NOTIZEN

Vorzeichenwechsel bei der Diffusionswärme

Von Ludwig Waldmann

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen (Z. Naturforschg. 2a, 358 [1947]; eingegangen am 4. Juni 1947)

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors, welcher zugleich auch für die Diffusionswärme maßgebend ist, sind die auf letzterer beruhenden Meßmethoden besonders geeignet, weil dabei fast einheitliche Temperatur herrscht und weil das Verfahren so sehr einfach ist 1 . Anläßlich diesbezüglicher Versuche konnte nun festgestellt werden, daß bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs die Diffusionswärme von N_2/A und von O_2/A das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie bei Zimmertemperatur. Diese Beobachtung fügt sich neueren Erfahrungen bei der Thermodiffusion von NH_3/Ne^2 und $^{14}NH_3/^{15}NH_3/^3$ an.

Zwecks Vermeidung mechanisch zu bewegender Apparaturteile wurde der stationäre Diffusionsthermoeffekt herangezogen und ein Strömungsdoppelrohr nach dem früher angegebenen Schema benutzt1. Das ebenfalls schon früher beschriebene Verfahren, welches auf der Messung des exakt berechenbaren Temperaturlinienintegrals beruhte, konnte allerdings nicht angewandt werden, da die hierbei zulässigen Strömungsgeschwindigkeiten der Gase und demgemäß auch die zu beobachtenden Temperaturunterschiede zu klein sind. Die Strömungsgeschwindigkeiten wurden vielmehr so groß gewählt — und für beide Gase gleich -, daß die Temperaturunterschiede infolge der Diffusionswärme extremal sind. Wie man aus den Grundgleichungen des Diffusionsthermoeffekts entnimmt, gilt für die extremale Temperaturdifferenz, gemittelt längs der Rohrachse, die Beziehung

$$(\overline{T-T_{0}})_{\rm extrem} = T_{0} \, \frac{\mathfrak{N}}{C_{p}} \, \alpha \, (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \, \bar{\Theta}_{\rm max} \, \Big(\frac{K}{D}\Big). \label{eq:total_extrem}$$

Darin bedeuten T_0 die Temperatur der Rohrwand, \Re die Gaskonstante, C_p die Molwärme, α den Thermodiffusionsfaktor, $\gamma_{-\infty}$ bzw. γ_{∞} den Molenbruch der einen Komponente beim Einströmen bzw. nach völliger Vermischung. Θ_{\max} ist ein durch Eichung zu ermittelnder Zahlenfaktor, welcher bei gegebener Geometrie des Apparats nur noch vom Verhältnis K/D des Temperaturleitzum Diffusionskoeffizienten abhängt.

Der benutzte Strömungsapparat bestand aus zwei etwa 4 cm langen Rohren von je 0,75 cm Durchmesser, welche sich in einem 0,4 cm breiten, netzbedeckten Schlitz berührten und in deren Achsen je ein 8 µ-Golddraht, der als Widerstandsthermometer diente, gespannt war. Zur Ermittlung von dessen Temperaturempfindlichkeit wurde die bekannte Dampfdruckkurve des flüssigen Sauerstoffs herangezogen. Die Badtemperatur war kurzdauernd auf weniger als 0,001° konstant. Die Gase wurden vor dem Eintritt

in den Strömungsapparat in Kupferschlangen auf die Badtemperatur abgekühlt. In allen aufgeführten Fällen war $K/D \approx 1$. Aus einer Messung des $\overline{(T-T_0)}_{\rm extrem}$ von N_2/A bei Zimmertemperatur ergab sich mit der Annahme $\alpha=0.071$ der Wert $\bar{\Theta}_{\rm max}(1)=0.10_6$, welcher sodann für die Auswertung der anderen Messungen zugrundegelegt wurde.

1	293 ° K		89 ° K	
	$T-T_{0}_{\mathrm{extrem}}$ in 0	a	$\left. \overline{T - T_0} \right _{\substack{\text{extrem} \\ \text{in }^0}}$	а
N_2/A	0,37	0,071*	0,035	- 0,022
O_2/A	0,26	0,051	0,053	- 0,034
N_2/O_2	0,077	0,018	< 0,0015	$ \alpha < 0.001$

* Annahme; s. Text.

Tab. 1. Gemessene Werte der extremalen mittleren Temperaturdifferenz $\overline{|T-T_0|}$ extrem längs der Achse und die daraus entnommenen Thermodiffusionsfaktoren a.

Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 1 zu ersehen. Die Temperaturänderungen infolge der Diffusionswärme waren in allen Fällen in beiden Rohren entgegengesetzt und im Absolutbetrag höchstens um etwa 30% verschieden. Angegeben sind mittlere Werte. Positives Vorzeichen von α bedeutet, daß sich die schwere Komponente abkühlt (und dementsprechend im Temperaturgefälle die kalte Gegend bevorzugen wird). Bei N_2/O_2 und $89\,^{\circ}$ K war keinerlei Diffusionswärme zu beobachten. Störungen durch Kondensation von O_2 traten nicht auf.

Die Vorzeichenumkehr des Thermodiffusionsfaktors ist ein besonders deutlicher Ausdruck für das "Weicherwerden" der Moleküle bei abnehmender Temperatur.

¹ Siehe den zusammenfass Bericht L. Waldmann, Z. Naturforschg. 1, 59 [1946].

² K. E. Grew, Nature [London] **150**, 320 [1942]. ³ W. W. Watson u. D. Woernley, Physic. Rev. **63**, 181 [1943].

Das Bandenspektrum und die Dissoziationswärme des BrF

Von Peter Heinz Brodersen und Hans Joachim Schumacher¹

(Z. Naturforschg. 2a, 358-359 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Das Spektrum des BrF wurde mit einem Zeißschen Drei-Prismen-Spektrographen, Kamera $f=87\,\mathrm{cm}$, Dispersion etwa 12 Å/mm, aufgenommen. Als Re-

¹ Diese und die fünf folgenden Arbeiten wurden in den Jahren 1938 bis 1944 im Institut f. physik. Chemie der Univ. Frankfurt a. M. fertiggestellt.