

Bestimmung der parasitären Strömungen im Trennrohr

Von G. DICKEL und A. BÜRKHOLZ

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München
(Z. Naturforschg. 16 a, 760—765 [1961]; eingegangen am 25. Mai 1961)

An Trennrohren mit verschiedener Spaltbreite werden Transportmessungen bei Drucken zwischen 2 und 7 atm durchgeführt mit dem Ziel, die Theorie des parasitären Trennrohres zu überprüfen. In Übereinstimmung damit wird das Ergebnis erhalten, daß der Anfangstransport praktisch von den parasitären Strömungen unbeeinflusst bleibt, während der Trennfaktor selbst erheblich verkleinert wird.

Die in der vorhergehenden Arbeit¹ gebrachte Theorie hat gezeigt, daß in der Trennrohrtheorie zwei Korrekturgrößen angebracht werden müssen, um die bei den üblichen Trennrohrkonstruktionen auftretenden Abweichungen von den idealen Verhältnissen zu erfassen. Diese Größen treten dabei in der allgemeinen Transportgleichung auf, die die Grundlage für alle speziellen Trennrohrformeln bei den verschiedenen Arbeitsweisen bildet. Sie lautet bekanntlich²

$$\tau = \tau_A - K \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \sigma (\gamma - \gamma_a). \quad (1)$$

Die erwähnten Korrekturgrößen sind dabei in unserer Theorie in den Anfangstransport τ_A und in die Konstante K einbezogen worden. Wir müssen nur an Stelle der bisher üblichen Größen hierfür die in der vorhergehenden Arbeit angegebenen Ausdrücke (21) und (22) bzw. (23) und (24) einsetzen. Berücksichtigen wir des weiteren, daß die Entnahme $\sigma = v q D$ ist, und führen wir die dimensionslosen Größen

$$u = \frac{\bar{w} \Delta x}{D}; \quad s = \frac{v \Delta z}{D} \quad (2)$$

ein (D = Diffusionskonstante, \bar{w} = mittlere Umlaufströmung [siehe Gl. (11)], v = Entnahmegeschwindigkeit, Δx = Abstand von heißer und kalter Wand, Δz = Länge des Trennrohres), so erhalten wir an Stelle von Gl. (1)

$$\tau = q D \left[\frac{4}{15} \frac{\Delta \gamma_{el}}{\Delta x_0} u \varphi P_\tau + \frac{\partial \gamma}{\partial z} (0,1 u^2 \psi P_K + \chi) + \frac{s}{\Delta z} (\gamma - \gamma_a) \right]. \quad (1a)$$

Dabei haben wir für den Elementareffekt zur Abkürzung geschrieben

$$\Delta \gamma_{el} = \alpha \gamma (1 - \gamma) \frac{\Delta T}{T_0}. \quad (3)$$

Im vorliegenden haben wir uns die Aufgabe gestellt, die beiden in Gl. (1a) vorkommenden Korrektur-

größen P_τ und P_K auf experimentellem Wege zu bestimmen, und ihre Abhängigkeit von verschiedenen Arbeitsbedingungen, wie Druck und Größe des Trennspaltes, zu untersuchen.

1. Theorie

Zunächst wollen wir die zur Berechnung von P_τ und P_K erforderlichen Formeln ableiten, um Klarheit zu gewinnen, welche Größen wir auf experimentellem Wege bestimmen müssen.

a) Bestimmung von P_τ

In einer früheren Arbeit^{3,4} haben wir eine Methode zur Messung von τ_A angegeben. Sie macht von der Tatsache Gebrauch, daß zu Beginn des Einstellvorgangs der Konzentrationsgradient $\partial \gamma / \partial z$ im oberen Teil des Trennrohres verschwindet. Für diesen Fall folgt aus Gl. (1a) sofort für das parasitäre Trennrohr

$$\tau = \tau_A = q D \frac{4}{15} \frac{\Delta \gamma_{el}}{\Delta x_0} u \varphi P_\tau. \quad (4)$$

Setzen wir $P_\tau = 1$, so kommen wir zu der früheren Formel zurück, die für den Fall des Fehlens von parasitären Strömungen gilt. Die Gl. (4) besagt einfach, daß bei einer derartigen Arbeitsweise der Transport in das Trennrohr gleich dem Anfangstransport ist.

Zur Bestimmung von P_τ erhalten wir unmittelbar aus Gl. (4) folgende Formel

$$P_\tau = \frac{\tau_A}{\frac{4}{15} \frac{\Delta \gamma_{el}}{\Delta x_0} q D u \varphi} \equiv \frac{\tau_A}{\tau_{A \text{ id}}}. \quad (5)$$

¹ G. DICKEL, Z. Naturforschg. 16 a, 755 [1961], voranstehend.

² R. C. JONES u. W. H. FURRY, Rev. Mod. Phys. 18, 151 [1946].

³ G. DICKEL, Proc. Int. Symp. on Isotope Separation, Amsterdam 1957, North Holland Publ. Co., S. 433.

⁴ G. DICKEL, W. STEINER u. K. H. BUSEN, Z. phys. Chem. 17, 1 [1958].



Experimentell wird dabei τ_A ermittelt, die im Nenner stehenden Größen sind gegeben ($\Delta\gamma_{el}$, Δx , q , q , D) oder werden berechnet (u , φ).

b) Bestimmung von P_K

Zur Bestimmung von P_K wählen wir in der vorliegenden Arbeit eine spezielle Arbeitsweise, bei welcher Gl. (1a) eine besonders einfache Lösung liefert. Setzen wir darin nämlich $\Delta\gamma_{el} = \text{const}$, so finden wir als Lösung den Ausdruck

$$\gamma_e - \gamma_a = \frac{\tau_A}{\sigma} \left[1 - \exp \left(- \frac{s}{0,1 u^2 \psi P_K + \chi} \right) \right]. \quad (6)$$

Unter Berücksichtigung von $\tau = (\gamma_e - \gamma_a) \sigma$ erhalten wir daraus die für das folgende wichtige Transportgleichung

$$\tau = \tau_A \left[1 - \exp \left(- \frac{s}{0,1 u^2 \psi P_K + \chi} \right) \right], \quad (7)$$

aus welcher durch Auflösung nach P_K unmittelbar die gesuchte Gleichung:

$$P_K = \frac{1}{0,1 u^2 \psi} \left(\frac{s}{\ln [\tau_A / (\tau_A - \tau)]} - \chi \right) \quad (8)$$

folgt. Zur Auswertung dieser Gleichung muß der Anfangstransport τ_A bestimmt werden, ferner der Transport τ in Abhängigkeit von der Entnahmegröße σ (s. Abschn. 3).

Die Gültigkeit der Gln. (6), (7) und (8) ist nach der oben gemachten Voraussetzung auf den Fall beschränkt, daß $\Delta\gamma_{el} = \text{const}$ ist. Da nun $\Delta\gamma_{el} \sim \gamma(1 - \gamma)$ ist, ist sie auf dem Bereich mittlerer Konzentrationen ($\gamma \sim 50\%$) und kleiner Schwankungen von γ beschränkt. Das müssen wir bei den Experimenten beachten, wenn wir sie nach diesen Formeln auswerten wollen. Freilich lassen sich noch andere Methoden zur Bestimmung von P_K erdenken, bei denen die obige Einschränkung nicht erforderlich ist, doch ist die hier geschilderte Methode besonders einfach und zuverlässig.

2. Die Apparatur

Abb. 1 zeigt schematisch den Aufbau unserer Trennanlage. Sie war einerseits vakuumdicht, andererseits druckfest. Ihr war eine Vakuumapparatur zur Analyse der Gasproben angeschlossen. Das Arbeitsgas war ein $N_2 - O_2$ -Gemisch (50 : 50). Am oberen Ende des Trennrohrs wurde durch Spülung mit Frischgas über eine geheizte Steigleitung (EH) eine bestimmte Ausgangskonzentration γ_a aufrechterhalten. Die Entnahmegeschwindigkeit v im Trennrohr ergab sich da-

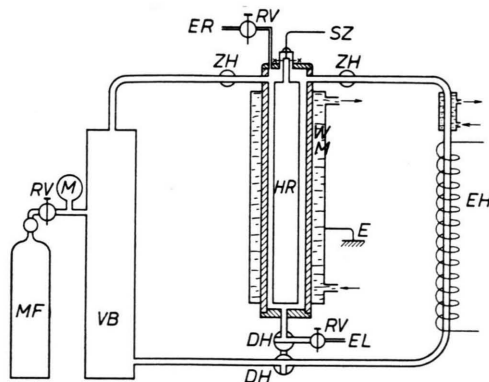


Abb. 1. Schema der Trennanlage. MF Mischflasche mit Frischgas, VB Vorratsbehälter, M Metallmanometer, HR Heizrohr, WM Wassermantel, ER Entnahmerohr für Gasproben, SZ Stromzuführung, E Erdung, EH elektrische Heizung des Steigrohrs, EL Entnahmerohr, RV Reduzierventil, ZH Zweiweghahn, DH Dreiweghahn.

durch, daß man das Gas vom unteren Ende des Trennrohrs über ein Reduzierventil nach außen strömen ließ. Die Druckdifferenz des Gases zwischen Rohrinne- und Außenraum bewirkt einen konstanten Entnahmestrom, dessen Stärke man durch Verstellen des Reduzierventils in einfacher Weise kontinuierlich regeln konnte. Zur Messung von v wurde der Gasstrom durch eine ölgefüllte Flasche geleitet und aus der Menge des verdrängten Öles auf die Gasmenge und die Geschwindigkeit des Entnahmestroms im Rohr geschlossen. Zur Analyse des Gases wurden Proben abgezapft und der Sauerstoffgehalt durch Verbrennen mit Wasserstoff bestimmt.

Für die Temperaturbestimmung wurde das Heizrohr vakuumdicht verschlossen. Sodann wurde die mittlere Temperatur des Gases im Trennraum durch Messen des Druckanstieges nach dem Aufheizen ermittelt. Unter Berücksichtigung des logarithmischen Temperaturabfalls zwischen den beiden konzentrischen Rohren kann man die Temperatur des Heizrohrs berechnen.

Einzelheiten der Konstruktion des Trennrohrs sind der Abb. 1 zu entnehmen. Um keine zusätzlichen Störungen auftreten zu lassen, müssen unkontrollierbare Wirbelbildungen und Inhomogenitäten möglichst vermieden werden. Aus diesem Grunde wurden sämtliche Zentrierungen außerhalb des eigentlichen Trennraumes angebracht und das Heizrohr nicht mit dem Außenrohr verlötet, sondern auf dünnen Stahlstiften gelagert und zentriert. Ferner wurden möglichst dickwandige Rohre (ca. 4 mm) verwendet. Das Heizrohr war aus Edelstahl, das äußere Rohr aus Messing.

Es wurden 3 verschiedene Trennrohre untersucht, die wir im folgenden mit RE, RM und RW bezeichnet haben und die sich durch verschiedene große Radien des Kühlrohres voneinander unterscheiden. Das Heizrohr war in allen Fällen das gleiche. In Tab. 1 sind die wichtigsten Daten der Apparatur zusammengestellt.

Gemeinsame Daten				
Effektive Länge des Heizrohres		$L = 1520 \text{ mm}$		
Äußerer Radius des Heizrohres		$R_H = 19,1 \text{ mm}$		
Temperatur des Heizrohres		$T_H = 800^\circ \text{K}$		
Temperatur des Kühlrohres		$T_K = 290^\circ \text{K}$		
Spezielle Daten		RE	RM	RW
Innerer Radius des Kühlrohres R_K		22,5 mm	23,6 mm	24,4 mm
Wandabstand Δx		3,4 mm	4,5 mm	5,3 mm
Querschnitt des Trennraumes q		43,5 mm ²	59,4 mm ²	73,3 mm ²

Tab. 1. Trennrohrdaten.

3. Der Gang der Messungen

a) Bestimmung des Anfangstransportes

Der Anfangstransport wurde vorzüglich nach der von uns früher bereits beschriebenen Homogenisierungsmethode⁴ ermittelt. Zu diesem Zwecke diente eine Konvektionsleitung (Abb. 1), durch die bei geeigneter Stellung der Hähne das obere und untere Ende unseres Trennrohres verbunden werden konnte. Die im Steigrohr infolge der Heizung EH auftretende Thermosyphonwirkung führte rasch zur Homogenisierung des Trennrohrinhalts.

Bezeichnet man die Ausgangskonzentration mit γ_a und die des homogenisierten Gemisches mit γ_h , so berechnet sich der Anfangstransport nach der Formel⁴

$$\tau_A = V(\gamma_g - \gamma_a)/t, \quad (9)$$

wobei mit V das Trennrohrvolumen und mit t die Anreicherungszeit bezeichnet ist.

Eine weitere Methode zur Bestimmung des Anfangstransportes beruht auf der Tatsache, daß mit steigender Entnahmegeschwindigkeit τ asymptotisch gegen τ_A geht. Diese Tatsache folgt unmittelbar aus Gl. (7) und wir haben diesen Sachverhalt durch Messungen in der früheren Arbeit⁴ bestätigen können. Bei der Berechnung von τ_A nach dieser Methode haben wir die Messungen, die im nächsten Abschnitt gebracht werden, herangezogen.

b) Bestimmung des Transportes

Bei diesen Bestimmungen wurde das Versuchsgas bis zu einem bestimmten Druck in das Trennrohr gefüllt und eine konstante Entnahmegeschwindigkeit eingestellt. Man wartet dann, bis sich eine zeitlich konstante Anreicherung $\Delta\gamma$ des entnommenen Gases eingestellt hat und berechnet aus dieser nach der Formel

$$\tau = q \varrho v \Delta\gamma \quad (10)$$

den Transport. Man kann dabei nach jeder Messung eine neue Entnahmegeschwindigkeit einstellen und so unmittelbar zum nächsten Meßpunkt übergehen.

4. Die Meßergebnisse

Die zur Auswertung der Meßergebnisse erforderlichen Daten sind, soweit nicht schon in Tab. 1 enthalten, in Tab. 2 zusammengestellt.

$\varrho_{273} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ g cm}^{-3}$		$\alpha = 0,02$	
$\eta_{545} = 2,95 \cdot 10^{-4} \text{ g sec}^{-1} \text{ cm}^{-1}$		$T = 545^\circ \text{ K}$	
	RE	RM	RW
φ	1,064	1,078	1,094
ψ	1,141	1,173	1,214
χ	1,044	1,039	1,034

Tab. 2. Allgemeine Daten.

Die darin aufgeführten Umrechnungsfaktoren auf den radialen Fall wurden nach den von JONES und FURRY² angegebenen Formeln berechnet.

Die in Gl. (2) erforderliche Umlaufgeschwindigkeit berechnen wir nach der Formel

$$\bar{w} = \frac{\varrho g}{192 \eta} \frac{\Delta T}{T} \Delta x^2 \quad (11)$$

und für die Diffusionskonstante setzen wir

$$D = 1,35 (\eta/\varrho). \quad (12)$$

In Tab. 3 sind nunmehr die nach Gl. (9) experimentell ermittelten τ_A -Werte für die verschiedenen Trennrohre, bei verschiedenen Drucken gemessen, zusammengestellt, nebst den mittels Gl. (4) errechneten Werten von $\tau_{A \text{ id}}$ ($P=1$). Außerdem sind dort noch die Werte von u [Gl. (2)] und von P_r [Gl. (5)] aufgeführt.

Ein aufschlußreiches Ergebnis erhalten wir, wenn wir alle hier aufgeführten τ_A -Werte gegen die Umlaufgröße u auftragen, wie das in Abb. 2 dargestellt ist. Wir erhalten bei einer Betrachtung dieser Abbildung sofort die folgenden wichtigen Aussagen:

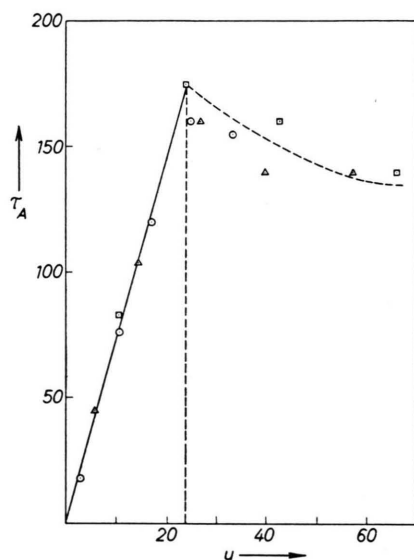
1. Obwohl die τ_A -Werte zu verschiedenen Drucken und Rohren gehören, liegen sie alle auf einer einzigen Kurve. τ_A ist also nur von einem einzigen Parameter, nämlich u , abhängig.

2. Unterhalb von $u < 22$ liegen alle τ_A -Werte sehr gut auf einer Geraden, beim Überschreiten dieses Wertes fallen sie plötzlich ab.

Daraus ergibt sich der Vorteil der Darstellung der Trennrohrgleichung mit der Größe u als un-

Rohr	Druck (atm)	2	3	4	5	6	7
RE	$\tau_A \cdot 10^6$	18	43	76,5	120	160	155
	$\tau_{Aid} \cdot 10^6$	18,9	42,5	75,5	118	167	231,3
	P_τ	0,95	1,01	1,01	1,016	(0,96)	(0,67)
	u	2,71	6,10	11,84	16,94	24,39	33,20
RM	$\tau_A \cdot 10^6$	45	160	140	140	—	—
	$\tau_{Aid} \cdot 10^6$	44,5	100,1	177,9	278	400,3	545
	P_τ	1,01	1,04	0,90	(0,5)	—	—
	u	6,28	14,14	25,14	39,38	56,35	76,97
RW	$\tau_A \cdot 10^6$	82,4	175	160	140	—	—
	$\tau_{Aid} \cdot 10^6$	79	177,7	316,0	493,8	711,0	967,7
	P_τ	1,04	0,98	(0,51)	(0,28)	—	—
	u	10,55	23,75	42,23	65,97	95	129,3

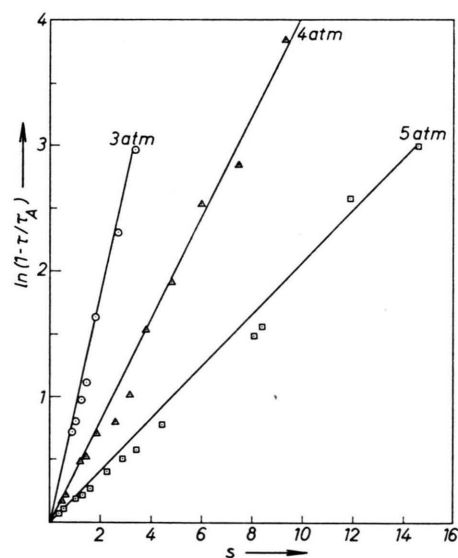
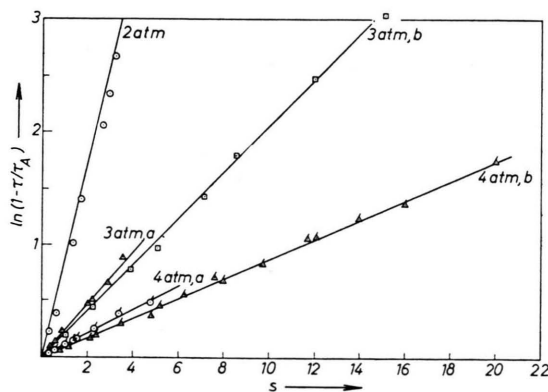
Tab. 3. Transportwerte.

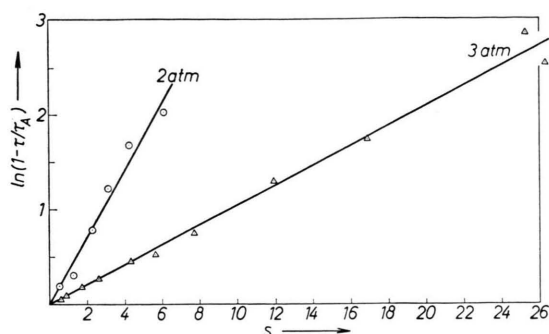
Abb. 2. Transport τ_A als Funktion der Umlaufgröße u .

abhängiger Variablen. Diese Größe entspricht bis auf einen konstanten Faktor der GRASSHOFSchen Zahl.

Im Gebiet $u > 22$ ist die Strömung nicht mehr laminar, sondern turbulent, und die übliche Trennrohrtheorie verliert ihre Gültigkeit. Daher wurden die in diesen Bereichen errechneten P_τ -Werte in Klammern gesetzt. Vergleicht man nun die für den Gültigkeitsbereich errechneten P_τ -Werte, so liegen diese überraschenderweise alle sehr genau bei 1 oder etwas darüber. Eine Ausnahme macht der Punkt für RE, 2 atm. Bei dieser Versuchsreihe streuten aber die Meßwerte so stark, daß auf eine weitere Auswertung der Versuchsergebnisse verzichtet wurde.

In den Abb. 3 – 5 ist die graphische Darstellung der Transportmessungen wiedergegeben. Als Abszisse

Abb. 3. $\ln(1 - \tau/\tau_A)$ als Funktion von s beim Rohr RE.Abb. 4. $\ln(1 - \tau/\tau_A)$ als Funktion von s beim Rohr RM.

Abb. 5. $\ln(1 - \tau/\tau_A)$ als Funktion von s beim Rohr RW.

sind gemäß Gl. (2) die aus den v -Werten errechneten s -Werte aufgetragen, als Ordinate die aus den Meßresultaten errechneten Werte von $\ln(1 - \tau/\tau_A)$. Mittels der Methode der kleinsten Quadrate wurden daraus die Neigungen ermittelt, die in den Abbildungen als ausgezogene Linien dargestellt sind. Diese Neigung entspricht gerade dem zur Auswertung von Gl. (8) benötigten Wert von $\ln(1 - \tau/\tau_A)/s$. Die auf diese Weise ermittelten Werte von P_K sind in Tab. 4 zusammengestellt.

Druck (atm)		2	3	4	5
Rohr	RE	—	1,7	1,76	1,78
	RM	(1,02)	1,35	1,26	—
	RW	(0,96)	1,03	—	—

Tab. 4. Parasitäre Korrekturfunktionen P_K .

Der P_K -Wert des Rohres RE bei 2 atm wurde nicht errechnet, da die Meßwerte hier starken Streuungen unterworfen waren. Insbesondere konvergieren bei dieser Meßreihe die τ -Werte nicht gegen τ_A , sondern fielen nach Erreichen eines Maximums wieder ab, eine Erscheinung, die bereits früher beobachtet und diskutiert wurde⁴. Wir führen diesen Abfall hier darauf zurück, daß der Konvektionskreis, der das obere Ende des Trennrohres mit dem Vorratsbehälter verbindet, nicht genügend Ausgangsgas nachförderte. Denn in diesem Druckbereich ist der Transport und somit auch der Bedarf am Ausgangsgas am größten, die Umlaufgeschwindigkeit im Konvektionskreis aber am kleinsten. Dieselbe Erscheinung — Nichtkonvergenz von τ gegen τ_A — konnten wir beim Rohr RM bei 2 atm beobachten. Daher ist auch der hier ermittelte P_K -Wert sicher fehlerhaft und wir haben ihn in Klammern gesetzt. Dasselbe dürfte auch für das Rohr RW gelten. Hier

konnten wir allerdings wegen der hier auftretenden geringfügigen Konzentrationsdifferenzen die τ -Kurve nicht bis zum Ende durchmessen. Die geringen Anreicherungseffekte und die damit verbundene große Unsicherheit der Meßergebnisse lassen überhaupt die für dieses Rohr ermittelten P_K -Werte recht unsicher erscheinen. Beim Rohr RM sind 2 verschiedene P_K -Werte aufgeführt. Hier wurde nämlich beobachtet, daß sich das Heizrohr im Laufe der Versuche stärker krümmte und größere P_K -Werte davon herrührten.

5. Diskussion der Ergebnisse

Das bemerkenswerteste Ergebnis der vorliegenden Messungen ist wohl, daß der experimentell gemessene Anfangstransport innerhalb der Fehlergrenze mit dem für ideale Verhältnisse ($P_r = 1$) errechneten Wert übereinstimmt, oder höchstens etwas größer ist. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit der Theorie des parasitären Trennrohres. Da wir in unserem Falle wegen der großen Wandstärke (4 mm) der von uns verwandten Rohre praktisch mit einer Temperaturkonstanz der Begrenzungswände rechnen können, und außerdem Temperaturinhomogenitäten von $\delta T < 10^\circ$ praktisch keinen Betrag zu den parasitären Korrekturgrößen [Formel (24) und (25) der vorhergehenden Arbeit] liefern, so reduziert sich die Formel für P_r auf

$$P_r = 1 + \frac{7}{6} \left(\frac{\varepsilon}{\Delta x_0} \right)^2. \quad (13)$$

Da am oberen Ende die Abweichung ε höchstens 0,3 mm beträgt, ist der Wert von P_r in allen Fällen praktisch gleich 1 zu setzen. Die tatsächlich noch vorhandenen Abweichungen davon — wir finden im Durchschnitt einen experimentellen Wert von etwa 1,02 — kann man durch Annahme eines anderen α -Wertes, vor allem aber auch durch Wahl eines anderen Wertes für die mittlere Temperatur in Gl. (11) bzw. Gl. (2) beseitigen.

Für die Größe P_K gilt bezüglich der Temperaturinhomogenitäten das gleiche und wir erhalten die reduzierte Formel

$$P_K = 1 + \frac{47}{6} \left(\frac{\varepsilon}{\Delta x_0} \right)^2. \quad (14)$$

Für einen Wert von $\varepsilon = 1$ mm erhalten wir für die 3 verschiedenen Rohre der Reihe nach die Werte 1,68, 1,39, 1,29. Während also die ersten beiden Werte mit den Meßergebnissen in Einklang gebracht

werden können, ist dies beim letzten Wert nicht mehr der Fall. Hier ist aber die zuvor erwähnte Unsicherheit der Meßresultate beim Trennrohr RW zu berücksichtigen, im Verein mit der Tatsache, daß ein so kleiner Wert von P_K unseres Wissens bisher nie beobachtet wurde.

Der Umstand, daß die P_K -Werte häufig Schwankungen unterworfen sind, die durch ein Verziehen des Heizrohres bedingt sind, bringt eine gewisse Unsicherheit in der Bestimmung des Trennfaktors mit sich. Das kann insbesondere bei quantitativen Anreicherungen zu größeren Fehlern führen, insbesondere, wenn sich diese über längere Zeiträume erstrecken. Das haben wir bei unseren Versuchen

zur quantitativen Anreicherung des ^{14}C in Altersproben erfahren müssen. Von diesen Schwankungen ist aber das Transportverfahren frei. Es hat darüber hinaus aber noch den Vorteil, daß es als ein Absolutverfahren gewertet werden kann, weil die Übereinstimmung zwischen Experiment und dem Wert, den die „ideale“ Theorie liefert, innerhalb der Fehlergrenze vollkommen ist und man keine Vergleichsmessungen zur Bestimmung der Größe P_t anstellen muß.

Wir möchten es nicht versäumen, an dieser Stelle der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Mitteln, die uns die Durchführung dieser Arbeiten ermöglichten, unseren Dank auszusprechen.

Wärmeleitfähigkeit, Thermokraft und elektrische Leitfähigkeit von halbleitenden Mischkristallen der Form $(A_{x/2}^I B_{1-x}^{IV} C_{x/2}^V) D^{VI*}$

Von H. FLEISCHMANN

Aus dem Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG., Erlangen
(Z. Naturforsch. 16 a, 765—780 [1961]; eingegangen am 16. Juni 1961)

An halbleitenden Mischkristallen aus PbTe und den ternären Nachbildungen AgSbTe₂ und AgBiTe₂ der Form $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ und $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Bi_{x/2})Te$ wurden sehr niedrige Werte der Wärmeleitfähigkeit im Bereich von 5 bis $7 \cdot 10^{-3}$ Watt cm⁻¹ °K⁻¹ gemessen. Wegen des peritektischen Charakters der ternären Randkomponenten waren jedoch auch in den Mischkristallen bei Anwendung der üblichen Herstellungsverfahren Ausbildungen von zweiten Phasen, im Fall der Sb-Reihe von Ag₂Te, nicht zu vermeiden. Die Ag₂Te-Einschlüsse verschlechterten bereits in geringen Mengen die thermoelektrischen Eigenschaften erheblich. Durch ein neuartiges Zonenschmelzverfahren konnte jetzt weitgehend einphasiges $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Material mit der Zusammensetzung $x=0,8$ hergestellt werden. Die thermoelektrische Effektivität erreichte bei den besten Präparaten zwischen 300° und 400 °C den Wert $3 \cdot 10^{-3}$ °K⁻¹.

Bei 200 °C traten Anomalien im Temperaturverhalten der Thermokraft und Leitfähigkeit von einphasigen mit einem Te-Überschuß hergestellten $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Präparaten auf. Zur Deutung wurden zweifach ionisierbare Akzeptoren angenommen, bei denen es sich wie im PbTe um Leerstellen im Kationenteilgitter handeln kann.

Hingegen konnte aus den Hochtemperaturmessungen von Thermokraft und Leitfähigkeit ($T > 200$ °C) an zweiphasigen $(Ag_{x/2} Pb_{1-x} Sb_{x/2})Te$ -Präparaten der Zusammensetzung $x=0,8$ ein Wert $\Delta E=0,6$ eV für die Breite der verbotenen Zone ausgewertet und auf ein großes Verhältnis der effektiven Massen m_n/m_p geschlossen werden. Bei etwa 200 °C wechselte nämlich bei allen zweiphasigen Präparaten der HALL-Koeffizient das Vorzeichen. Dieser Befund wurde mit der bei 150 °C stattfindenden Phasenumwandlung der zweiten Phase Ag₂Te von der gut leitenden β - in die schlechter leitende α -Phase erklärt. Während demnach das β -Ag₂Te das Vorzeichen des HALL-Effektes bei $T < 200$ °C bestimmte, konnte das α -Ag₂Te bei $T > 200$ °C den HALL-Effekt nicht mehr beeinflussen und damit erst recht nicht den Verlauf von Thermokraft und Leitfähigkeit.

Bei der Suche nach Halbleitermaterialien für die thermoelektrische Energie- und Kälteerzeugung hat sich in vielen Fällen eine von JOFFÉ¹ vorgeschlagene Regel bewährt, nach welcher das Verhältnis von elektrischer Leitfähigkeit zu Wärmeleitfähigkeit bei Mischkristallen im allgemeinen höher ist als bei den

Randverbindungen, aus denen der Mischkristall zusammengesetzt ist. JOFFÉ ging bei der Aufstellung dieser Regel von der Feststellung aus, daß die freie Weglänge der den Wärmetransport durch das Gitter tragenden Phononen um Größenordnungen kleiner ist als die freie Weglänge der Ladungsträger. In

* Auszug aus Dissertation, Marburg 1961.

¹ A. F. JOFFÉ, S. V. AYRAPETIAN, A. V. JOFFÉ, N. V. KOLO-

MOETS u. L. S. STILBANS, Dokl. Akad. Nauk, SSSR 20, 65 [1956]. — A. V. JOFFÉ u. A. F. JOFFÉ, Fiz. Tver. Tela 2, 781 [1960].