 ₀	0,39 ₄
	78	0,50	0,043 ₈	0,44 ₂

Tab. 1. Abhängigkeit der thermischen Entmischung einiger Gaspaare vom Gasdruck. $T = 287^\circ$, $T' = 427^\circ$ abs. $\bar{\gamma}$ = mittlerer Molenbruch der schweren Komponente. $\Delta\gamma$ = Differenz der Molenbrüche einer Komponente in den verschiedenen temperierten Gefäßen. α = Thermodiffusionsfaktor, berechnet mit Gl. (1).

zusammengestellt¹⁵. Die letzte Spalte enthält den Thermodiffusionsfaktor α , der auf Grund der phänomenologischen Beziehung

$$\Delta\gamma = \bar{\gamma} (1 - \bar{\gamma}) \alpha \ln T' / T \quad (1)$$

aus der Entmischung $\Delta\gamma$ und den absoluten Temperaturen T' und T von heißer und kalter Wand berechnet wurde. In Abb. 2 ist α in Abhängigkeit vom Gasdruck graphisch dargestellt. Man erkennt, daß die von der Enskog-Chapmanschen Theorie geforderte Druck-Unabhängigkeit in den meisten Fällen auch nicht annähernd erfüllt ist. Im Bereich von 3—80 atm nimmt α bei CO_2/H_2 um den Faktor 3, bei CO_2/N_2 und CO_2/A um den Faktor 8 und bei CO_2/CH_4 um

¹⁵ Die in ⁹ mitgeteilten Zahlen weichen z. Tl. etwas von den Werten der Tab. 1 ab. Dies hat seinen Grund darin, daß die neueren Ergebnisse unter etwas anderen Temperaturverhältnissen gewonnen wurden und bei den älteren, mehr orientierenden Messungen, auf die Einhaltung einer bestimmten mittleren Konzentration weniger Wert gelegt wurde.

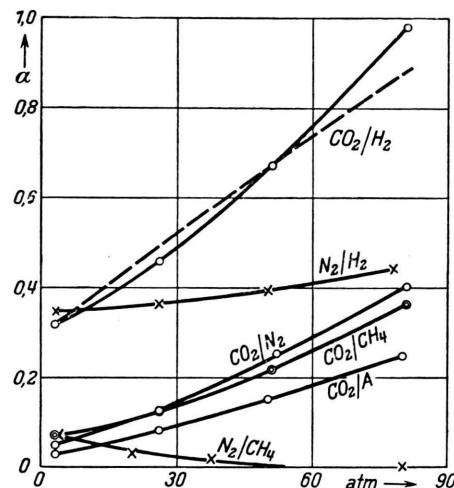


Abb. 2. Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α einiger Gaspaare. Für CO_2/H_2 ist der nach Gl. (19) und (20) zu erwartende Verlauf gestrichelt eingezeichnet.

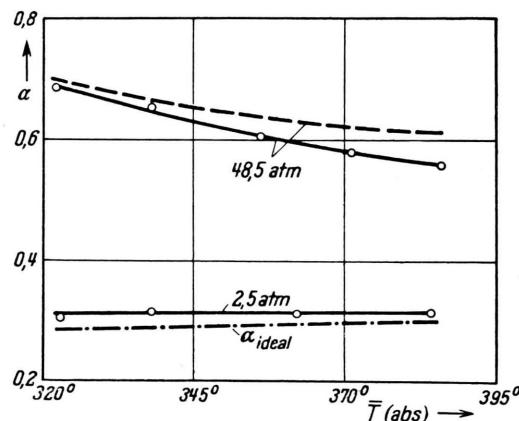


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α von CO_2/H_2 bei verschiedenen Drucken. $\bar{\gamma}_{\text{CO}_2} = 0,48$. Experimentelle Kurve ausgezogen. Gestrichelt: Der Verlauf bei 48,5 atm nach Gl. (19) und (20). Strichpunktiert: Der Verlauf von α_{ideal} , berechnet mit (19) und (20) aus dem bei 2,5 atm gemessenen Verlauf von α .

$$\bar{T} = \frac{1}{2} (T' + T).$$

den Faktor 5 zu. Bei N_2/H_2 beträgt die Zunahme dagegen nur etwa 30%, während bei N_2/CH_4 sogar eine negative Druckabhängigkeit zu verzeichnen ist.

In einer zweiten Versuchsreihe wurde die Temperaturabhängigkeit der thermischen Entmischung von CO_2/H_2 bei 2,5 und 48,5 atm bestimmt. Das Ergebnis ist in der Abb. 3 wiedergegeben. Während sich α bei 2,5 atm als praktisch unabhängig von der Temperatur erweist, nimmt der Thermodiffusionsfaktor bei 48,5 atm stark mit steigender mittlerer Temperatur ab.

Schließlich wurde noch die Konzentrationsabhängigkeit der thermischen Entmischung von CO_2/H_2 bei verschiedenen Drücken untersucht. Abb. 4 zeigt, daß der Thermodiffusionsfaktor bei 2 atm mit zunehmender Wasserstoffkonzentration stark ansteigt (in Übereinstimmung mit der Enskog-Chapmanschen Theorie). Bei 47 atm beobachtet man dagegen für die Konzentrationsabhängigkeit das *umgekehrte* Vorzeichen.

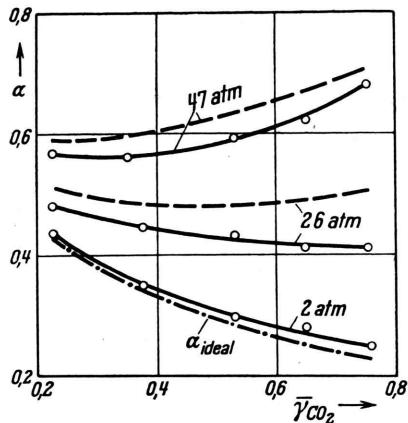


Abb. 4. Konzentrationsabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α bei verschiedenen Drücken. Mittlere Temperatur $\bar{T} = 90^\circ \text{C}$. Experimentelle Kurve ausgezogen. Gestrichelt: Der Verlauf bei 47 und 26 atm nach Gl. (19) und (20). Strichpunktiert: Der Verlauf von α_{ideal} , berechnet mit (19) und (20) aus dem bei 2,0 atm gemessenen Verlauf von α .

Abgrenzung der Thermodiffusion quasi-idealer Gase

Die Enskog-Chapmansche Thermodiffusion der „quasi-idealen“ Gase ergibt sich als gaskinetischer Effekt zweiter Ordnung, wenn man bei der Aufstellung der Diffusionsgleichung eines im Temperaturgefälle befindlichen Gasgemisches die Störung der Geschwindigkeitsverteilung der Moleküle durch das Temperatur- und Konzentrationsgefälle berücksichtigt. Mathematisch geht man in der Weise vor, daß die Entwicklungsfunktionen eines linearen Störansatzes aus der Boltzmannschen Fundamentalgleichung bestimmt werden. In der Fundamentalgleichung wird die Bewegung der Moleküle bekanntlich in eine freie Phase und eine Stoßphase unterteilt¹⁶. Die Moleküle werden damit als „quasi-ideal“ angesehen, indem ihr Wechselwirkungspotential nur die Anisotropie der Richtungs- bzw. Geschwindigkeitsverteilung beim Stoß bestimmen soll¹⁶. Dies gilt auch für den Fall, daß neben abstoßenden Kräften anziehende (etwa von der Waals-Kräfte) berücksichtigt werden, z. B.

durch einen Kraftansatz der Form¹⁷

$$F = K/r^9 - K'/r^5 \quad (2)$$

(r = Molekelpfad, K und K' = Konstanten).

Die Massenabhängigkeit der Geschwindigkeitsanisotropie bedingt einen bevorzugten Transport einer Komponente in Richtung des Temperaturgefäßes, der mit einem bevorzugten Impulstransport in dieser Richtung verknüpft ist. Wegen der aus mechanischen Gründen zu fordernden Gleichheit des *Gesamtdruckes* in allen Teilen des verschiedenen temperierten Gefäßes transportiert die andere Komponente bevorzugt Impuls in der entgegengesetzten Richtung.

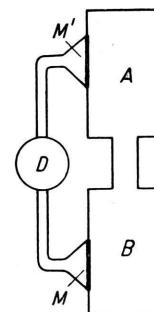


Abb. 5. Grundprinzip der Anordnung zur Nachprüfung der Gültigkeit von Gl. (4) für ein im Temperaturgefälle befindliches ideales Gasgemisch.

Im stationären Zustand liegt eine bestimmte Entmischung der Gase vor, die dadurch gekennzeichnet ist, daß der von der Komponente i zum Druck auf die Wand gelieferte Beitrag p_i in den verschiedenen temperierten Teilen des Gefäßes *verschieden* und mit dem Gesamtdruck p_0 durch den Molenbruch γ verknüpft ist. Für zwei Raumpunkte mit den Temperaturen T und T' gilt also

$$p_i = \gamma_i p_0, \quad (3a)$$

$$p_i' = \gamma_i' p_0, \quad (3b)$$

d. h. für die Entmischung im Sinne von Gl. (1)

$$\Delta\gamma = \gamma_i' - \gamma_i = \frac{p_i' - p_i}{p_0}. \quad (4)$$

Wegen der Bedeutung von Gl. (4) für die Abgrenzung des Realitätseinflusses soll ihre Gültigkeit für ein als ideal anzusehendes, im Temperaturgefälle be-

¹⁶ Die Bezeichnung „ideal“ gilt im folgenden immer im Sinne von „quasi-ideal“.

¹⁷ R. C. Jones, Physic. Rev. **59**, 1019 [1941].

findliches Gasgemisch noch experimentell geprüft werden.

Das Grundprinzip der dazu verwendeten Anordnung ist in Abb. 5 dargestellt. Das Teilgefäß A einer Thermodiffusionsapparatur, das die höhere absolute Temperatur T' besitzen möge, ist über die semipermeable Membranen M' , das Differentialmanometer D und die semipermeable Membranen M mit dem Teilgefäß B der Temperatur T verbunden. A und B sind mit einem binären Gasgemisch gefüllt, von dem

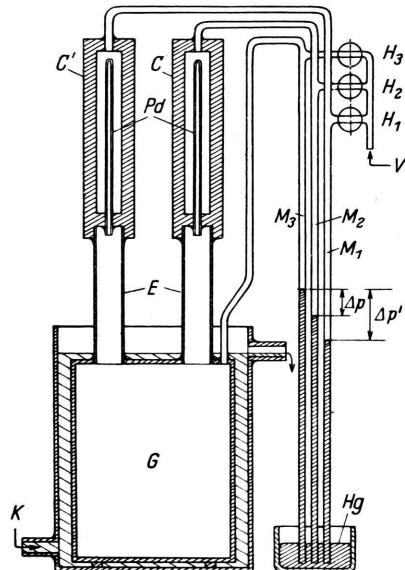


Abb. 6. Ausführung der in Abb. 5 im Prinzip dargestellten Anordnung. M_3 zeigt die Stellung des Quecksilbers vor, M_2 und M_1 nach dem Einfüllen des Argons (V = Vakuumanschluß; K = Kühlwasser).

nur eine Komponente die Membranen passieren kann. Der Temperaturgradient innerhalb der Membranen möge gleich Null sein, so daß keine Störungen durch Thermoosmose¹⁸ auftreten können.

Nach Gl. (4) und Gl. (1) hat man bei einem idealen Gasgemisch einen Ausschlag Δp an D zu erwarten:

$$\Delta p = p_0 \bar{\gamma} (1 - \bar{\gamma}) \alpha_{\text{ideal}} \ln T' / T. \quad (5)$$

Bei der Durchführung des Versuches¹⁹ wurde ein Gasgemisch aus 43% Wasserstoff und 57% Argon unter einem Gesamtdruck von 576 Torr verwendet. Als semipermeable

¹⁸ Vgl. z. B. K. Wirtz, Z. Naturforschg. 3a, 380 [1948].

¹⁹ Ein ähnlicher Versuch, allerdings mit anderer Zielsetzung, ist von Zen-ichi Shibata u. Hiroshi Kitagawa (J. Fac. Sci., Hokkaido Imp. Univ., Ser. III, Chem. Vol. II, 223) mit einem H_2/H_2O -Gemisch ausgeführt worden.

Vers.-Nr.	T' [$^{\circ}$ abs]	T [$^{\circ}$ abs]	$\Delta p'$ [Torr]	Δp [Torr]	$\Delta p' - \Delta p$ [Torr]
1	722	637	41,5	35,0	6,5
2	687	582	37,0	28,5	8,5
3	659	468	36,5	19,6	16,9
4	617	521	33,0	24,5	8,5

Tab. 2. Ergebnis der Versuche, die mit der in Abb. 6 dargestellten Apparatur ausgeführt wurden. Gesamtdruck in G: 576 Torr. Molenbruch des Wasserstoffs in G: 0,43; Temperatur in G: $T_0 = 290^{\circ}$ abs.

Membranen dienten geheizte Palladiumrohre. Der Aufbau der Apparatur geht aus Abb. 6 hervor: Die Palladiumrohre Pd sind in von außen elektrisch geheizten Kupferzylindern C und C' untergebracht, deren Temperatur mit Thermoelementen bestimmt werden kann. Der Innenraum von Pd steht über dünnwandige Eisenrohre E mit einem durch Wasser gekühlten Gasvorrat G in Verbindung (Kühlwassertemperatur $T_0 = 290^{\circ}$ abs). An den Innenraum von C und C' und an den Gasvorrat G sind Manometer M_{1-3} angeschlossen. Die einzelnen Räume können über die Hähne H_{1-3} evakuiert bzw. mit Gas gefüllt werden.

C und C' werden auf die Temperaturen T und T' eingestellt, die beide genügend hoch liegen, um das Palladium durchlässig für Wasserstoff zu machen. Nach vollständigem Leerpumpen aller Räume bei geöffneten Hähnen H_{1-3} werden H_1 und H_2 geschlossen. Danach wird über H_3 in G zunächst reiner Wasserstoff eingelassen (etwa 300 Torr). Wegen der Durchlässigkeit der Palladiumrohre für Wasserstoff muß sich nach einiger Zeit in C und C' der gleiche Druck wie in G einstellen, obwohl C und C' verschiedene Temperaturen besitzen. Der endgültige Wasserstoffdruck in allen Teilen der Apparatur sei p . Nun wird das Gefäß G bis zum Enddruck p_0 mit Argon aufgefüllt. Sobald sich die Gase genügend vermischt haben, steigt der Druck in C und C' um Δp bzw. $\Delta p'$ gegenüber dem Ausgangsdruck p an.

In Tab. 2 sind die Ergebnisse von 4 Versuchen zusammengestellt, die mit verschiedenen Werten von T und T' durchgeführt wurden²⁰. Aus jedem Versuch läßt sich 3-mal der Thermodiffusionsfaktor gewinnen, entsprechend

$$\alpha = \frac{\Delta p}{p_0 \bar{\gamma} (1 - \bar{\gamma}) \ln T / T_0}, \text{ für } \bar{T} = \frac{1}{2} (T + T_0); \quad (6a)$$

$$\alpha = \frac{\Delta p'}{p_0 \bar{\gamma} (1 - \bar{\gamma}) \ln T' / T_0}, \text{ für } \bar{T} = \frac{1}{2} (T' + T_0); \quad (6b)$$

$$\alpha = \frac{\Delta p' - \Delta p}{p_0 \bar{\gamma} (1 - \bar{\gamma}) \ln T' / T}, \text{ für } \bar{T} = \frac{1}{2} (T' + T). \quad (6c)$$

²⁰ Die geringfügige Änderung des Wasserstoffdruckes in G auf Grund des Durchtretens von H_2 durch die Pd-Rohre nach dem Einfüllen des Argons ist in den $\Delta p'$ - bzw. Δp -Werten der Tab. 2 bereits berücksichtigt.

In Abb. 7 sind alle mit den Gl. (6a—c) berechneten Thermodiffusionsfaktoren in Abhängigkeit von der mittleren absoluten Temperatur \bar{T} aufgetragen. Man erkennt, daß die Meßpunkte ziemlich gut auf einer Geraden liegen, die zu höheren mittleren Temperaturen ansteigt.

Um die Gültigkeit der Gl. (4) für ein im Temperaturgefälle befindliches ideales Gasgemisch nachzuweisen, müssen unsere durch *Druckmessung* gewonnenen α -Werte mit denen verglichen werden, die durch Bestimmung der *Entmischung* im Temperaturfeld erhalten wurden. Aus einer Untersuchung von Ibbs, Grew und Hirst²¹, die bei einer mittleren Tem-

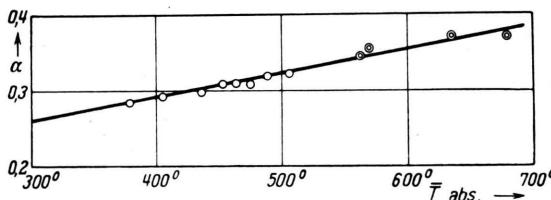


Abb. 7. Thermodiffusionsfaktor α eines aus 43% H_2 und 57% A bestehenden Gemisches unter einem Gesamtdruck von 576 Torr in Abhängigkeit von der mittleren Temperatur \bar{T} , bestimmt mit der in Abb. 6 dargestellten Apparatur unter Verwendung der Gl. (6a) und (6b) (Kreise), sowie der Gl. (6c) (Doppelkreise).

peratur von etwa 260° durchgeführt wurde, entnehmen wir für H_2/A

$$\alpha_{(55,6\% \text{ H}_2)} = 0,288; \quad \alpha_{(47\% \text{ H}_2)} = 0,255.$$

Daraus folgt durch lineare Extrapolation auf die von uns angewendete Wasserstoffkonzentration von 43%

$$\alpha = 0,24.$$

Verlängert man die in Abb. 7 dargestellte Gerade bis $\bar{T} = 260^\circ$, so erhält man zum Vergleich

$$\alpha = 0,24.$$

in ausgezeichneter Übereinstimmung mit dem aus den Versuchen von Ibbs, Grew und Hirst berechneten Wert, womit die Gültigkeit von Gl. (4) für ein ideales Gasgemisch bestätigt sein dürfte.

Der Realitätsanteil der thermischen Entmischung

Wir fragen nun, welche neuen Erscheinungen prinzipiell zu erwarten sind, wenn eine der Komponenten merklich real ist. Wir betrachten dazu das folgende

²¹ T. L. Ibbs, K. E. Grew u. A. Hirst, Proc. phys. Soc. 41, 436 [1929].

hypothetische Gemisch: Die Komponente 1 allein möge das ideale Gasgesetz befolgen, die Komponente 2 allein die vereinfachte von der Waalssche Zustandsgleichung

$$p_2 + a/V_2^2 = R T/V_2. \quad (7)$$

Im Gemisch mögen beide Komponenten nur mit sich selbst zusammenstoßen. Jegliche Wechselwirkung von Molekülen der Sorte 1 mit solchen der Sorte 2 sei ausgeschlossen.

Das beschriebene Gemisch kann keine Enskog-Chapmansche Thermodiffusion zeigen, da dieser Effekt durch den Zusammenstoß *verschiedenartiger* Teilchen hervorgerufen wird. Jede Komponente wird sich vielmehr im Temperaturgefälle so verteilen, daß ihr Beitrag p zum Druck auf die Wand im gesamten Gefäß konstant ist. Das Gemisch wird daher auch keinen Ausschlag des Differentialmanometers D der in Abb. 5 dargestellten Apparatur bewirken. (Wegen der Realität von 2 gilt jetzt nicht mehr die Beziehung 3.) Auf Grund des idealen Gasgesetzes folgt dann für die Komponente 1:²² (N = Zahl der Teilchen in der Volumeneinheit)

$$T N_1 = \dot{T}' N_1', \quad (8)$$

während sich für das Gas 2 nach Gl. (7) ergibt: (N_L = Loschmidt'sche Zahl)

$$T N_2 - \frac{N_2^2 a}{N_L R} = T' N_2' - \frac{N_2'^2 a}{N_L R}. \quad (9)$$

Setzt man z. B. $N_1 = N_2$, so folgt durch Vergleich von (8) und (9): $N_1' \neq N_2'$, also eine thermische Entmischung der Gase, die mit der Enskog-Chapmanschen Thermodiffusion deshalb nichts zu tun haben kann, weil sie nur durch die Wechselwirkung *gleichartiger* Teilchen zustande gekommen ist. Wie man durch Vergleich von (8) und (9) weiter erkennt, verschwindet die Entmischung, wenn $a = 0$ ist bzw. wenn N sehr klein oder T sehr groß wird, d. h. allgemein wenn auch das Gas 2 als ideal angesehen werden kann.

Durch Kombination der Gl. (8) und (9) läßt sich die auf Grund der Realität der Komponente 2 zu erwartende Entmischung berechnen. Bei Einführung des Molenbruches werden die Formeln jedoch so unhand-

²² Die Verwendung der für ein isothermes System aufgestellten Zustandsgleichung zur Berechnung der Dichteverteilung eines in einem Temperaturgefälle befindlichen Gases ist natürlich nur gerechtfertigt, solange die Temperaturänderung auf eine freie Weglänge klein ist gegen die mittlere Temperatur der betrachteten Stelle. Diese Voraussetzung ist aber bei den zu interpretierenden Versuchen stets erfüllt.

lich, daß wir einen etwas anderen Weg einschlagen wollen, der außerdem physikalisch übersichtlicher sein dürfte. Dazu schreiben wir die Gl. (3a) und (3b) in der für das neue Gemisch gültigen Form an. p_0 möge wieder der Gesamtdruck des Gemisches sein, während wir mit p_0 ideal den Druck bezeichnen wollen, den das Gemisch ausüben würde, wenn beide Komponenten ideal wären. Es gilt dann

$$p_0 \text{ ideal} = p_0 + a/V_2^2. \quad (10)$$

Die zu Gl. (3a) analoge Beziehung lautet infolgedessen, da das Gas 1 ideal ist,

$$p_1 = \gamma_1 p_0 \text{ ideal} = \gamma_1 (p_0 + a/V_2^2), \quad (11)$$

während man statt Gl. (3b) zu schreiben hat

$$p_1' = \gamma_1' p_0' \text{ ideal} = \gamma_1' (p_0 + a/V_2'^2). \quad (12)$$

Die Anschlußbedingung zwischen heißem und kaltem Gefäß (s. oben)

$$p_1 = p_1' \quad (13)$$

liefert dann

$$\gamma_1' = \gamma_1 (p_0 + a/V_2^2)/(p_0 + a/V_2'^2), \quad (14)$$

wodurch sich für die gesuchte Entmischung ergibt:

$$\gamma_1' - \gamma_1 = \bar{\gamma}_1 [(p_0 + a/V_2^2)/(p_0 + a/V_2'^2) - 1]. \quad (15)$$

Dabei wurde noch γ_1 auf der rechten Seite durch den mittleren Molenbruch $\bar{\gamma}_1$ ersetzt. Da bei endlicher Temperaturdifferenz sicher $V_2 \neq V_2'$ ist, folgt nach Gl. (15) wieder, daß die Entmischung nur dann verschwindet, wenn $a/V_2^2 = a/V_2'^2 = 0$ ist, wenn also auch die zweite Komponente dem idealen Gasgesetz gehorcht.

Die Molvolumina V_2 und V_2' können im Prinzip mit Gl. (7) berechnet werden, da eine Wechselwirkung zwischen den Gasen 1 und 2 ausgeschlossen wurde. Für den Zweck einer Abschätzung des Effektes genügt es jedoch, V_2 und V_2' über das ideale Gasgesetz einzuführen, wodurch sich die endgültige Formel ergibt:

$$\gamma_1' - \gamma_1 = \bar{\gamma}_1 [(1 + \beta/T^2)/(1 + \beta/T'^2) - 1] \quad (16)$$

mit

$$\beta = \frac{a}{R^2} (1 - \bar{\gamma}_1)^2 p_0. \quad (17)$$

Bei $T' > T$ ist $\gamma_1' - \gamma_1$ positiv. Die ideale Komponente reichert sich also im Gebiet höherer Temperatur an, wobei die Größe der Entmischung etwa linear mit dem Gesamtdruck zunimmt.

Gl. (16) wurde unter der Voraussetzung abgeleitet, daß die eine Komponente völlig ideal sei, und daß

keine Wechselwirkungen zwischen den beiden Gaspartnern auftreten. Wir erweitern jetzt unsere Betrachtung durch Berücksichtigung der Zusammenstöße ungleicher Teilchen, nehmen jedoch die eine Komponente weiterhin als ideal an.

Der zusätzliche Effekt kann wegen der Idealität des einen Partners nur in der Enskog-Chapmanschen Thermodiffusion bestehen. Da die eine Entmischung erscheinung durch die Wechselwirkung gleichartiger, die andere durch die ungleichartiger Moleküle zustandekommt, können beide als in erster Näherung von einander unabhängig angesehen werden. Die zugeordneten Entmischungen $\Delta\gamma$ werden sich also bei $\Delta\gamma \ll 1$ nahezu additiv verhalten:

$$\Delta\gamma \approx \Delta\gamma_{\text{ideal}} + \Delta\gamma_{\text{real}}. \quad (18)$$

Der erste Term auf der rechten Seite ergibt sich auf Grund von Gl. (1) mit $\alpha = \alpha_{\text{ideal}}$. Für den zweiten stellen wir eine zu (1) analoge Beziehung auf mit $\alpha = \alpha_{\text{real}}$. Sie liefert durch Vergleich mit (16)

$$\alpha_{\text{real}} = \frac{1}{(1 - \bar{\gamma}_1) \ln T'/T} [(1 + \beta/T^2)/(1 + \beta/T'^2) - 1]. \quad (19)$$

Beschreibt man schließlich auch die Gesamtentmischung durch Gl. (1), so folgt auf Grund von (18):

$$\alpha \approx \alpha_{\text{ideal}} + \alpha_{\text{real}}. \quad (20)$$

Daß α_{real} und α_{ideal} nebeneinander eine in erster Näherung selbständige physikalische Bedeutung besitzen, geht einmal aus dem Hinweis hervor, daß die eine Größe wesentlich durch die Wechselwirkung gleichartiger, die andere durch die Wechselwirkung verschiedenartiger Molekülen bestimmt ist. Zum anderen aus der Tatsache, daß sich ihre Zahlenwerte im Prinzip mit der in Abb. 5 skizzierten Apparatur einzeln bestimmen lassen. Füllt man nämlich das Thermodiffusionsgefäß mit dem zuletzt diskutierten Gemisch aus einer realen und einer idealen Komponente, von denen nur eine die Membranen passieren kann, so wird durch Beobachtung der Druckdifferenz an D nach Gl. (5) α_{ideal} zu gewinnen sein, während sich durch Messung der Entmischung zwischen A und B der Wert von α und damit nach Gl. (20) auch der von α_{real} ergibt²³.

²³ Um die Trennung von α_{real} und α_{ideal} experimentell durchzuführen, wird man die Pd-Rohre zweckmäßig durch Membranen ersetzen, die schon bei Zimmertemperatur semipermeabel sind (etwa Kautschuk für NH₃/He-Gemische), da der Realitätseffekt mit steigender Temperatur schnell kleiner wird [vgl. Abb. 3 bzw. Gl. (16)].

Vergleich zwischen Theorie und Experiment

Von den im ersten Teil der Arbeit experimentell untersuchten Gaspaaren entspricht das System H_2/CO_2 am besten den der Rechnung zugrundegelegten Voraussetzungen, da Wasserstoff auch bei relativ hohen Drucken noch als hinreichend ideal angesehen werden kann. Wir werden daher das Ergebnis von Theorie und Experiment an diesem Gaspaar vergleichen. Nach der Enskog-Chapmanschen Theorie nehmen wir α_{ideal} als im wesentlichen druckunabhängig an und gewinnen seinen Wert durch Extrapolation der in Abb. 2 dargestellten experimentellen Kurve auf den Druck 0. Mit der van der Waals-Konstante²⁴ des CO_2 , $a = 6,3 \text{ atm } l^2 \text{ mol}^{-2}$ ergibt sich dann nach (19) und (20) für die Druckabhängigkeit von α der in Abb. 2 gestrichelt eingezeichnete Verlauf. Die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment kann im Hinblick auf die in der Theorie enthaltenen Vereinfachungen als durchaus befriedigend angesehen werden. Auch die negative Temperaturabhängigkeit von α bei hohen Drucken und die besondere Form der Konzentrationsabhängigkeit werden durch die Gln. (19) und (20) qualitativ richtig wiedergegeben, wie aus den gestrichelten Kurven der Abb. 3 und 4 hervorgeht.

Für andere Gaspaare lassen sich nach Gln. (19) und (20) einige qualitative Voraussagen machen: So kann man erwarten, daß die Druckabhängigkeit von α klein sein wird, wenn *beide* Komponenten weitgehend ideal sind, wie dies z. B. bei H_2/N_2 der Fall ist. Aus Abb. 2 geht hervor, daß dieses Gaspaar tatsächlich nur eine sehr schwache Druckabhängigkeit zeigt. Für das Vorzeichen der Druckabhängigkeit läßt sich weiter die Regel aufstellen, daß bei normalem Vorzeichen von α_{ideal} (die schwere Komponente reichert sich an der kalten Wand an) positive Druckabhängigkeit dann zu erwarten ist, wenn die schwerere Komponente die größere Attraktionskonstante besitzt. Dies ist bei allen in der Abb. 2 verzeichneten Gaspaaren der Fall, außer beim N_2/CH_4 , das auch tatsächlich eine negative Druckabhängigkeit aufweist, die bei höheren Drucken wahrscheinlich zu einem Vorzeichenwechsel von α führt.

Ein solcher Vorzeichenwechsel auf Grund des Einflusses der Realität kann einwandfrei schon bei niedrigen Drucken am System N_2/NH_3 nachgewiesen werden.

²⁴ Es wurde die aus pv -Messungen abgeleitete van der Waals-Konstante verwendet. Vgl. A. Eucken, Lehrbuch der Chemischen Physik II₁, 2. Auflage, S. 228, Leipzig 1943.

den, bei dem ebenfalls die leichtere Komponente das größere van der Waalssche a besitzt. Da dieses Gaspaar jedoch nur eine sehr kleine thermische Entmischung zeigt, läßt sich α mit der in Abb. 1 dargestellten Apparatur nur schwierig bestimmen. Das Gemisch wurde daher mit einem Clusius-Dickelschen Trennrohr untersucht. Bei einer mittleren Temperatur von $50^\circ C$ und äquimolarer Zusammensetzung ergibt sich unterhalb von 1,8 atm eine Anreicherung des NH_3 am oberen, oberhalb dieses Druckes eine Anreicherung am unteren Rohrende. Daraus folgt unabhängig von den Vervielfachungseigenschaften des Trennrohres, daß der Thermodiffusionsfaktor des Gemisches bei $\approx 1,8$ atm sein Vorzeichen wechselt.

Aus dem letzten Beispiel ist zu ersehen, daß der Realitätseinfluß für Gase mit kleinem α_{ideal} schon bei relativ niedrigen Drucken von wesentlicher Bedeutung sein kann. Es scheint, daß auch der von Grew²⁵ mit dem Trennrohr beobachtete Vorzeichenwechsel der Thermodiffusion von Ne/NH_3 bei ≈ 1 atm Gesamtdruck und 25% NH_3 Gehalt mehr durch den Realitätseffekt bestimmt ist als durch den Unterschied im Durchmesser der Moleküle, den Grew allein für die Erklärung des Phänomens heranzieht.

Abschließend kann festgestellt werden, daß die wesentlichen Züge der experimentellen Ergebnisse bereits durch die hier entwickelte, stark vereinfachte Theorie des Realitätseffektes richtig wiedergegeben werden. Eine vollständige theoretische Beschreibung wird natürlich nur mit einer Zustandsgleichung gelingen, die alle Möglichkeiten der Wechselwirkung sowie den Einfluß des Eigenvolumens der Moleküle berücksichtigt.

Anhang:

Der Diffusions-Thermoeffekt bei realen Gasen

Wir haben schon früher darauf hingewiesen¹¹, daß es zu dem hier beschriebenen, auf der Realität der Gase beruhenden Entmischungsanteil einen Umkehreffekt geben muß, der darin besteht, daß sich beim Ineinanderdiffundieren verschieden stark realer Gase im Gas vorübergehend ein Temperaturgefälle aufbaut. Kinetisch kann man diesen Effekt leicht einsehen am Beispiel des oben diskutierten Gemisches aus der idealen Komponente 1 und der realen Komponente 2, in dem jegliche Wechselwirkung zwischen 1 und 2 ausgeschlossen ist. Bei einem Diffusionsprozeß wird sich der mittlere Abstand der realen Moleküle 2 in der an 2 ärmeren Gefäßhälfte ver-

²⁵ K. E. Grew, Nature [London] 150, 320 [1942].

mindern, in der an 2 reicherem dagegen vergrößern. In der ersten wird dabei wegen des Überganges von potentieller in kinetische Energie vorübergehend eine Erwärmung, in der zweiten dagegen eine Abkühlung zu verzeichnen sein. Bei einem wirklichen Gasgemisch tritt infolge des Zusammenstoßes ungleichartiger Teilchen zusätzlich der Umkehreffekt der Enskog-Champanschen Thermodiffusion auf²⁶.

In der Zwischenzeit ist eine Arbeit von L. Waldmann erschienen²⁷, die sich mit der Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeerscheinungen bei der Diffusion beschäftigt. Darin wird theoretisch von den Realitätseffekten jedoch nur derjenige Term berücksichtigt, der zu einer Änderung der mittleren

²⁶ Den letzteren pflegt man gewöhnlich allein als Diffusionsthermoeffekt zu bezeichnen. Er wurde erstmals von K. Clusius u. L. Waldmann beobachtet (Naturwiss. 30, 711 [1942]). Vgl. auch L. Waldmann, Z. Naturforschg. 1, 59 [1946].

²⁷ L. Waldmann, Z. Naturforschg. 4a, 105 [1949].

²⁸ Auf diesen Tatbestand machte auch R. Hase aufmerksam (Z. Physik 127, S. 5, Anm. 2 [1950]).

Temperatur des *Gesamtsystems* führt. Waldmann muß daher in seinem Strömungsapparat eine für beide Meßzellen in erster Näherung gleichmäßige Änderung der Temperatur mit dem Druck erwarten. Tatsächlich wird jedoch ein Aufspreizen der Temperatur-Druck-Kurven beobachtet, für die eine Erklärung deshalb nicht gegeben werden kann, weil der Thermo-diffusionsfaktor für den Untersuchungsbereich als druckunabhängig angenommen wird. Aus unseren Messungen und theoretischen Überlegungen geht jedoch hervor, daß diese Annahme für Gaspaare mit kleinem α_{ideal} und großem Unterschied der van der Waals-Konstanten auch bei Drucken unter einer Atmosphäre nicht berechtigt ist, vor allem, wenn bei tieferen Temperaturen gemessen wird²⁸. Das Aufspreizen der Kurven dürfte also im wesentlichen auf dem oben postulierten Umkehreffekt des Realanteils der thermischen Entmischung beruhen.

Hrn. Prof. Dr. W. Walcher danke ich für sein Interesse an dieser Arbeit und für mehrere aufschlußreiche Diskussionen.

NOTIZEN

Erhebungswinkelschwankungen bei der Kurzwellenausbreitung

Von Walter Bude*

(Z. Naturforschg. 5a, 465 [1950]; eingeg. am 12. August 1950)

Zum Zwecke der Bestimmung der Grenzen der Richtungsmessung mit Raumwellen wurden Untersuchungen über die Großkreisausbrechungen von Kurzwellen durchgeführt¹. Die verwendete Anlage gestattete die gleichzeitige Bestimmung des Ausstrahlungserhebungswinkels. Aus Messungen des Erhebungswinkels lassen sich weitgehende Rückschlüsse auf den Ausbreitungsmechanismus ziehen².

Infolge der Unruhe in der Ionosphäre wird man ein Schwanken des Erhebungswinkels um einen bestimmten Mittelwert erwarten. Bei der Übertragung von München nach Koelby (Dänemark) wurden für eine Frequenz von 9830 kHz kurzzeitige Schwankungen des Ausstrahlungserhebungswinkels festgestellt. Die Dauer dieser Schwankungen war durchschnittlich einige Minuten, ihre Größe betrug bis zu $\pm 4^\circ$. Außerdem wurde an verschiedenen

¹ W. Crone, Möglichkeiten und Grenzen der Richtungsmessung mit Raumwellen, Bericht des Ferdinand-Braun-Institutes Landsberg a. Lech [1944]; W. Bude, Diss. T. H. München 1947, Z. Naturforschg. 5a, 291 [1950].

² W. Crone, K. Krüger, G. Goubeau u. J. Zenneck, Hochfrequenztechnik u. Elektroakustik 48, 1 [1936]; L. Hämberger u. K. Rawer, Z. Naturforschg. 2a, 521 [1947].

* Aachen, Karl-Marx-Allee 154.

Tagen eine stetige Veränderung des Erhebungswinkels im Verlauf mehrerer Stunden beobachtet, und zwar an manchen Tagen zu größeren Werten hin, an anderen Tagen zu kleineren Werten. Auch sprunghafte Änderungen des Ausstrahlungserhebungswinkels wurden gemessen und lassen auf gelegentliche plötzliche Änderungen des Übertragungsweges schließen. Die Messungen wurden nur am Tage durchgeführt.

Reversible Veränderungen in der Randschicht von Selengleichrichtern

Von A. Hoffmann, F. Rose, E. Waldkötter

Dienststelle Pretzfeld der Siemens-Schuckert-Werke

und von E. Nitsche

Gerätewerk der Siemens-Schuckert-Werke Berlin

(Z. Naturforschg. 5a, 465—467 [1950]; eingeg. am 3. August 1950)

Bei den Untersuchungen von Selengleichrichtern sind zwei verschiedene Erscheinungen aufgefallen, die sich wahrscheinlich auf ein und dieselbe Ursache zurückführen lassen.

Es handelt sich einmal um eine Erhöhung des Durchlaßwiderstandes, die sich an manchen Objekten mehr oder weniger stark bemerkbar macht, wenn man von einer allein in Durchlaßrichtung wirksamen Belastung zu der betriebsmäßigen Belastung übergeht, in der der Gleichrichter während eines Teils der Periode in Sperrichtung beansprucht wird. Der „Durchlaßwiderstand bei reiner Flußbelastung“ ist kleiner als der „Durchlaßwiderstand