

Thermodiffusion in D₂-HT und anderen Wasserstoffgemischen

Von J. SCHIRDEWAHN *, A. KLEMM und L. WALDMANN

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 133—144 [1961]; eingegangen am 3. Oktober 1960)

Mit einem CLUSIUS-DICKELSEN Trennrohr, in dem zur Vermeidung von Austausch das Versuchsgas bei höchstens 230 °C nur mit Glas, Quecksilber und Hahnfett Kontakt hatte, wurden die Thermodiffusionsfaktoren α von HT und DT in D₂ und von HT in H₂ gemessen. Die Zahlenwerte wurden auf den bekannten Thermodiffusionsfaktor $\alpha(D_2, H_2) = 0,15$ bezogen.

Es wurde eine starke Anreicherung von HT in D₂ an der heißen Seite, $\alpha(D_2, HT) = 0,028$, und eine gegenüber D₂ kleinere Anreicherung von HT in H₂ an der kalten Seite, $\alpha(HT, H_2) = 0,11$, beobachtet. Dies ist wegen der gleichen Massen von HT und D₂ bemerkenswert. Außerdem wurde $\alpha(DT, D_2) = 0,042$ gemessen.

Die Thermodiffusionsfaktoren in binären Gemischen von isotopen Wasserstoffmolekülen lassen sich einheitlich darstellen, wenn man α_{12} in zwei Anteile zerlegt, einen Translationsanteil und einen Rotationsanteil entsprechend der Formel

$$\alpha_{12} = 0,25 \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + 0,20 \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} \quad (m \text{ Masse, } \Theta \text{ Trägheitsmoment eines Moleküls}).$$

In der bisherigen Theorie der Thermodiffusion von Gasen werden die Moleküle als Massenpunkte beschrieben, die über Zentralkräfte miteinander in Wechselwirkung treten. Fast alle Beobachtungen, auch die an mehratomigen Molekülen, hat man mit dieser Theorie deuten können. Bei normalen Temperaturen, also im Bereich klassisch beschreibbarer Effekte, sind bisher nur drei Beobachtungen bekannt geworden, die sich nicht so erklären lassen, nämlich die Verschiedenheit der Thermodiffusion in den Systemen ¹²C¹⁶O₂ — ¹²C¹⁶O¹⁷O und ¹²C¹⁶O₂ — ¹³C¹⁶O₂ (BECKER und DÖRNENBURG¹ 1950 und BECKER und BEYRICH² 1952) und in den Systemen ¹²C¹⁶O — ¹⁴C¹⁶O und ¹²C¹⁶O — ¹²C¹⁸O (DE VRIES, HARING und SLOTS³ 1956) und schließlich die Abnahme der Thermodiffusion in den vier Systemen ⁴⁰Ar — H³⁵Cl, D³⁵Cl, H³⁷Cl und D³⁷Cl in der Reihenfolge der Massenzahlen 36, 38, 37 und 39 (CLUSIUS und FLUBACHER⁴ 1958). Nach der Zentralkraft-Theorie sollten die Thermodiffusionsfaktoren sowohl der ersten beiden Systeme (CO₂-Moleküle der Massen 44 und 45) als auch der zweiten beiden Systeme (CO-Moleküle der Massen 28 und 30) gleich sein, und die ⁴⁰Ar-Chlorwasserstoffgemische sollten sich in der Reihenfolge aufsteigender Massenzahlen anordnen.

Die beobachteten Anomalien röhren offenbar von

der verschiedenen Verteilung der Massen in den beteiligten Molekülen her und zeigen die Unzulänglichkeit des Zentralkraftansatzes. CLUSIUS und FLUBACHER und gleichzeitig WALDMANN⁵ erkannten, daß es sich bei diesen Anomalien nicht um verhältnismäßig unwichtige Nebenerscheinungen, sondern im Gegenteil um einen Effekt erster Ordnung handeln muß.

In der vorliegenden Arbeit wurden nun isotope Wasserstoffmoleküle auf ihr Thermodiffusionsverhalten bei normalen Temperaturen (20 — 230 °C) und normalen Drucken (maximal 1 Atmosphäre) untersucht. Isotope Wasserstoffmoleküle bei normalen Temperaturen eignen sich wegen ihres großen Unterschiedes im Trägheitsmoment besonders gut für eine systematische Untersuchung der klassisch zu beschreibenden Abhängigkeit der Thermodiffusion von der Massenverteilung. Nach der bisherigen Theorie ist bei ihnen lediglich eine Abhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors α von der relativen Massendifferenz und in zweiter Linie bei großem relativen Massenunterschied vom Mischungsverhältnis (vgl. CHAPMAN⁶) zu erwarten. Die Temperaturabhängigkeit ist unbedeutend⁷; vom Druck hängt α in unserem Gebiet überhaupt nicht ab. Die geometrischen Moleküldurchmesser sind praktisch gleich.

⁴ K. CLUSIUS u. P. FLUBACHER, Helv. Chim. Acta **41**, 2323 [1958].

⁵ L. WALDMANN, Transporterscheinungen in Gasen von mittlerem Druck; in S. FLÜGGE, Handbuch der Physik, Bd. **12**, S. 444 ff., Springer-Verlag, Berlin 1958.

⁶ S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc., Lond. A **177**, 38 [1940].

⁷ K. E. GREW, F. A. JOHNSON u. W. E. J. NEAL, Proc. Roy. Soc., Lond. A **224**, 513 [1954].



Besonders interessant ist das isobare System $D_2 - HT$, in dem es nach der bisherigen Theorie keine Thermodiffusion geben dürfte; die Messungen ergeben jedoch einen sehr kräftigen Effekt. Daneben wurden noch die Systeme $HT - H_2$ und $DT - D_2$ untersucht.

Die Meßergebnisse an diesen Systemen zusammen mit älteren Meßergebnissen an $D_2 - H_2$ und $HD - H_2$ können ebenso wie die zitierten Messungen an CO_2 und CO recht gut erklärt werden, wenn man nach WALDMANN⁵ den Thermodiffusionsfaktor α als lineare Funktion der relativen Massendifferenz und zusätzlich der relativen Trägheitsmomentsdifferenz ansetzt. Der Zusatzterm, der die Abhängigkeit vom Trägheitsmoment beschreibt, hat dieselbe Größenordnung wie das bisher bekannte Glied, das die Abhängigkeit von der Massendifferenz beschreibt. Allerdings lassen sich in vielen Fällen beide Summanden wieder zu einem einzigen Glied zusammenfassen, das die relative Massendifferenz allein enthält; deshalb blieb auch die Abhängigkeit der Thermodiffusion von der Massenverteilung so lange unbeachtet.

Der experimentelle Aufbau

1. Prinzipielles

Um den Elementareffekt zu verstärken, wurde zur Messung ein CLUSIUS-DICKELSches Trennrohr gewählt. Seine Betriebsbedingungen sind durch die Art des Experimentes weitgehend festgelegt.

Zunächst dürfen die Temperaturen nicht zu niedrig sein, um möglichst Quanteneffekte auszuschließen. Da sich bei Zimmertemperatur die spezifischen Wärmeln von $o\text{-}H_2$ und $p\text{-}H_2$ und erst recht von $o\text{-}D_2$ und $p\text{-}D_2$ kaum noch unterscheiden **, wurde zur Kühlung der kalten Trennwand normales Leitungswasser ($12 - 13^\circ C$) gewählt.

Weiterhin ist es nicht möglich, die Temperatur der heißen Wand sehr hoch zu wählen, da dann HT in viel D_2 sofort zu DT austauscht.

Nach Vorversuchen mit einigen Metallen (Pt, Ni, Cu, Al, Ag, Hg) erwies sich der chemische Austausch als genügend langsam, wenn der Gasraum allein mit Glas, Quecksilber und Siliconfett (Wacker-Chemie,

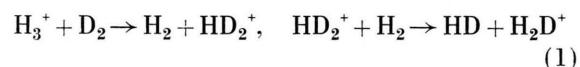
** A. EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik II, 1; 3. Auflage, Akad. Verlagsges., Leipzig 1948, S. 253.

⁸ E. W. BECKER, W. HENKES u. U. SEIFERT, Z. phys. Chem. **5**, 90 [1955].

München) aufgebaut wurde und die Temperatur der heißen Wand unter $250^\circ C$ blieb.

Es ist interessant, daß auch Silber bei diesen Temperaturen nicht ganz inaktiv war; BECKER, HENKES und SEIFERT⁸ fanden früher an einem Silberdraht bei tieferen Temperaturen (maximal $330^\circ K$) keinen Austausch.

Bei tritiumhaltigem Wasserstoffgas kommt außerdem noch der Strahlungsaustausch hinzu. Dieser läßt sich jedoch klein halten, wenn Tritium nur in Spuren zugesetzt wird. Nach THOMPSON und SCHAEFFER⁹ wird nämlich der von ionisierender Strahlung erzeugte chemische Austausch im wesentlichen von Ketten aus Reaktionen der Art



getragen. Die Autoren errechneten aus ihren Messungen eine Kettenlänge von maximal $2 \cdot 10^4$ Reaktionen. Die Rekombination findet entweder an der Wand statt (unter den Bedingungen von THOMPSON und SCHAEFFER ergäbe das eine Kettenlänge von 10^7 Reaktionen) oder an Unreinheiten des Gases. Die Rekombination an Unreinheiten überwiegt bei weitem.

Die mittlere Energie der $T\text{-}\beta$ -Strahlung ist $5,69$ keV¹⁰, die mittlere Energie für die Bildung eines Ionenpaares 37 eV¹¹. Unter der Annahme, daß das Versuchsgas nicht reiner ist als das reinste, das THOMPSON und SCHAEFFER verwendeten, ist die maximale Kettenlänge ebenfalls $2 \cdot 10^4$ Reaktionen. Bei 10^4 Zerfällen pro Minute und cm^3 ist dann die Austauschwahrscheinlichkeit pro Minute

$$w_\beta = \frac{2}{3} \frac{5690 \cdot 10^4 \cdot 2 \cdot 10^4}{37 \cdot 2,69 \cdot 10^{19}} = 0,8 \cdot 10^{-9} \quad (2)$$

($2,69 \cdot 10^{19}$ ist die AVOGADROSche Zahl der Moleküle im cm^3 NTP).

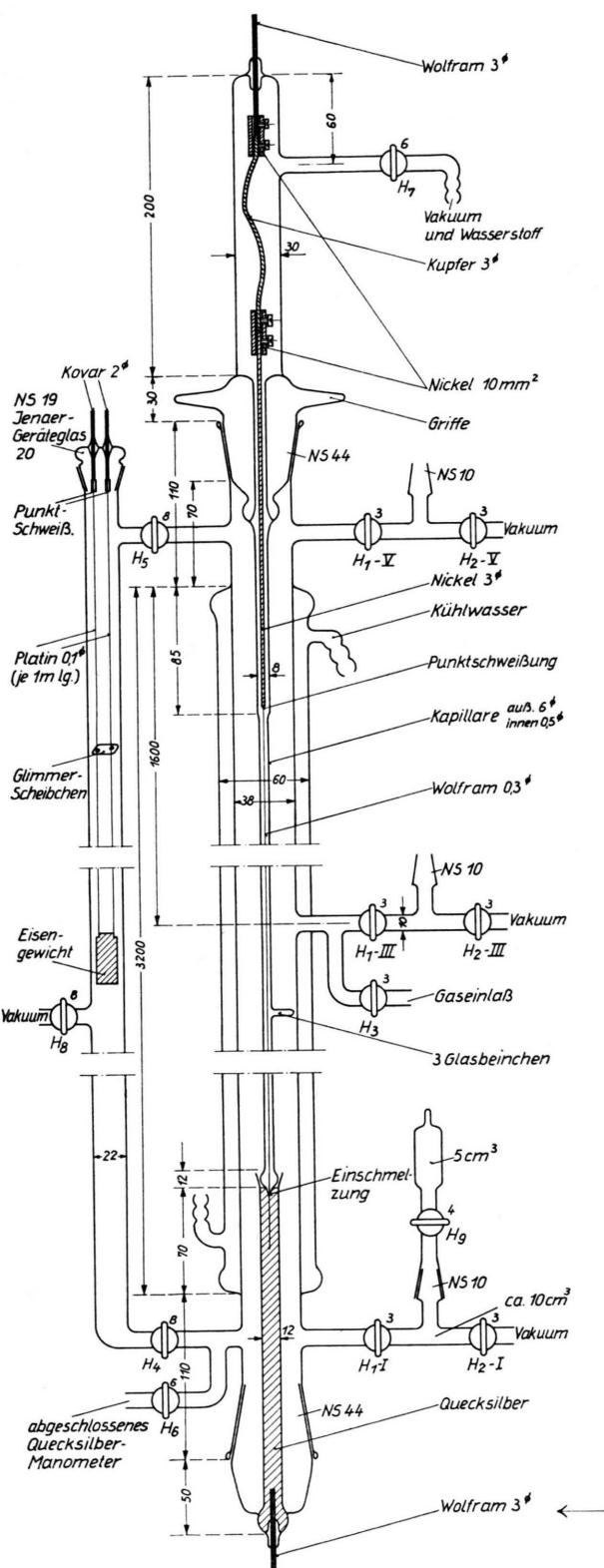
Nach einem Tag sind also erst ca. $10^{-4}\%$ des HT durch Strahlung ausgetauscht. Es ist bemerkenswert, daß wegen der Reaktionsketten im tritiumarmen Gas die Austauschwahrscheinlichkeit der Tritiumkonzentration proportional ist.

Schließlich soll im Trennrohr wegen der Empfindlichkeit der Glasapparatur der Druck eine Atmosphäre nicht übersteigen; dadurch wird auch eine

⁹ S. O. THOMPSON u. O. A. SCHAEFFER, J. Amer. Chem. Soc. **80**, 553 [1958].

¹⁰ G. H. JENKS, J. A. GHORMLEY u. F. H. SWEETON, Phys. Rev. **75**, 701 [1949].

¹¹ K. E. WILZBACH, A. R. VAN DYKEN u. L. KAPLAN, Anal. Chem. **26**, 880 [1954].



Druckabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors vermieden.

Das Trennrohr wurde so konstruiert, daß bei überwiegender H_2 -Füllung der Druck maximaler Anreicherung $p_{\max}(D_2, H_2)$ bei den oben skizzierten Temperaturbedingungen ($T_{\text{kalt}} \approx 20^\circ\text{C}$, $T_{\text{heiß}} \approx 250^\circ\text{C}$) knapp unter einer Atmosphäre bleibt.

Tritium durfte nur in Spuren zugesetzt werden; aus meßtechnischen Gründen betrug die zugesetzte Gasaktivität $0.5 - 1 \cdot 10^{-9}$ C cm⁻³.

2. Das Trennrohr mit Austauschleitung

Die Einzelheiten des Trennrohraufbaues sind auf Abb. 1 dargestellt.

Das Trennrohr besteht aus einem 3200 mm langen, wassergekühlten Glasmantel mit einem Innendurchmesser von 38 mm und einer Wandstärke von ca. 3 mm. In seiner Mitte hängt eine von einem Kernschliff getragene Glaskapillare (\varnothing außen 6 mm, \varnothing innen 0,5 mm). Diese ist siebenmal durch drei Glasbeinchen zentriert.

Innen wird die Glaskapillare von einem Wolframdraht (\varnothing 0,3 mm) geheizt, der am unteren Ende der Kapillare eingeschmolzen ist und sich beim Erwärmen nach oben ausdehnen kann. Das Quecksilberbad ermöglicht außerdem eine Ausdehnung der Heizkapillare.

Um den Wolframdraht zu schützen und gleichzeitig den Wärmekontakt zur Innenwand der Kapillare zu verbessern, wurde durch H_7 das Innere der Kapillare mit 100 Torr H_2 gefüllt.

Das Trennrohr hat fünf Entnahmestellen von Gasproben (von unten nach oben I bis V). Die Anzapfungen II und IV sind auf der Abb. 1 nicht eingezeichnet, sie befinden sich jeweils 500 mm von den Kühlerenden entfernt.

Das obere (H_5) und das untere (H_4) Ende des Trennrohres sind mit einer Konvektionsleitung (Aus-tauschleitung) verbunden, in der ein 1 m langer, doppelt geführter Platindraht hängt. Dieser lässt sich zu leichter Rotglut aufheizen.

Der Druck im Trennrohr wird mit einem abgeschlossenen Quecksilbermanometer gemessen. Es kann durch H_6 vom Reaktionsraum abgetrennt werden, falls die Konzentration am Trennrohrende durch Diffusion aus der Manometerleitung gestört wird.

Die einzelnen Zahlen neben den Hähnen auf Abb. 1 bezeichnen die Bohrungsdurchmesser der Hähne.

Der Heizdraht des Trennrohres hat mit allen Zuleitungen bei Zimmertemperatur (20°C) einen Widerstand von $2,67\ \Omega$. Alle Zuleitungen und Anschlüsse innerhalb und außerhalb vom Trennrohr sind so dimensioniert, daß ihr Widerstandsabfall zusammen nur $0,1\ \Omega$ beträgt. Aus der Widerstandsänderung kann daher recht gut auf die Temperatur des Heizdrahtes geschlossen werden.

Abb. 1. Das Trennrohr (Pyrex-Glas). Heizdraht: Länge 3045 mm; Gasraum: Länge 3410 mm; heiße Wand: Radius 3 mm; kalte Wand: Radius 19 mm.

Der Widerstandsdrat im Trennrohr wird mit einem Regeltransformator aufgeheizt, dessen Netzspannung elektronisch-magnetisch stabilisiert wird.

3. Zubereitung von HT

Das für den Versuch benötigte Tritium wurde aus Harwell (England) bezogen.

Eine Ampulle enthielt 0,8 mC Tritium in 0,2 cm³ H₂ NTP. Einziges Fremdgas sind Spuren von ³He aus dem Zerfall des Tritiums (Mitteilung aus Harwell). Das Tritium sollte daher bereits in der Ampulle überwiegend als HT vorliegen. Der Anteil des T₂ lässt sich aus dem Massenwirkungsgesetz abschätzen; es ist

$$[T_2]/[HT] \approx 5 \cdot 10^{-4}.$$

Das aus Harwell bezogene Gas wurde mit 200 cm³ H₂ NTP verdünnt und mit einem Austauscher mit glühendem Platinendraht und Konvektionsumwälzung in Verbindung gebracht, bis es vollständig im chemischen Gleichgewicht war. T₂ ist dann völlig zu vernachlässigen: [T₂]/[HT] $\approx 5 \cdot 10^{-7}$.

4. Entnahme und Messung von Tritium-Proben

In nur wenig tritiumhaltigen Versuchsmischungen beruht die Messung auf einem Vergleich der Konzentrationen des aktiven Gases an den Trennrohr-Meßstellen I, III und V (Abb. 1).

Zur Gasentnahme wird an jeder Meßstelle eine 5 cm³-Pipette ($\pm 0,2\%$) aufgesetzt und evakuiert. Dann wird das Probegas in die Pipette expandiert. Nach einer Minute werden H₁ und H₉ geschlossen. Damit sind alle drei Pipetten bei gleichem Gasdruck gefüllt; der Gasdruck des Trennrohres ist nach einer Entnahme um etwa 1% verringert.

Das Probegas wird zusammen mit einer festen Menge Zählgas (7 Teile Argon, 1 Teil Methan, vgl. Anm. ¹² und auch Anm. ¹³) mit einer TÖPLER-Pumpe in ein Füllzählerrohr gepumpt und bei gleichem Zählrohrdruck und gleichem Zählvolumen gemessen.

Das Zählrohr arbeitet im Proportionalbereich; um ein Plateau zu erhalten, muß man so stark verstärken, daß praktisch alle β -Teilchen gezählt werden. Die Verstärkung war 20 000-fach bei einer Eingangsempfindlichkeit von 1 mV und einem Zähldruck von etwas über einer Atmosphäre. Das Plateau (1,5% Anstieg der Zählrate/100 V Zählspannung) lag bei 2,5 kV. Der Nulleffekt mußte laufend kontrolliert werden, da im Zählrohr ein allerdings nur schwacher memory-Effekt vorhanden war. Nach einer Messung nahm der Nulleffekt um 10^{-2} bis 10^{-3} % der Zählrate des vorher eingefüllten Tritiums zu.

Das Zählrohr (FZ/20 P, Messingkathode, 30 $\phi \times$ 193), der Vorverstärker und das Strahlungsmeßgerät (UNI-Z) wurden vom Laboratorium Prof. BERTHOLD, Wildbad, bezogen.

¹² D. R. CHRISTMAN, Chemist-Analyst **46**, 5 [1957].

¹³ Symposium on Tritium in Tracer Application, New York, Nov. 22, 1957: Nucleonics **16**, March, p. 62 [1958]. —

5. Die Temperatur im Trennrohr

Alle Versuche wurden mit den „Grundgasen“ H₂ und D₂ durchgeführt, denen die andere Komponente nur in Spuren zugegeben war. Da nur Vergleichsmessungen bei fester Temperatur vorgenommen werden, besteht die Aufgabe also darin, für beide Grundgase, die sich um den Faktor $\sqrt{2}$ in der Wärmeleitfähigkeit λ unterscheiden (s. Anm. ⁵, S. 308 f.), die gleichen Temperaturbedingungen zu schaffen.

Wegen des Aufbaus des Trennrohres aus Glas ist eine genaue Temperaturmessung, z. B. mit Thermoelementen, kaum möglich. Zugänglich für eine Messung sind die Kühlwassertemperatur, die Temperatur des Wolframheizdrahtes (aus dem Temperaturkoeffizienten des Widerstandes) und die im Trennrohr abgegebene Leistung W . Außerdem kennt man die Trennrohrgeometrie.

Leider läßt sich von der Temperatur des Heizdrahtes nicht einwandfrei auf die Temperatur der Außenwand der Kapillare schließen.

Trotzdem läßt sich die Temperatur in beiden Gasen genau gleich wählen, wenn ein fester Bruchteil der aufgenommenen Trennrohrleistung durch den Gasraum abgeführt wird, und wenn der Energietransport im Gas allein durch Wärmeleitung erfolgt.

Letzteres ist im Trennrohr der Fall, wenn man wegen der niedrigen Temperaturen Strahlungsverluste unberücksichtigt läßt. Die Konvektion im Trennrohr verbraucht nur unmerklich Leistung. Das und gleichzeitig die Laminarität der Strömung wird experimentell durch die Tatsache bewiesen, daß Leistung und Heizdrahttemperatur unabhängig vom Trennrohrdruck sind.

In einer zylindrischen Anordnung ist der Temperaturabfall ΔT durch Wärmeleitung zwischen r_1 und r_2 gegeben durch

$$\Delta T = \frac{2 \pi W_i}{\lambda} \left| \ln \frac{r_2}{r_1} \right|. \quad (3)$$

W_i ist die durch Wärmeleitung verbrauchte Leistung.

ΔT ist in beiden Grundgasen gleich, wenn nur W_i bei D₂ um den Faktor $\sqrt{2}$ kleiner ist als bei H₂. Unter der Voraussetzung, daß die gesamte vom Trennrohr aufgenommene Leistung W proportional zu W_i ist, braucht also nur die Heizleistung entsprechend angepaßt zu werden.

H. SIMON, H. DANIEL u. J. F. KLEBE, Angew. Chem. **71**, 303 [1959].

So geschah es auch in dieser Arbeit. Bei einer niedrigen Temperatur war $W(D_2) = 218$ Watt und bei einer höheren Temperatur $W(D_2) = 452$ Watt.

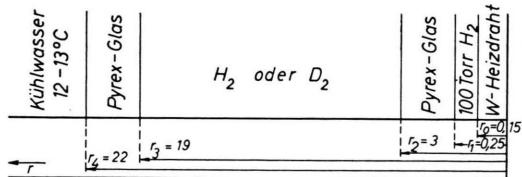


Abb. 2. Radiale Zonen des Trennrohres (r in mm).

		$\Delta T_{\text{berechnet}} (\text{°C})$						$\Delta T_{\text{exp.}} \pm 10^\circ\text{C}$
		Grundgas	$r_4 - r_3$	$r_3 - r_2$	$r_2 - r_1$	$r_1 - r_0$	$r_4 - r_0$	$r_4 - r_0$
tiefere Temperatur	D_2	5	121	23	20	169	160	
	H_2	7	121	33	31	192	180	
höhere Temperatur	D_2	10	230	45	37	322	290	
	H_2	14	230	63	57	364	345	

Tab. 1. Der Temperaturabfall in den radialen Zonen des Trennrohres (vgl. Abb. 2).

Zur Veranschaulichung der Verhältnisse sind in Tab. 1 die Temperaturdifferenzen in den verschiedenen radialen Zonen des Trennrohres (Abb. 2) berechnet. Es wurde angenommen, daß auf einer Länge von 304,5 cm die Leistung allein durch Wärmeleitung radial abfließt.

Die (temperaturabhängigen) Werte von λ_{H_2} und λ_{Pyrex} stammen aus den Tabellen von D'ANS—LAX¹⁴ bzw. LANDOLT-BÖRNSTEIN¹⁵. Die mittlere Wärmeleitfähigkeit im Gasraum ist hier beim arithmetischen Temperaturmittel gewählt, da der größte Teil des Temperaturabfalls nahe der Heizkapillare liegt.

Weiterhin wurde angenommen, daß der Wolframdraht in der Kapillare zentriert ist; für die Wärmeleitfähigkeit des Spülgases H_2 (100 Torr) wurde der Tabellenwert genommen. Diese Beschreibung ist sicher stark idealisiert, da der Heizdraht oft an der Kapillarwand anliegt und außerdem ein Versuch ergab, daß die Wärmeübertragung beim Übergang von 700 Torr zu 100 Torr Spülgas H_2 um 20%

schlechter war. Der Temperaturabfall im Heizdraht selbst kann vernachlässigt werden.

Das Meßprinzip

Absolutmessungen des Thermodiffusionsfaktors α sind mit dem Trennrohr nur auf dem Umweg über die Trennrohrtheorie (vgl. Anm. ¹⁶) möglich, wobei der Fehler schwer abzuschätzen ist. Hingegen ist das Trennrohr gut für Vergleichsmessungen von zwei Gemischen geeignet, von denen eines als Eichgemisch mit bekanntem α dient (vgl. Anm. ¹⁷).

Nach der Trennrohrtheorie¹⁸ gilt für den Trennfaktor

$$q_{12} = (c_1/c_2)_{\text{unten}} / (c_1/c_2)_{\text{oben}} \quad (4)$$

$$\text{die Beziehung } \ln q_{12} = A \alpha_{12} \frac{\Delta T}{T} \Phi \left(\frac{p}{p_{\max}} \right) \quad (5)$$

$$\text{mit } \Phi \left(\frac{p}{p_{\max}} \right) = \frac{2(p/p_{\max})^2}{(p/p_{\max})^4 + 1} \quad (6)$$

$$\text{und } p_{\max}^2 = B p_0^2 \frac{D_0 \eta \bar{T}}{\varrho_0 g d^3 \Delta T}. \quad (7)$$

Hierin bezeichnen: α_{12} oder $\alpha(K_1, K_2)$ den Thermodiffusionsfaktor — positives α_{12} besagt, daß sich Komponente K_1 an der kalten Seite anreichert bzw. unten im Trennrohr —, ΔT die Temperaturdifferenz, \bar{T} die mittlere Temperatur, p_0 irgendeinen Druck, D_0 bzw. ϱ_0 den Diffusionskoeffizienten bzw. die Dichte bei diesem Druck und bei der Temperatur \bar{T} , η die Viskosität, g die Erdbeschleunigung, d den Abstand von kalter und heißer Wand. A und B sind Geometriefaktoren. In unserem Fall ($R_a/R_i = 6,3$) hat man $A = 2,4 L/d$ und $B = 800$, wobei L die Trennrohrlänge ist.

Es ist wichtig, daß die charakteristischen Gasdaten D_0 , η und ϱ_0 nur in p_{\max} enthalten sind. Bei gleicher Trennrohrgeometrie und gleichen Temperaturverhältnissen verhalten sich daher bei beliebigen Gasgemischen die maximalen $\ln q$ wie die Thermodiffusionsfaktoren α . Wenn Vergleichsmessungen bei festem Trennrohrdruck vorgenommen werden, muß die Verschiedenheit der Werte der Funktion Φ berücksichtigt werden. Bei gleichem „Grundgas“, dem verschiedene Spuren zugesetzt sind, die sich nur

¹⁴ J. D'ANS u. E. LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Berlin 1943.

¹⁵ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Physikalisch-Chemische Tabellen, Eg. III, 3, S. 2393; siehe auch Eg. II, 2, S. 1269; Berlin 1936.

¹⁶ Zusammenfassender Bericht: R. FLEISCHMANN u. H. JENSEN,

Ergeb. exakt. Naturw. **20**, 121 [1942]. — R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. **18**, 151 [1946].

¹⁷ K. CLUSIUS u. M. HUBER, Z. Naturforsch. **10 a**, 556 [1955].

¹⁸ L. WALDMANN, Z. Phys. **114**, 53 [1939], Gln. (4.31 u. 32) sowie (5.6 u. 7).

wenig im Diffusionskoeffizienten unterscheiden, sind allerdings auch die Φ -Werte nur wenig verschieden.

Die Verschiebung des Trennmaximums, welche beim Übergang zwischen verschiedenartigen Gasen stattfindet, läßt sich gemäß (7) als Probe auf die Konstanz der Temperaturverhältnisse benutzen, sofern die Verhältnisse von η , ϱ_0 und D_0 für die beiden Gase bekannt sind ***.

Durchführung der Messungen

Das Grundgas D_2 wurde mit den Zusätzen HT (Spuren) und DT (Spuren) und das Grundgas H_2 mit den Zusätzen HT (Spuren) und D_2 (2%) gemessen. Das letzte System dient als Eichgemisch, da sein α bekannt ist.

Die Grundgase waren so rein wie möglich. Der Anteil von Fremdgasen (Luft etc.) betrug in H_2 und D_2 weniger als 10 ppm. Das D_2 hatte zuerst einen Anteil von ca. 0,6% HD und später von 0,2% HD. Das für die Herstellung des HT gebrauchte H_2 war durch ein Palladiumventil gereinigt.

Die zugefügte Gasaktivität betrug 1 bis $2 \cdot 10^3$ Zerfälle/min cm^3 , im gesamten Trennrohr (ca. 4 l) also 4 bis $8 \cdot 10^6$ Zerfälle/min. Zugleich mit dieser HT-Menge wurden 0,5 bis 0,9 cm^3 H_2 NTP hinzugegeben, wie sich aus der Zubereitung des HT ergibt.

Zur Eichung des Trennrohres wurde die Druckabhängigkeit der Trennfaktoren $q(DT, D_2)$ und $q(HT, H_2)$ aufgenommen. Die Logarithmen der maximalen Trennfaktoren verhalten sich bei gleichen Temperaturverhältnissen wie die Thermodiffusionsfaktoren.

Der Vergleich der übrigen Mischungen geschah bei festem Trennrohrdruck. Dieser wurde hoch gewählt (über 700 Torr), um die Einstellzeit des Trennrohres möglichst kurz zu halten.

Es wird die Annahme gemacht, daß sich bei allen binären Gemischen isotoper Wasserstoffmoleküle die Diffusionskonstanten wie die Wurzeln aus den reziproken reduzierten Massen verhalten. Diese Beziehung stimmt wohl für Mischungen symmetrischer Moleküle [Beispiel bei 20 °C und 1 Atm.: $D(H_2, H_2) = 1,44 \text{ cm}^2/\text{s}$, $D(D_2, H_2) = 1,25 \text{ cm}^2/\text{s}$, vgl. Anm. 5, S. 310], ist aber bei unsymmetrischen Molekülen noch nicht experimentell geprüft.

*** Der eine von uns (W.) dankt Herrn Dr. D. HEYMANN, Brookhaven, vielmals für kritische Bemerkungen zum Meßprinzip.

Unter dieser Annahme ist im Grundgas H_2

$$p_{\max}(D_2, H_2) = p_{\max}(HT, H_2),$$

die Funktion Φ hat also für beide Mischungen den gleichen Wert, und es ist daher bei jedem Druck und gleichen Temperaturverhältnissen das Verhältnis der $\ln q$ gleich dem Verhältnis der α .

Die beiden Systeme $DT - D_2$ und $D_2 - HT$ wurden im Grundgas D_2 bei 725 Torr verglichen. Ihre Diffusionskonstanten verhalten sich unter der oben genannten Annahme wie $\sqrt[4]{0,9}$, das bedeutet gemäß (7), daß $p_{\max}(DT, D_2)$ um den Faktor $\sqrt[4]{0,9}$, also nur um knapp 3% niedriger liegt als $p_{\max}(D_2, HT)$. Hier ist also

$$\left[\frac{\ln q(DT, D_2)}{\ln q(D_2, HT)} \right]_{725 \text{ Torr}} = \frac{\alpha(DT, D_2)}{\alpha(D_2, HT)} \quad (8)$$

$$\cdot \frac{\Phi[725 \text{ Torr}/p_{\max}(DT, D_2)]}{\Phi[725 \text{ Torr}/p_{\max}(D_2, HT)]}.$$

Diese durch die Φ -Faktoren bewirkte Korrektur des experimentellen Ergebnisses beträgt ebenfalls nur knapp 3%.

Bei allen Messungen wurde sowohl an den Trennrohrenden (Abfüllstellen I und V) als auch in der Trennrohrmitte (Abfüllstelle III) je eine Probe entnommen. Die Einstellzeit des Trennrohres betrug nie mehr als 16 Stunden.

Die Temperatur der kalten Trennrohrwand betrug ungefähr 20 °C. Die heiße Wand hatte bei einem Teil der Versuche eine Temperatur von ca. 230 °, bei einem anderen Teil von nur etwa 130 °C. Die Benutzung der geringeren Betriebstemperatur erwies sich als notwendig, da bei der höheren Temperatur noch deutlich Austausch vorhanden war.

Die Systeme $D_2 - HT$ und $D_2 - DT$ wurden in einem Arbeitsgang gemessen.

Zunächst wurde HT in das Trennrohr gefüllt, dann D_2 dazugepumpt und die Heizung des Trennrohres eingeschaltet. Nach der Einstellung des Gleichgewichtes im Trennrohr geschah die erste eigentliche Messung. HT reicherte sich stark am oberen Trennrohrende an. Wenn chemischer Austausch vorhanden ist, bildet sich HT allmählich zu DT um, das sich am unteren Trennrohrende anreichert. Feststellen läßt sich das an einer allmählichen Abnahme des Trennfaktors und einer Unsymmetrie gegenüber der Mitte des Trennrohres, da die Trennfaktoren von HT und DT in D_2 verschieden sind. Bei einer sonst nicht verwendeten, besonders großen Heizleistung von 640 W war nach ca. 10 Tagen die Aktivität an beiden Trennrohrenden gleich geworden.

Die Umwandlung im Trennrohr wurde jedoch normalerweise nicht benutzt, sondern das Versuchsgas D₂ – HT wurde, sobald die durch den Austausch hervorgerufene Meßverfälschung bekannt war, durch Öffnen der Trennrohrhähne H₄ und H₅ (H₈ geschlossen) auf die Konvektionsleitung mit dem eingebauten Pt-Austauscher expandiert. Nachdem der Austauscher auf dunkle Rotglut gebracht war, bewirkte er eine kräftige Konvektion. Nach kurzer Zeit (3 Stunden) war daher auch das gesamte HT im Trennrohr zu DT umgewandelt. Nach dem Ausschalten des Austauschers wurden die Hähne H₄ und H₅ wieder geschlossen, das Trennrohr wurde wieder auf seine alte Trenntemperatur gebracht, und durch H₃ wurde unter D₂-Zugabe der Trennrohrdruck wieder hergestellt.

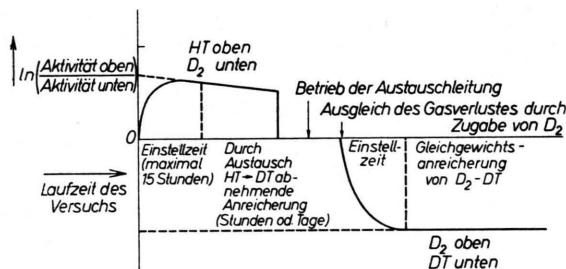


Abb. 3. Umkehr des Trenneffektes durch vollständigen Austausch von HT zu DT in D₂.

Zur Erläuterung ist das Verfahren in Abb. 3 skizziert.

Für die Messung des Trennfaktors in dem Gas- system H₂ – wenig D₂ wurde ein Massenspektrometer (Atlas-Werke, Typ IS) verwendet.

Es werden die Häufigkeiten der Massen 2 und 4 an den Meßstellen I, III und V bestimmt; der Trennfaktor zwischen zwei Meßstellen ist das Verhältnis der entsprechenden Häufigkeiten.

Bei der Auswertung wurde die Trennwirkung der Einlaßdüse in die Ionenquelle durch Extrapolation auf den Zeitpunkt des Einlasses berücksichtigt.

Es gab einen nicht völlig konstanten Untergrund bei den Massen 2 und 3, der durch mehrtägiges Ausheizen des Massenspektrometers klein gehalten wurde. Außerdem mußte der Anteil des D⁺ vom Peak der Masse 2 abgezogen werden.

Die Meßergebnisse

In Abb. 4 ist ln q für HT (Spuren) – H₂ und DT (Spuren) – D₂ in Abhängigkeit vom Druck p (Torr) bei der höheren Betriebstemperatur aufgetragen

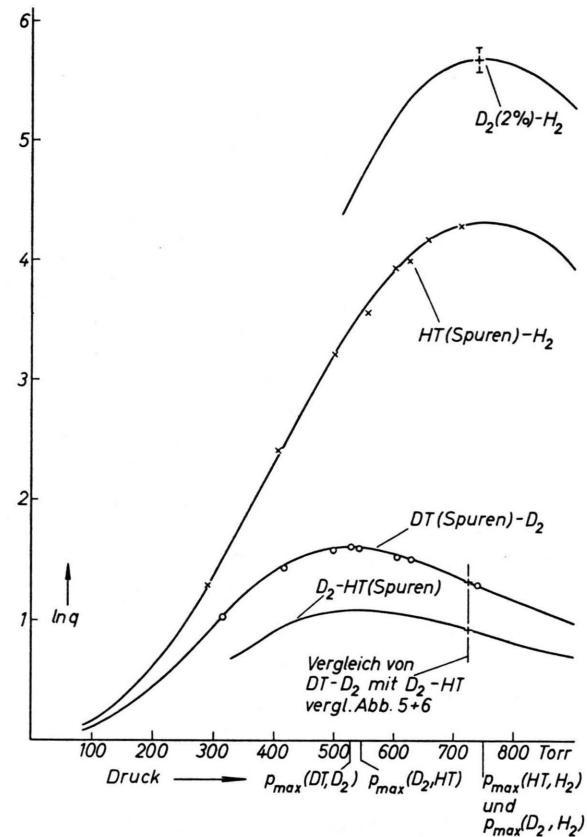


Abb. 4. Abhängigkeit des Trennfaktors q vom Druck p bei der hohen Betriebstemperatur (heiß Wand ca. 230 °C, kalte Wand ca. 25 °C); die ausgezogenen Kurven verlaufen gemäß Gl. (5) [Voraussetzung: $D(D_2, H_2) = D(HT, H_2)$: $D(DT, D_2) = \sqrt{0,9} D(HT, D_2)$].

(kalte Wand ca. 25 °C, heiße Wand ca. 230 °C). In beiden Fällen lassen sich die Meßergebnisse mit einer Abweichung von weniger als 1% durch die allgemeine Trennrohrgleichung (5) darstellen (vgl. Tab. 2).

$T_{\text{kalt}} \approx 25^{\circ}\text{C}$	HT (Spuren)-H ₂	DT (Spuren)-D ₂
$p_{\text{max}}(\text{Torr})$ $\ln q_{\text{max}}$	747 4,32	525 1,61

Tab. 2. Charakteristische Daten für die experimentellen Kurven aus Abb. 4.

Die unter unserer Annahme über die Verhältnisse der Diffusionskonstanten gültige Beziehung

$$p_{\text{max}}(D_2, \text{Grundgas } H_2) = \sqrt[4]{\frac{10}{3}} \cdot p_{\text{max}}(DT, \text{Grundgas } D_2) \quad (9)$$

[vgl. (7)] ist mit einer Abweichung von nur 2,8%

erfüllt. Es gibt zwei mögliche Erklärungen für diese Abweichung. Entweder verhalten sich die Diffusionskonstanten nicht genau wie die reziproken reduzierten Massen, oder aber es werden die Temperaturverhältnisse beim Übergang vom Grundgas H_2 zum Grundgas D_2 doch leicht verändert.

Ebenfalls auf Abb. 4 ist das massenspektrometrische Meßergebnis der Trennung von $D_2(2\%) - H_2$ bei 740 Torr aufgezeichnet. Der angegebene Fehler (2%) kennzeichnet die Streuung dreier Versuche unter gleichzeitiger Berücksichtigung der Unsymmetrie zur Trennrohrmitte.

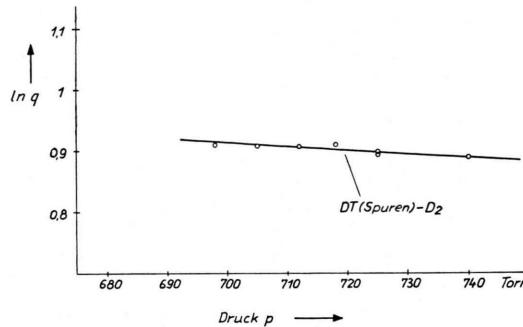


Abb. 5. Der Trennfaktor q (DT, Grundgas D_2) bei der niedrigen Betriebstemperatur (heiße Wand ca. $130^\circ C$, kalte Wand ca. $20^\circ C$) und hohen Drucken.

In Abb. 5 sind Meßergebnisse für DT (Spuren) – D_2 bei der niedrigeren Versuchstemperatur (kalte Wand ca. $20^\circ C$, heiße Wand ca. $130^\circ C$) oberhalb 680 Torr eingetragen ($p_{\max} \approx 630$ Torr).

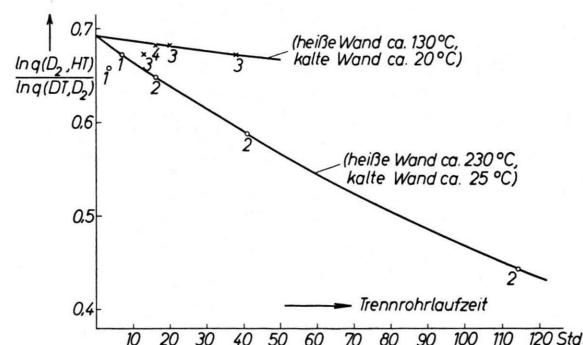


Abb. 6. Zeitliche Änderung des Trennfaktors q (Grundgas D_2 , HT) bei $p = 725$ Torr infolge des chemischen Austausches, bezogen auf q (DT, Grundgas D_2). (1, 2, 3, 4) bezeichnen verschiedene Trennrohrfüllungen.)

Abb. 6 schließlich zeigt Messungen für $D_2 - HT$ (Spuren), bezogen auf den Wert von DT (Spuren) – D_2 bei gleichem Druck von 725 Torr und gleicher Temperatur. Ein Teil der Meßwerte wurde bei benachbarten Drucken gewonnen (größter Abstand

15 Torr) und auf den Druck von 725 Torr umgerechnet; die Abhängigkeit des Trennfaktors vom Druck ist aus den DT – D_2 -Messungen (Abb. 4 und 5) bekannt. Bei der tieferen Betriebstemperatur ist kaum noch Austausch vorhanden (Abnahme des Trennfaktors um 2% nach 2 Tagen). Die relativen Trennfaktoren sind auf den Zeitpunkt des Austauschbeginns extrapoliert; innerhalb des Extrapolationsfehlers (ca. 3%) ist das Verhältnis der Trennfaktoren von $D_2 - HT$ zu DT – D_2 im untersuchten Temperaturbereich unabhängig von der Temperatur.

Bei allen Tritiummessungen war die Aktivität an der mittleren Meßstelle (III) mit einer Abweichung von höchstens 1% das geometrische Mittel der Aktivitäten am oberen (V) und am unteren (I) Trennrohrende. Die Gültigkeit dieser Beziehung war gleichzeitig eine Probe auf die Exaktheit der Messung selbst und auch ein Nachweis dafür, daß eventuelle Beimengungen des Grundgases (Luft, HD etc.) die Messungen nicht verfälschten.

Bei allen Versuchen waren die Heizleistung und die Heizdrahttemperatur unabhängig vom Druck; Turbulenz kann daher als Fehlerquelle ausgeschlossen werden.

Für einen Vergleich der Meßwerte mit der Trennrohrtheorie eignen sich besonders $p_{\max}(D_2, H_2)$ und die maximale Anreicherung von D_2 in H_2 bei der höheren Betriebstemperatur (Abb. 4). Die Rechnung sei kurz skizziert:

Es ist $R_a = 1,9$ cm, $R_i = 0,3$ cm, $R_a - R_i = d = 1,62$ cm, $T_{\text{kalt}} = 297^\circ K$, $\Delta T = 205^\circ K$, $T = 360^\circ K$ (mit $\bar{T} = T_{\text{kalt}} + \frac{0,65}{\ln(R_a/R_i)} \Delta T$, vgl. FLEISCHMANN u. JENSEN¹⁶). Weiterhin ist bei 1 Atm. $D(D_2, H_2; 393^\circ K) = 1,25 \text{ cm}^2/\text{s}$, und den Tabellen von D'ANS-LAX¹⁴ entnimmt man für den gleichen Druck $\varrho(H_2; 273^\circ K) = 0,8987 \cdot 10^{-4} \text{ g/cm}^3$ und $\eta(H_2; 360^\circ K) = 1,005 \cdot 10^{-4} \text{ dyn s/cm}^2$. Es ist schließlich $D(D_2, H_2; 360^\circ K) = (360/293)^{1/2} D(D_2, H_2; 293^\circ K)$ und $\varrho(H_2; 360^\circ K) = 273/360 \varrho(H_2; 273^\circ K)$.

Mit diesen Zahlenwerten folgt aus (7)

$$p_{\max}^{\text{theor.}}(D_2, \text{Grundgas } H_2) = 690 \text{ Torr.} \quad (10 \text{ a})$$

Demgegenüber ist

$$p_{\max}^{\text{exp.}}(D_2, \text{Grundgas } H_2) = 747 \text{ Torr.} \quad (10 \text{ b})$$

Aus (5) folgt mit $\alpha(D_2, H_2) = 0,15$ für die Drucke aus (10 a, b)

$$[\ln q(D_2, \text{Grundgas } H_2)]_{\max}^{(\text{theor.})} = 10 \quad (11 \text{ a})$$

gegenüber

$$[\ln q(D_2, \text{Grundgas H}_2)]_{\max}^{(\text{exp.})} = 5,7. \quad (11 \text{ b})$$

Wie nicht anders zu erwarten war, ist die experimentelle Anreicherung (11 b) wesentlich kleiner als die Theorie voraussagt (11 a). Hingegen ist die Übereinstimmung von (10 a) und (10 b) ausreichend.

Eine ähnliche Abweichung der theoretischen von den experimentellen Anreicherungswerten wurde übrigens bereits von BOORMANN und KRONBERGER¹⁹ in einem Tritium—Wasserstoff-Gemisch gefunden. Leider unterließen sie jedoch eine Eichung des (katalytisch aktiven) Trennrohres.

Diskussion der Meßergebnisse

Aus den gemessenen Trennfaktoren lassen sich die Thermodiffusionsfaktoren errechnen, wenn man D₂—H₂ als Bezugssystem wählt.

MURPHEY²⁰ fand für eine Mischung von 80% H₂ und 20% D₂ in einer elementaren Anordnung

$$\alpha(D_2, H_2) = 0,15. \quad (12)$$

Ihm diente zur Analyse ein Massenspektrometer, mit dem gleichzeitig die HD-Bildung durch Austausch kontrolliert wurde. Der Austausch setzte bei 120 °C ein, die Messungen wurden daher unterhalb dieser Temperatur durchgeführt.

Früher hatte WALDMANN²¹ aus dem Diffusions-Thermoeffekt (einer lokalen Aufheizung des Gases durch Diffusion; Umkehrung der Thermodiffusion) $\alpha = 0,14_2$ und $\alpha = 0,14_5$ (25% und 75% D₂) entnommen.

Es gibt noch weitere Arbeiten^{7, 22}, in denen $\alpha(D_2, H_2)$ gemessen wurde. Die Meßergebnisse streuen zwischen $\alpha = 0,14$ und $\alpha = 0,19$. Leider wurde aber wohl in diesen Arbeiten der chemische Austausch nicht kontrolliert, α scheint jedoch mit zunehmendem D₂-Gehalt der D₂—H₂-Mischung größer zu werden.

Für die Auswertung legen wir den von MURPHEY gefundenen Wert (12) zugrunde.

Bei 740 Torr entnimmt man zunächst der Abb. 4:

$$\ln q(D_2, H_2) = 5,68 \pm 2\%$$

$$\text{und} \quad \ln q(\text{HT}, H_2) = 4,32 \pm 0,5\%.$$

Es folgt bei Annahme gleicher Diffusionskonstanten $\alpha(\text{HT}, H_2) = 0,11_3 \pm 2,5\%$. Weiterhin ergibt sich mit $\ln q_{\max}(\text{HT}, H_2) = 4,32 \pm 0,5\%$ und $\ln q_{\max}(\text{DT}, D_2) = 1,61 \pm 1,5\%$

sofort (einschließlich des durch den Übergang zwischen den beiden Grundgasen bedingten möglichen Fehlers): $\alpha(\text{DT}, D_2) = 0,042_2 \pm 5\%$.

Aus Abb. 6 schließlich folgt das Kernstück dieser Arbeit, nämlich

$$\ln q(D_2, \text{HT}) = (0,69_2 \pm 0,02) \ln q(\text{DT}, D_2). \quad (13)$$

Unter Verwendung von (8) erhält man hieraus

$$\alpha(D_2, \text{HT}) = 0,028_4 \pm 6\%. \quad (14)$$

Alle nunmehr bekannten Thermodiffusionsfaktoren binärer isotoper Wasserstoffgemische lassen sich recht gut mit der Formel (15) von WALDMANN⁵ darstellen

$$\alpha_{12} = C_m \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + C_{\Theta} \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} \quad (15)$$

(*m* Masse, Θ Trägheitsmoment eines Moleküls).

Diese Formel, die α in einen Translations- und einen Rotationsanteil zerlegt, ist eine Erweiterung der auf FURRY, JONES und ONSAGER²³ zurückgehenden bisher üblichen Beziehung

$$\alpha_{12} = 0,89 R_T \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}. \quad (16)$$

Man muß allerdings berücksichtigen, daß beide Formeln sicherlich nur grobe erste Näherungen sind, z. B. enthalten sie keinen Konzentrationseffekt (vgl. Anm. 6).

Nach (15) ist

$$\alpha(D_2, H_2) = C_m/3 + C_{\Theta}/3, \quad (17 \text{ a})$$

$$\alpha(D_2, \text{HT}) = C_m \cdot 0 + C_{\Theta}/7, \quad (17 \text{ b})$$

$$\alpha(\text{HT}, H_2) = C_m/3 + C_{\Theta}/5, \quad (17 \text{ c})$$

$$\alpha(\text{DT}, D_2) = C_m/9 + C_{\Theta}/11, \quad (17 \text{ d})$$

$$\alpha(\text{HD}, H_2) = C_m/5 + C_{\Theta}/7. \quad (17 \text{ e})$$

Mit $\alpha(D_2, H_2)$ gemäß (12) und $\alpha(D_2, \text{HT})$ gemäß (14) lassen sich jetzt nach (17 a) und (17 b) die für die Wasserstoffmischungen gültigen Werte von

¹⁹ C. BOORMAN u. H. KRONBERGER, in J. KISTEMAKER et al., Proceedings of the International Symposium on Isotope Separation, S. 471, Amsterdam 1958.

²⁰ B. F. MURPHEY, Phys. Rev. **72**, 834 [1947].

²¹ L. WALDMANN, Naturwiss. **32**, 223 [1944]; Z. Phys. **124**, 2 [1944].

²² K. E. GREW, Proc. Roy. Soc., Lond. A **178**, 390 [1941]. — H. R. HEATH, T. L. IBBS u. N. E. WILD, Proc. Roy. Soc., Lond. A **178**, 380 [1941]. — A. DE TROYER, A. VAN ITTERBEEK u. A. O. RIETVELD, Physica **17**, 938 [1951].

²³ W. H. FURRY, R. C. JONES u. L. ONSAGER, Phys. Rev. **55**, 1083 [1939].

System	Grundgas	$\alpha_{\text{exp.}}$	α nach (15)	α nach (16)	$\alpha_{\text{CHAPMAN}}^6$
$\text{D}_2 - \text{H}_2^{20}$	H_2 (20% D_2)	0,15 ⁺ (a)	0,15 (a)	0,15 (a)	0,15 (a)
$\text{D}_2 - \text{HT}$	D_2	0,028	0,028 (a)	0	0
$\text{HT} - \text{H}_2$	H_2	0,11	0,12	0,15	0,15
$\text{DT} - \text{D}_2$	D_2	0,042	0,046	0,050	0,050
$\text{HD} - \text{H}_2^{24}$	H_2 (2 bis 8% HD)	0,064 – 0,068 ⁺	0,078	0,090	0,091

⁺ Literaturwert, als Elementareffekt gemessen; (a) angepaßt.

Tab. 3. Experimentelle und theoretische Thermodiffusionsfaktoren α von Wasserstoffgemischen.

C_m und C_Θ der Formel (15) berechnen. Es ist

$$C_m = 0,25 \quad \text{und} \quad C_\Theta = 0,20. \quad (18)$$

In Tab. 3 sind die Thermodiffusionsfaktoren der übrigen Systeme, die nach (17 c, d, e) ausgerechnet sind, eingetragen. Sie werden verglichen mit den experimentellen Werten und denjenigen theoretischen Werten, die bei alleinigem Vorhandensein der monoatomaren Abhängigkeit von der relativen Massendifferenz (16) bzw. nach der etwas feineren monoatomaren Theorie von CHAPMAN⁶ (Abstoßungsexponent 12, vgl. GREW²²) zu erwarten wären. Alle Zahlenwerte sind auf (12) bezogen.

Am eindrucksvollsten ist die nach (15) gelungene Erklärung des Unterschiedes von $\alpha(\text{D}_2, \text{H}_2)$ und $\alpha(\text{HT}, \text{H}_2)$. Auch die nach (15) berechneten Werte für $\text{DT} - \text{D}_2$ und $\text{HD} - \text{H}_2$ passen wesentlich besser zu den Experimenten als die monoatomaren Werte. In Anbetracht des Näherungscharakters von (15) erscheint die Deutung der Meßergebnisse durch einen großen klassischen Rotationsanteil an der Thermodiffusion stichhaltig. Für das Vorliegen eines klassischen Effektes spricht die Temperaturabhängigkeit des Verhältnisses $\alpha(\text{D}_2, \text{HT})/\alpha(\text{DT}, \text{D}_2)$ (Fehler ca. 3%) im untersuchten Temperaturbereich.

Ein Blick auf die Gln. (17 b) bis (17 e) zeigt unmittelbar, daß bei den Wasserstoffisotopen der monoatomare und der Rotationsanteil der Thermodiffusion annähernd gleich groß sind. Daher verwundert es zunächst, daß man bisher ohne diese Aufspaltung von α in zwei Anteile ausgekommen ist. Der Grund liegt darin, daß bei zweiatomigen symmetrischen Molekülen mit gleichem Durchmesser die relative Trägheitsmomentsdifferenz gleich der relativen Massendifferenz ist:

$$\alpha[\text{A}_2, \text{B}_2] = (C_m + C_\Theta) \frac{m_A - m_B}{m_A + m_B}. \quad (19)$$

Die Rotation tritt hierbei also nur als Anteil an der Proportionalitätskonstanten in Erscheinung; diese

²⁴ H. KITAGAWA, J. Chem. Soc., Japan 61, 1243 [1941].

muß allerdings anders als früher interpretiert werden.

Zum Schluß sei Gl. (15) angewandt auf die früheren Messungen an CO_2 (BECKER, DÖRNENBURG und BEYRICH^{1, 2}) und an CO (DE VRIES, HARING und SLOTS³). Im Falle des (linearen) CO_2 gilt bei 105 °C

$$\alpha(\text{CO}_2) = C_m \frac{1}{89} + C_\Theta \frac{1}{66,5} = 0.$$

Daraus folgt $C_\Theta = -0,75 C_m$ für CO_2 bei 105 °C. Die Messungen an CO ergaben

$$\alpha(\text{CO}) = 1,15 \alpha(\text{CO}_2)$$

beziehungsweise

$$C_m \frac{1}{29} + C_\Theta \frac{1}{23,5} = 1,15 \left(C_m \frac{1}{89} + C_\Theta \frac{1}{66,5} \right),$$

und daraus folgt $C_\Theta = 0,35 C_m$ für CO.

Auch in diesen Fällen sind also die Konstanten C_m und C_Θ von gleicher Größenordnung. Das entgegengesetzte Vorzeichen im Fall des CO_2 ist nicht verwunderlich. BECKER et al. maßen ja auch die Temperatur (27 °C), bei der $\alpha(\text{CO}_2)$ das Vorzeichen umkehrt. Da hier beide Partner symmetrisch sind, kehrt unser C_m bei derselben Temperatur sein Vorzeichen um, und es ist anzunehmen, daß das gleiche bei einer anderen (höheren) Temperatur mit C_Θ geschieht.

Zur Darstellung der Versuche von CLUSIUS und FLUBACHER⁴ ist (15) nicht geeignet, da hier der eine Diffusionspartner (Ar) einatomig ist [siehe jedoch den Anhang, insbesondere Gl. (V)].

Anhang

Allgemeines über den Thermodiffusionsfaktor zweiatomiger Gase

Unter Zugrundelegung eines einfachen Moleküllmodells – starre Rotationsellipsoide mit zwei Punktmasse auf der Achse – sollen auf Grund von Dimensionsbetrachtungen einige allgemeine Eigenschaften des Thermodiffusionsfaktors studiert werden. Insbesondere liefern diese Betrachtungen eine etwas detailliertere Begründung des Ansatzes (15).

Für die Mechanik des Stoßes sind die folgenden fünf, jedes Molekül charakterisierenden Parameter wesentlich:

- 1) d Durchmesser des Ellipsoids, längs der Symmetrieachse gemessen;
- 2) $\varepsilon = d_{\perp}/d$, wo d_{\perp} den Durchmesser quer zur Symmetrieachse bezeichnet;
- 3) $\sigma = (s/d)^2$, wo s die x -Koordinate des Schwerpunkts der beiden Punktmassen auf der Symmetrieachse bedeutet ($x=0$ sei der Ellipsoidmittelpunkt); s kann aus Symmetriegründen nur quadratisch eingehen;
- 4) m Masse des Moleküls;
- 5) $\vartheta = \Theta/m d^2$, wo Θ das Trägheitsmoment um den Schwerpunkt bezeichnet.

Die Charakterisierung eines binären Gasgemisches ist vollständig, wenn außer diesen fünf Parametern für jede der beiden Molekülsorten auch das Mischungsverhältnis oder die Differenz $\gamma_{12} = \gamma_1 - \gamma_2$ der Molenbrüche sowie die Temperatur bekannt sind.

Der Thermodiffusionsfaktor muß als dimensionslose Größe eine Funktion ebensolcher Größen sein. Außer der Temperatur sind an dimensionierten Größen noch d_1 , d_2 und m_1 , m_2 vorhanden. Wegen der Voraussetzung der Starrheit existiert keine charakteristische Energie; daher kann die Temperatur nicht in den Thermodiffusionsfaktor eingehen. Aus den übrigen dimensionierten Größen lassen sich die Zahlen

$$\delta_{12} = \frac{d_1 - d_2}{d_1 + d_2}, \quad \mu_{12} = \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}$$

bilden. Ferner muß der Thermodiffusionsfaktor sein Vorzeichen umkehren bei Vertauschung beider Partner: $\alpha_{12} = -\alpha_{21}$. Folglich gilt allgemein

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= f(\gamma_{12}, \delta_{12}, \varepsilon_1, \varepsilon_2, \sigma_1, \sigma_2, \mu_{12}, \vartheta_1, \vartheta_2) \\ &= -f(-\gamma_{12}, -\delta_{12}, \varepsilon_2, \varepsilon_1, \sigma_2, \sigma_1, -\mu_{12}, \vartheta_2, \vartheta_1). \end{aligned} \quad (\text{I})$$

Speziell ist darin die Aussage enthalten (Verschwinden der Thermodiffusion bei nicht-unterscheidbaren Partnern)

$$f(\gamma_{12}, 0, \varepsilon, \varepsilon, \sigma, \sigma, 0, \vartheta, \vartheta) = 0.$$

Wenn sich also die beiden Partner nur wenig unterscheiden, so gilt

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= \frac{\partial f}{\partial \delta_{12}} \delta_{12} + \frac{\partial f}{\partial \varepsilon_1} (\varepsilon_1 - \varepsilon_2) + \frac{\partial f}{\partial \sigma_1} (\sigma_1 - \sigma_2) + \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} \\ &\quad + \frac{\partial f}{\partial \vartheta_1} (\vartheta_1 - \vartheta_2). \end{aligned} \quad (\text{II})$$

In f sind die Variablen der ersten Schreibweise von (I) zu wählen und die Ableitungen sind zu nehmen für $\delta_{12} = 0$, $\varepsilon_2 = \varepsilon_1$, $\sigma_2 = \sigma_1$, $\mu_{12} = 0$ und $\vartheta_2 = \vartheta_1$. Soviel über das Allgemeine.

Um nun die Wirkung einer Isotopensubstitution auf den Thermodiffusionsfaktor zu betrachten, notieren wir uns zunächst den Zusammenhang der Schwerpunktskoordinate und des Trägheitsmoments mit den Massen $m^{(a)}$, $m^{(b)}$ der beiden Atomkerne eines Moleküls und ihrer x -Koordinaten a , b . Es ist

$$s = \frac{1}{m} (m^{(a)} a + m^{(b)} b),$$

$$\Theta = \frac{m^{(a)} m^{(b)}}{m} (a - b)^2 \quad \text{mit} \quad m = m^{(a)} + m^{(b)}.$$

Daraus ergibt sich sogleich auch

$$\Theta = m(a - s)(s - b) \quad (\text{III})$$

oder umgekehrt

$$s = \frac{a+b}{2} \pm \sqrt{\left(\frac{a-b}{2}\right)^2 - \frac{\Theta}{m}}. \quad (\text{III}')$$

Jetzt seien zwei spezielle Fälle betrachtet.

Gemisch aus isotopen Molekülen ($\delta_{12} = 0$; $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$)

Wir setzen dabei voraus, daß die Kerne symmetrisch zum Ellipsoidmittelpunkt liegen, daß also $b = -a$ ist. Die in dieser Arbeit untersuchten Wasserstoffe sind Beispiele dafür. Nach (III) ist dann

$$\alpha_i = m_i (a^2 - s_i^2), \quad i = 1, 2.$$

Folglich ist $\sigma_i = (a/d)^2 - \vartheta_i$

oder $\sigma_1 - \sigma_2 = -\vartheta_1 + \vartheta_2$.

Somit gilt nach (II)

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \mu_{12} - \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1} - \frac{\partial f}{\partial \vartheta_1} \right) (\vartheta_1 - \vartheta_2).$$

Es ist aber

$$\begin{aligned} \vartheta_1 - \vartheta_2 &= \frac{(\Theta_1 + \Theta_2)(m_1 + m_2)}{2 m_1 m_2 d^2} \left(-\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} \right) \\ &\approx 2 \vartheta_1 \left(-\frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} + \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2} \right), \end{aligned}$$

so daß nach (II)

$$\begin{aligned} \alpha_{12} &= \left[\frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} + \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1} - \frac{\partial f}{\partial \vartheta_1} \right) \cdot 2 \vartheta_1 \right] \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2} \\ &\quad - \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_1} - \frac{\partial f}{\partial \vartheta_1} \right) \cdot 2 \vartheta_1 \cdot \frac{\Theta_1 - \Theta_2}{\Theta_1 + \Theta_2}. \end{aligned} \quad (\text{IV})$$

Dies ist die in (15) postulierte Formel für den Isotopen-Thermodiffusionsfaktor. Falls beide Molekülsorten symmetrisch sind, ist

$$(\Theta_1 - \Theta_2) / (\Theta_1 + \Theta_2) = (m_1 - m_2) / (m_1 + m_2)$$

und man hat einfach

$$\alpha_{12} = \frac{\partial f}{\partial \mu_{12}} \frac{m_1 - m_2}{m_1 + m_2}. \quad (\text{IV}')$$

Dies stimmt überein mit der Beziehung für einatomige Gase.

Gemisch aus einatomigem und zweiatomigem Gas ($\varepsilon_1 = \sigma_1 = \vartheta_1 = 0$)

Hier hat der Thermodiffusionsfaktor nach (I) die Gestalt

$$\alpha_{12} = f(\gamma_{12}, \delta_{12}, 0, \varepsilon_2, 0, \sigma_2, \mu_{12}, 0, \vartheta_2).$$

Nun werde in den zweiatomigen Molekülen eine Isotopensubstitution vorgenommen, derart, daß deren Masse m_2 unverändert bleibt:

$$\alpha_{12}' = f(\gamma_{12}, \delta_{12}, 0, \varepsilon_2, 0, \sigma_2', \mu_{12}, 0, \vartheta_2').$$

Falls die Änderungen klein sind, gilt angenähert

$$\alpha_{12}' - \alpha_{12} = \frac{\partial f}{\partial \sigma_2} (\sigma_2' - \sigma_2) + \frac{\partial f}{\partial \vartheta_2} (\vartheta_2' - \vartheta_2).$$

Nach (III') ist in linearer Näherung

$$s_2' - s_2 \approx \frac{\Theta_2 - \Theta_2'}{m_2(2s_2 - a_2 - b_2)}$$

und somit in gleicher Näherung

$$\sigma_2' - \sigma_2 \approx \frac{s_2}{s_2 - (a_2 + b_2)/2} (\vartheta_2 - \vartheta_2').$$

Wegen $\vartheta_2' - \vartheta_2 \approx 2 \vartheta_2 \frac{\Theta_2' - \Theta_2}{\Theta_2' + \Theta_2}$

folgt schließlich

$$\begin{aligned} \alpha_{12}' - \alpha_{12} = & - \left(\frac{\partial f}{\partial \sigma_2} \frac{s_2}{s_2 - (a_2 + b_2)/2} - \frac{\partial f}{\partial \vartheta_2} \right) \\ & \cdot 2 \vartheta_2 \cdot \frac{\Theta_2' - \Theta_2}{\Theta_2' + \Theta_2}. \end{aligned} \quad (V)$$

für die Änderung des Thermodiffusionsfaktors durch die erwähnte Isotopensubstitution. Diese Beziehung

würde eine formale Diskussion der Versuche an den Argon-Chlorwasserstoff-Gemischen gestatten.

Unser besonderer Dank gilt den Herren Glasbläsermeistern P. KASPER und E. GLEICHMANN für den Bau des glasbläserisch sehr schwierigen Trennrohres sowie Herrn P. SPILL für seine zuverlässige Mitarbeit bei der Vorbereitung und Durchführung der Messungen.

Herrn Dipl.-Phys. A. NEUBERT und Herrn Chemotechniker D. NEHRING danken wir für ihre Hilfe am Massenspektrometer.

Schließlich sind wir Herrn Prof. Dr. L. KÜCHLER von den Farbwerken Hoechst für die Überlassung reinen Deuteriumgases zu Dank verpflichtet.

Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomkernenergie und Wasserwirtschaft finanziell unterstützt.

Untersuchungen an Schwebstoffteilchen in diffundierendem Wasserdampf

Von K. H. SCHMITT

Aus dem Institut für Angewandte Physik der Universität Mainz
(Z. Naturforsch. 16 a, 144—149 [1961]; eingegangen am 23. November 1960)

Schwebstoffteilchen, die in einem ruhenden Trägergas suspendiert sind, durch welches ein Dampf diffundiert, erfahren eine Kraft, die sie in Richtung des Diffusionsstromes des Dampfes bewegt. Ihre Geschwindigkeit wurde in einem Netzkondensator in Abhängigkeit vom Druck bei der Diffusion von Wasserdampf durch Stickstoff als Trägergas gemessen. Die Messungen werden durch eine Formel beschrieben, nach der die Geschwindigkeit der Wurzel aus der Masse der Dampfmoleküle, dem Diffusionskoeffizienten und dem logarithmischen Gradienten des Molenbruches des Trägergases proportional ist. Die Experimente zeigen, daß sich Staub im diffundierenden Wasserdampf quantitativ abscheiden läßt. Auch das rasche Verschwinden der Nebelbahnen in einer Diffusionsnebelkammer kann man auf Grund der Bewegung der Nebeltröpfchen im diffundierenden Alkoholdampf erklären.

Ein Dampf, der durch ein ruhendes Gas diffundiert, nimmt Schwebstoffteilchen mit, die in dem Gas suspendiert sind. Auf diese Erscheinung hat erstmals FACY¹ hingewiesen. Er beobachtete in staubhaltiger Luft von geringer relativer Feuchte um einen verdampfenden Wassertropfen eine staubfreie Zone; um einen kondensierenden Salzwassertropfen in einer Atmosphäre von hoher relativer Feuchte bemerkte er dagegen eine Ansammlung von Staub. Der Vorgang ähnelt der Bewegung von Schwebstoffteilchen im Temperaturfeld², die dort durch einen Wärmestrom zustande kommt. Eine Erscheinung, die der von FACY entdeckten analog ist, ist die staubfreie Zone, die bereits 1870 TYNDALL um einen heißen Körper beobachtete.

In der vorliegenden Arbeit werden die Geschwindigkeiten von Schwebstoffteilchen bei der Diffusion von Wasserdampf durch Stickstoff bei Drucken zwischen 400 bis herab zu 100 Torr gemessen. Die benutzte Apparatur fand bereits bei den Untersuchungen an Schwebstoffteilchen in diffundierenden Gasen in fast der gleichen Form Verwendung³. Für die Geschwindigkeit der Schwebstoffteilchen wird eine Formel aufgestellt und experimentell bestätigt.

I. Theoretisches über Kraft und Bewegung auf Schwebstoffteilchen in diffundierendem Dampf

Wir knüpfen an die Theorie an, die WALDMANN für ein gegen die Weglänge kleines⁴ bzw. großes³

¹ L. FACY, Arch. Meteorol. **8**, 229 [1955]; C. R. Acad. Sci., Paris **246**, 102, 3161 [1958]; Geofis. Pura Appl. **40**, 217 [1958]/II.

² K. H. SCHMITT, Z. Naturforsch. **14 a**, 870 [1959].

³ K. H. SCHMITT u. L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **15 a**, 843 [1960]; s. a. L. WALDMANN, On the motion of spherical

particles in non-homogeneous gases, in Rarefied Gas Dynamics Symposium, Berkeley (Calif.) 1960, im Druck bei Academic Press, New York.

⁴ L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **14 a**, 589 [1959], Gl. (7.18) und (7.19).