

Über die Druck- und Temperaturabhängigkeit der Wärmeerscheinungen bei der Diffusion

Von LUDWIG WALDMANN

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tailfingen
(Z. Naturforschg. 4a, 105—117 [1949]; eingegangen am 16. Januar 1949)

Herrn Professor Otto Hahn zum 70. Geburtstag gewidmet

Mittels der Onsager-Meixner'schen Thermodynamik der irreversiblen Prozesse werden die formalen Diffusions- und Wärmeleitungsgleichungen für schwach reale Gasgemische aufgestellt und diskutiert. Zu lokalen Temperaturänderungen während der Diffusion geben Anlaß 1. die (praktisch) druckunabhängige Diffusionswärme und 2. die (hier) druckproportionale Mischungswärme. Aus bekannten Werten für den 2. Virialkoeffizienten läßt sich berechnen, daß der zweite Effekt bei der Diffusion von H_2/N_2 , 1 at, 293° K etwa 1% des ersten, bei der von A/CO_2 , 1 at, 220° K dagegen fast das Doppelte des ersten betragen sollte. Dies wurde experimentell bestätigt durch Messung der stationären Temperaturdifferenzen in diffundierenden Gasströmen unter Variation des Drucks, welche es gestattet, beide Effekte zu trennen. In gewissen Fällen zeigt sich außerdem — in dem Auftreten eines dem Quadrat des Druckes proportionalen Anteils — das Vorhandensein von Schwerekonvektion. Man hat also, zur Bestimmung von Thermo-diffusionsfaktoren (α) nach diesem Verfahren, bei hinreichend niedrigem Druck zu arbeiten. Unter Beachtung dieses Umstandes wurde ferner, durch Messung von Diffusionstemperaturdifferenzen bei 30 Torr, der Temperaturgang von α untersucht an H_2/N_2 ; N_2 , O_2/A ; N_2/O_2 ; N_2 , O_2 , A/CO_2 ; C_2H_4/N_2 , O_2 , A in dem Bereich von 89—372° K.

Bei der experimentellen Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Diffusionsthermoeffekts, welche durch die ersten Resultate¹ — Vorzeichenwechsel — lohnend erschien, ergab sich in einem Fall — A/CO_2 — zunächst ein ungewöhnlicher, sehr starker Anstieg des Thermo-diffusionsfaktors mit abnehmender Temperatur. Die Vermutung lag nahe, daß es sich dabei in Wirklichkeit um den thermischen Effekt beim Mischen nichtidealer Gase, gewissermaßen den inneren Joule-Thomson-Effekt, handle. Zur Nachprüfung dieser Vermutung — sie bestätigte sich — war es geboten, auch die Messung der Druckabhängigkeit des Effekts in die Untersuchung einzubeziehen.

Zum Verständnis der Beobachtungen werde zunächst die formale Theorie der Diffusion und Wärmeleitung in nichtidealen Gasgemischen entwickelt. Wir bedienen uns dabei der Thermodynamik irreversibler Prozesse, die im Anschluß an Onsager² von Meixner³ aufgestellt wurde.

Da wir, im Hinblick auf den Vergleich mit den Versuchen, von Beginn an etwas andere Zustandsvariable als Meixner wählen, erscheint es zweckmäßig, die Theorie in großen Zügen zusammenhängend darzustellen (Teil A). Sodann werden die Versuche besprochen (Teil B). Frühere Arbeiten über den Diffusionsthermoeffekt⁴ erfahren damit eine Ergänzung.

A. Theorie

§ 1. Die allgemeinen Erhaltungssätze

Gegeben sei ein beliebiges Gemisch chemisch nichtreagierender Stoffe. Sein Zustand werde beschrieben durch die zeitlich und örtlich variablen Größen T , p , $\gamma_1, \dots, \vec{v}_1, \dots$, d. s. Temperatur, Druck, Molenbrüche und Geschwindigkeiten der Komponenten. Es ist

$$\gamma_i = n_i/n; \quad n = 1/V = \sum_i n_i, \quad (1, 1)$$

wo n_i die Mol-dichte (Mole/cm³) der i -ten Komponente, n die Gesamtmol-dichte und V das Mol-

¹ L. Waldmann, Z. Naturforschg. 2a, 358 [1947].

² L. Onsager, Physic. Rev. 37, 405 [1931]; 38, 2265 [1931].

³ J. Meixner, Ann. Physik 39, 333 [1941]; 43, 244 [1943].

⁴ L. Waldmann, Z. Physik 121, 501 [1943]; 124, 175 [1948]; 124, 2 [1947]; 124, 30 [1947]; Z. Naturforschg. 1, 59 [1946] (Zusammenfassung).

Volumen bedeuten. Aus den \vec{v}_i leiten sich ab

$$\vec{u}_T = \sum_i \gamma_i \vec{v}_i, \quad \vec{u}_S = \left(\sum_i M_i \gamma_i \vec{v}_i \right) / \left(\sum_i M_i \gamma_i \right), \quad (1, 2a, b)$$

d. s. die mittlere Teilchengeschwindigkeit und die mittlere Massen- (oder Schwerpunkts-) Geschwindigkeit ($M_i = i$ -tes Molekulargewicht). Endlich seien die thermodynamischen Eigenschaften des Stoffgemischs völlig bekannt. Es seien $V_1, \dots, I_1, \dots, \mu_1, \dots$ die partiellen Molvolumen, Molenthalpien und chemischen Potentiale der Komponenten. Bekanntlich⁵ gilt dann für das Molvolumen, die Molenthalpie I , -energie U und -entropie S

$$V = \sum_i V_i \gamma_i, \quad I = \sum_i I_i \gamma_i, \quad U = I - p V, \\ TS = I - \sum_i \mu_i \gamma_i, \quad (1, 3)$$

und es bestehen die Beziehungen

$$dI = C_p dT + \frac{\partial I}{\partial p} dp + \sum_i I_i d\gamma_i, \quad (1, 4)$$

$$\frac{\partial I}{\partial p} = V - T \frac{\partial V}{\partial T}, \quad (1, 5)$$

$$TdS = dI - V dp - \sum_i \mu_i d\gamma_i, \quad (1, 6)$$

$$-T \frac{\partial}{\partial T} \left(\frac{\mu_i}{T} \right) = \frac{I_i}{T}, \quad (1, 7) \quad \frac{\partial \mu_i}{\partial p} = V_i. \quad (1, 8)$$

Gl. (1, 6) ist äquivalent mit

$$dG = -SdT + Vdp + \sum_i \mu_i d\gamma_i, \quad \text{wo } G = I - TS.$$

Nun erfolgen irgendwelche Konzentrations- und Temperatenausgleichsvorgänge in der Substanz unter Teilchen- und Energieerhaltung. Die *Teilchenerhaltung* wird ausgedrückt durch

$$\partial n_i / \partial t + \operatorname{div} n_i \vec{v}_i = 0. \quad (1, 9)$$

Durch Einführen der Teilchendiffusionsströme \vec{j}_1, \dots (Mole/cm² sec) gemäß

$$n_i \vec{v}_i = \vec{j}_i + n_i \vec{u}_T, \quad \text{also} \quad \sum_i \vec{j}_i = 0 \quad (1, 10)$$

⁵ Z. B. A. Eucken, Lehrbuch der chemischen Physik II, 1, Leipzig 1943, besonders § 14. Alle partiellen Differentiationen beziehen sich bei uns auf die Variablen T, p, γ_1, \dots

(vgl. 1, 2a) und des Operators

$$d/dt = \partial/\partial t + \vec{u}_T \operatorname{grad} \quad (1, 11)$$

schreibt sich (1, 9) um in

$$n d\gamma_i/dt + \operatorname{div} \vec{j}_i = 0. \quad (1, 12)$$

Die *Energieerhaltung* findet, nach Abspaltung des rein mechanischen Anteils, ihren Ausdruck in der Beziehung

$$\frac{\partial}{\partial t} (n U) + \operatorname{div} (n U \vec{u}_S + \vec{W}') \\ + \sum_{\alpha, \beta} p_{\alpha\beta} \frac{\partial u_{S\alpha}}{\partial x_\beta} = 0. \quad (1, 13)$$

Darin bedeutet \vec{W}' den Energiestrom, bewirkt durch Wärmeleitung, Diffusion und Diffusionswärme, gemessen im lokalen Massen- (Schwerpunkts-) Ruhesystem; $p_{\alpha\beta}$ ist der vollständige Drucktensor, bestehend aus dem gewöhnlichen isotropen Druck $p\delta_{\alpha\beta}$ ($\delta_{\alpha\beta}$ = Einheitstensor) und dem Reibungsanteil; $u_{S\alpha}$ sind die Komponenten von \vec{u}_S [vgl. (1, 2b)] ($\alpha, \beta = 1, 2, 3$). (1, 13) werde nun umgeformt durch Einführen der Molenthalpie gemäß (1, 3):

$$\frac{\partial}{\partial t} (n I) - \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} (n I \vec{u}_S + \vec{W}') \\ + \sum_{\alpha, \beta} (p_{\alpha\beta} - p \delta_{\alpha\beta}) \frac{\partial u_{S\alpha}}{\partial x_\beta} - \vec{u}_S \operatorname{grad} p = 0. \quad (1, 14)$$

Das Σ -Glieder bedeutet die pro Zeit- und Volumeneinheit entwickelte Reibungswärme. Sie spielt beim Diffusionsthermoeffekt keine Rolle⁶ und kann weggelassen werden. Ohne Reibung und bei langsamer Strömung ist aber auch $\operatorname{grad} p \approx 0$. So ergibt sich aus (1, 14) unter Einführung von

$$\vec{W} = \vec{W}' + n I (\vec{u}_S - \vec{u}_T)$$

und Benutzung von (1, 11) die Gleichung

$$n dI/dt - \partial p/\partial t + \operatorname{div} \vec{W} = 0 \quad (1, 15)$$

\vec{W} bedeutet den Energiestrom, bewirkt durch Wärmeleitung, Diffusion und Diffusionswärme, gemessen im lokalen Teilchenruhesystem. Schließlich kommt man durch Benutzung von (1, 4), (1, 5) und (1, 12) von (1, 15) leicht zu

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \frac{\partial p}{\partial t} + \operatorname{div} \left(\vec{W} - \sum_i I_i \vec{j}_i \right) \\ + \sum_i \vec{j}_i \operatorname{grad} I_i = 0. \quad (1, 16)$$

⁶ 4. Arbeit aus Anm. 4.

Die Beziehungen (1,12) und (1,16) geben an, wie sich Stoffzusammensetzung und Temperatur zeitlich ändern infolge der Diffusionsströme und des Wärmetransports. Um konkrete Schlüsse ziehen zu können, benötigen wir nun Ansätze für diese Transportgrößen.

§ 2. Die phänomenologischen Ansätze für die Transportgrößen

Um die richtigen Ansätze zu machen, hat man³ zunächst die Entropieerzeugungsgleichung aufzustellen. Diese entsteht, indem man in (1,6) mit (1,12) und (1,15) eingeht:

$$n T \frac{dS}{dt} = -\operatorname{div} \vec{W} + \sum_i \mu_i \operatorname{div} \vec{j}_i,$$

oder, was dasselbe ist,

$$n \frac{dS}{dt} + \operatorname{div} \frac{\vec{W} - \sum_i \mu_i \vec{j}_i}{T} = \frac{1}{T} \left(\vec{W} T \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \sum_i \vec{j}_i \cdot -T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T} \right). \quad (2, 1)$$

Die Gestalt von (2,1) ist eindeutig festgelegt durch die Forderung, daß die rechte Seite, die lokale Entropievermehrung pro Zeit- und Volumeneinheit, linear in \vec{W} und den \vec{j}_i sein soll. Die dabei auftretenden Faktoren, die „Kräfte“, sind nun für die linearen, phänomenologischen Ansätze zugrunde zu legen, also — räumliche Isotropie vorausgesetzt —:

$$\begin{aligned} \vec{W} &= a T \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \sum_i b_i \cdot -T \operatorname{grad} \frac{\mu_i}{T}, \\ \vec{j}_i &= c_i T \operatorname{grad} \frac{1}{T} + \sum_l d_{il} \cdot -T \operatorname{grad} \frac{\mu_l}{T}. \end{aligned} \quad (2, 2)$$

Ferner gelten für die Koeffizienten die Onsager'schen Reziprozitätsbeziehungen^{2,3}

$$c_i = b_i; \quad d_{il} = d_{li}, \quad (2, 3)$$

und wegen $\sum_i \vec{j}_i = 0$ setzen wir voraus

$$\sum_i b_i = \sum_i d_{il} = 0. \quad (2, 4)$$

Wegen (1,7) und $\operatorname{grad} p \approx 0$, ferner mit der Abkürzung

$$\frac{\partial \mu_l}{\partial \gamma_k} = \mu_{lk} \quad (2, 5)$$

folgt aus (2,2)

$$\vec{W} = \left(-a + \sum_i b_i I_i \right) T^{-1} \operatorname{grad} T - \sum_{i,k} b_{ik} \mu_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k, \quad (2, 6)$$

$$\vec{j}_i = \left(-b_i + \sum_l d_{il} I_l \right) T^{-1} \operatorname{grad} T - \sum_{l,k} d_{ilk} \mu_{lk} \operatorname{grad} \gamma_k.$$

Indem wir die gewöhnlich benutzten Koeffizienten einführen:

$$\lambda = \left(a - 2 \sum_i b_i I_i + \sum_{i,l} d_{il} I_i I_l \right) T^{-1} \quad (\text{Wärmeleitkoeffizient}),$$

$$D_{ik} = n^{-1} \sum_l d_{ilk} \mu_{lk} \quad (\text{Diffusionskoeffizienten}), \quad (2, 7)$$

$$D_{T,i} = n^{-1} \left(b_i - \sum_l d_{il} I_l \right) \quad (\text{Thermodiffusionskoeffizienten}),$$

bekommen wir aus (2,6)

$$\vec{W} - \sum_i I_i \vec{j}_i = -\lambda \operatorname{grad} T - n \sum_{i,k} D_{T,i} \mu_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k, \quad (2, 8)$$

$$\vec{j}_i = -n \left(D_{T,i} \operatorname{grad} \ln T + \sum_k D_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k \right).$$

Damit haben wir die gewünschten Ansätze. Wegen (2,4) ist auch

$$\sum_i D_{T,i} = \sum_i D_{ik} = 0. \quad (2, 9)$$

Schließlich liefert Eintragen von (2,8) in (1,12 und 16) die allgemeinen Diffusions- und Wärmeleitungsgleichungen

$$n \frac{d\gamma_i}{dt} = \operatorname{div} n \left(\sum_k D_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k + D_{T,i} \operatorname{grad} \ln T \right), \quad (2, 10)$$

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial \ln V}{\partial \ln T} \frac{\partial p}{\partial t}$$

$$\begin{aligned} &= \operatorname{div} \left(\lambda \operatorname{grad} T + n \sum_{i,k} D_{T,i} \mu_{ik} \operatorname{grad} \gamma_k \right) \quad (2, 11) \\ &\quad - \sum_i \vec{j}_i \operatorname{grad} I_i. \end{aligned}$$

Diese Gleichungen sollen nun spezialisiert werden auf schwach reale Gase.

§ 3. Die thermodynamischen Eigenschaften des schwach realen Gasgemisches

Als *thermische Zustandsgleichung*⁷ benutzen wir

$$V = \frac{1}{n} = \frac{R T}{p} + B, \text{ wobei } B = \sum_{i,k} B_{ik}(T) \gamma_i \gamma_k. \quad (3,1)$$

Voraussetzungsgemäß soll gelten

$$B/V = n B \ll 1. \quad (3,2)$$

Aus (3,1) folgt — unter konsequenter Vernachlässigung höherer Glieder —

$$\partial \ln V / \partial \ln T = 1 - n B^*, \quad (3,3)$$

wo zur Abkürzung eingeführt ist

$$B^* = B - T \frac{\partial B}{\partial T} = \sum_{i,k} \left(B_{ik} - T \frac{\partial B_{ik}}{\partial T} \right) \gamma_i \gamma_k \\ = \sum_{i,k} B_{ik}^* \gamma_i \gamma_k. \quad (3,4)$$

Die *Molenthalpie* ergibt sich aus $I^{(id)}$, derjenigen des idealen Gasgemischs, mittels

$$I = I^{(id)} + \int_0^p \left(\frac{\partial I}{\partial p} - \frac{\partial I^{(id)}}{\partial p} \right) dp'$$

durch Benutzung von (1,5) und (3,3) sogleich zu

$$I = I^{(id)} + p B^* = \sum_i C_{pi}^{(id)} T \gamma_i + p \sum_{i,k} B_{ik}^* \gamma_i \gamma_k. \quad (3,5)$$

Zur Berechnung der *partiellen Molvolumen* schreiben wir uns (3,1) nochmals an, gültig für eine beliebige Gasmenge, bestehend aus v_1, \dots Molen:

$$v = v \frac{R T}{p} + \sum_{i,k} B_{ik} \frac{v_i v_k}{v}, \text{ wo } v = \sum_i v_i.$$

Daraus ergibt sich

$$V_i = \frac{\partial v}{\partial v_i} = \frac{R T}{p} + 2 \sum_k B_{ik} \gamma_k - B. \quad (3,6)$$

Zur Berechnung der *partiellen Molenthalpien* hat man (3,5) für eine beliebige Gasmenge von v_1, \dots Molen zu notieren und erhält dann

$$I_i = \frac{\partial I}{\partial v_i} = C_{pi}^{(id)} T + 2 p \sum_k B_{ik}^* \gamma_k - p B^*. \quad (3,7)$$

⁷ Eucken⁵, § 47.

Die *chemischen Potentiale* folgen aus den $\mu_i^{(id)}$, denjenigen des idealen Gasgemischs, mittels

$$\mu_i = \mu_i^{(id)} + \int_0^p \left(\frac{\partial \mu_i}{\partial p} - \frac{\partial \mu_i^{(id)}}{\partial p} \right) dp',$$

durch Benutzung von (1,8) und (3,6) zu

$$\mu_i = \mu_i^{(id)} + p \left(2 \sum_k B_{ik} \gamma_k - B \right). \quad (3,8)$$

Dabei ist bekanntlich

$$\mu_i^{(id)} = T (C_{pi}^{(id)} - S_i^{(id)}(p) + R \ln \gamma_i), \quad (3,9)$$

wo $S_i^{(id)}(p)$ die Molentropie der reinen, i -ten Komponente im idealen Gaszustand beim Druck p bedeutet. Schließlich folgt aus (3,8 und 9)

$$\frac{\partial \mu_i}{\partial \gamma_k} = \mu_{ik} = R T \left[\frac{\partial_{ik}}{\gamma_i} + 2 n \left(B_{ik} - \sum_l B_{il} \gamma_l \right) \right]. \quad (3,10)$$

§ 4. Die Diffusions- und Wärmeleitungsgleichungen für das schwach reale Gasgemisch

Die Diffusionsgleichungen erhält man aus (2,10), indem man dort n gemäß (3,1) ersetzt.

Bei der Wärmeleitungsgleichung (2,11) betrachten wir zunächst das letzte Glied. Wir bilden aus (3,7), $\text{grad } p = 0$ und $\partial I_i / \partial T = C_{pi}$ benutzend,

$$\text{grad } I_i = C_{pi} \text{ grad } T + 2 p \sum_k B_{ik}^* \text{ grad } \gamma_k \\ - 2 p \sum_{k,l} B_{ik}^* \gamma_l \text{ grad } \gamma_k.$$

Wegen $\sum \vec{j}_i = 0$ folgt daraus

$$\sum_i \vec{j}_i \text{ grad } I_i = \sum_i C_{pi} \vec{j}_i \text{ grad } T - 2 p \sum_{i,k} B_{ik}^* \vec{j}_i \text{ grad } \gamma_k.$$

Indem wir in dem letzten Glied dieser Gleichung \vec{j}_i gemäß (2,8) ersetzen und dabei die sehr kleinen Produkte $B D_T$ weglassen, wird unter Verwendung von (2,9), (3,3) und (3,10) aus (2,11)

$$n C_p \frac{dT}{dt} - (1 - n B^*) \frac{\partial p}{\partial t} = \text{div} \left[\lambda \text{ grad } T \right. \\ \left. + p (1 - n B) \sum_{i,k} D_{T,i} \left(\frac{\partial_{ik}}{\gamma_i} + 2 n B_{ik} \right) \text{ grad } \gamma_k \right] \quad (4,1) \\ - \sum_i C_{pi} \vec{j}_i \text{ grad } T + 2 p n \sum_{i,k,l} B_{ik}^* D_{il} \text{ grad } \gamma_l \text{ grad } \gamma_k.$$

Nun nehmen wir einige Vereinfachungen vor. Nach der kinetischen Theorie sind bei hinreichender Verdünnung pD_{ik} und $pD_{T,i}$ druckunabhängig. Wenn aber Dreierstöße von Molekülen ins Gewicht fallen, und sich die Verkürzung der freien Weglänge infolge des endlichen Moleküldurchmessers bemerkbar macht, so werden diese Größen druckabhängig, ganz grob⁸ wie $1 + ((nB))$. Gemäß Voraussetzung (3,2) können wir diese Druckabhängigkeit und ebenso alle übrigen B -haltigen Glieder in (4,1) vernachlässigen bis auf das letzte, in welchem ja B nicht in der Form $1 + ((nB))$ auftritt. Von diesem Glied wird sich vielmehr gleich herausstellen, daß es schon bei $p = 1$ at von derselben Größe sein kann wie der Beitrag der Diffusionswärme, d. i. der D_T enthaltende Term. Somit kommt statt (4,1)

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div} \left(\lambda \operatorname{grad} T + p \sum_i D_{T,i} \operatorname{grad} \ln \gamma_i \right) - \sum_i C_{pi} \vec{j}_i \operatorname{grad} T + 2 p n \sum_{i,k,l} B_{ik}^* D_{il} \operatorname{grad} \gamma_l \operatorname{grad} \gamma_k. \quad (4,2)$$

Und, ebenso wie in (2,10), ist darin nun einfach zu setzen

$$n \approx p/R T. \quad (4,3)$$

Gegenüber der früheren, an Hand der Gastheorie aufgestellten Wärmeleitungsgleichung⁹ sind in (4,2) die beiden letzten Glieder neu. Das vorletzte Glied trat nur deshalb früher nicht auf, weil die C_{pi} alle gleich angenommen waren. Dann verschwindet es wegen $\sum \vec{j}_i = 0$. Es ist für die weitere Diskussion nicht wichtig, da sein Einfluß sehr ähnlich ist demjenigen der γ -Abhängigkeit von C_p , welchen wir vernachlässigen werden. Das letzte Glied von (4,2) werde als das *Mischungswärme- oder Realitätsglied* bezeichnet. Ebenso wie das *Diffusionswärmeglied*, d. i. der D_T -haltige

⁸ Da für Gase bei 0°C , 1 at $B/V \ll 1$ gilt, ist also D_T/D und damit der Thermoeffusionsfaktor α (vgl. 4,4) bis zu Drucken von einigen at fast konstant. Dies wurde experimentell bestätigt von T. L. Ibbs, K. E. Grew u. A. Hirst, Proc. phys. Soc. **41**, 456 [1929]; K. E. Grew, Nature [London] **156**, 267 [1945]. Zusatz b. d. Korr.: Messungen in großem Druckbereich wurden erstmals von E. W. Becker u. A. Schulzeff, Naturwiss. **35**, 218 [1948] gemacht; danach ändert sich α bei H_2/CO_2 um 1,5% bzw. bei N_2/CO_2 um 3% zwischen 0 und 1 at, bei 90 bzw. 50°C , im Einklang mit obiger Abschätzung. Die starke Änderung bei N_2/NH_3 (um 50% pro at) hängt wohl mit der Kleinheit des Absolutbetrags von α in diesem Fall zusammen.

⁹ Gl. (1,39) der 2. Arbeit aus Anm. 4.

Term, stellt es — Vorhandensein von Gradienten der Molenbrüche vorausgesetzt — eine echte „Temperaturquelle“ in dem Gas dar.

Wir vereinfachen weiter, indem wir uns von nun an auf binäre Gemische beschränken. Dazu setzen wir, (2,9) benutzend,

$$\gamma_1 = \gamma, \gamma_2 = 1 - \gamma; D_{11} - D_{12} = D_{22} - D_{21} = D; D_{T,1} = -D_{T,2} = D \alpha \gamma (1 - \gamma) \quad (4,4)$$

und

$$B_{11}^* - 2 B_{12}^* + B_{22}^* = b^*. \quad (4,5)$$

Eintragen in (2,10) und (4,2) ergibt

$$n \frac{d\gamma}{dt} = \operatorname{div} n D \left[\operatorname{grad} \gamma + \alpha \gamma (1 - \gamma) \operatorname{grad} \ln T \right], \quad (4,6)$$

$$n C_p \frac{dT}{dt} - \frac{\partial p}{\partial t} = \operatorname{div} (\lambda \operatorname{grad} T + \bar{\alpha} p D \operatorname{grad} \gamma) - (C_{p1} - C_{p2}) \vec{j}_1 \operatorname{grad} T + p n b^* \cdot 2 D \operatorname{grad}^2 \gamma. \quad (4,7)$$

Wenn wir nun noch die T - und γ -Abhängigkeiten von n , D , α , C_p und λ außer acht lassen und konsequenterweise $C_{p1} - C_{p2} = 0$ setzen, wenn wir ferner in (4,6) das in unserem Zusammenhang unwichtige Thermoeffusionsglied streichen und $\partial p / \partial t = 0$ nehmen, so bekommen wir mit den Abkürzungen

$$K = \frac{\lambda}{n C_p}, \delta T_a = \alpha \frac{R}{C_p} T, \delta T_b = \frac{p b^*}{C_p} = \frac{b^*}{V} \frac{R}{C_p} T \quad (4,8)$$

an Stelle von (4,6 und 7)

$$\frac{d\gamma}{dt} = D \Delta \gamma, \quad (4,9)$$

$$\frac{dT}{dt} = K \Delta T + \delta T_a \frac{d\gamma}{dt} + \delta T_b \cdot 2 D \operatorname{grad}^2 \gamma. \quad (4,10)$$

K ist der Temperaturleitkoeffizient, δT_a das Maß für den (druckunabhängigen) Diffusionsthermoeffekt, δT_b das Maß für den (druckproportionalen) Realitätseffekt, $\Delta = \operatorname{Laplace-Operator}$. (4,10) besagt, daß die Produktion von Mischungswärme ($<$ oder > 0 je nach Vorzeichen von δT_b) maximal ist im Schlitz (vgl. Abb. 1) und symmetrisch dazu erfolgt (s. aber § 7); Diffusionswärme dagegen wird im Schlitz nicht entwickelt ($d\gamma/dt = 0$), und im übrigen antisymmetrisch zu diesem.

Wir überzeugen uns noch, daß bei vollständiger Vermischung (4,10) die vom I. Hauptsatz geforderte mittlere Temperaturänderung ergibt. Wir denken dabei an die stationäre Meßmethode (vgl. Abb. 1). Die beiden Gasströme (I, II), welche beim

Eintritt die Komponente 1 mit den Molenbrüchen $\gamma_{-\infty(I, II)}$ enthalten und die Temperatur $T_{-\infty}$ haben, sollen mit der Geschwindigkeit w in der $+z$ -Richtung das Doppelrohr durchfließen und es völlig vermischt mit γ_{∞} , T_{∞} wieder verlassen. Die Gln. (4.9) und (4.10) lauten nach (1.11) in diesem Fall

$$w \frac{\partial \gamma}{\partial z} = D \Delta \gamma, \quad (4, 11)$$

$$w \frac{\partial T}{\partial z} = K \Delta T + \delta T_a w \frac{\partial \gamma}{\partial z} + \delta T_B \cdot 2 D \text{ grad}^2 \gamma. \quad (4, 12)$$

Wir integrieren nun (4.12) über das Volumen v des Doppelrohrs, setzen die Wände als adiabatisch voraus, dividieren durch den Gesamtquerschnitt q beider Rohre und bezeichnen Mittelwerte über diesen durch doppeltes Überstreichen. Dies gibt

$$\begin{aligned} \frac{w}{q} \int \frac{\partial T}{\partial z} dv &= w \overline{(T_{\infty} - T_{-\infty})} = \delta T_a w \overline{(\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty})} \\ &+ \frac{\delta T_B}{q} \int 2 D (\text{div } \gamma \text{ grad } \gamma - \gamma \Delta \gamma) dv. \end{aligned}$$

Wegen der Teilchenenerhaltung ist $\overline{\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}} = 0$, und wir bekommen, (4.11) und nochmals den Gaußschen Satz benutzend,

$$\begin{aligned} \overline{T_{\infty} - T_{-\infty}} &= - \frac{\delta T_B}{q} \int 2 \gamma \frac{\partial \gamma}{\partial z} dv \\ &= - \delta T_B \overline{(\gamma^2_{\infty} - \gamma^2_{-\infty})}. \end{aligned} \quad (4, 13)$$

Nach der Bedeutung von δT_B , (4.8), ist dies äquivalent mit

$$\overline{(C_p T + p b^* \gamma^2)_{\infty}} = \overline{(C_p T + p b^* \gamma^2)_{-\infty}}.$$

Aus (3.5) folgt aber für ein binäres Gemisch

$$I = C_p T + p b^* \gamma^2 + p [B_{22}^* + 2 (B_{12}^* - B_{22}^*) \gamma],$$

also ist (4.13) gleichbedeutend mit

$$\overline{I_{\infty}} = \overline{I_{-\infty}}.$$

Dies verlangt gerade der I. Hauptsatz, von dem wir — (1.15) — ausgingen.

Jetzt können wir eine qualitative numerische Diskussion von (4.10) vornehmen. Wenn keine Wärmeleitung vorhanden wäre ($K = 0$), so würde bei der eben besprochenen stationären Anordnung die Diffusionswärme gemäß (4.10) die Temperaturdifferenz hervorrufen

$$\begin{aligned} (T_{\infty} - T_{-\infty})_a &= \delta T_a (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \\ &= \pm \delta T_a \frac{1}{2} (\gamma_{II} - \gamma_I)_{-\infty}. \end{aligned} \quad (4, 14)$$

Dabei wurde $\gamma_{\infty} = \frac{1}{2} (\gamma_I + \gamma_{II})_{-\infty}$ verwendet. $\gamma_{-\infty, I, II}$ bezeichnen die Zusammensetzung der Gasströme beim Eintritt, das obere (untere) Vorzeichen gilt für Rohr I (II). Dem überlagert sich die durch die Mischungswärme bewirkte Temperaturdifferenz. Für diese gilt — ohne Wärmeableitung an die Wände und bei vollständigem Temperaturausgleich im Gasraum — nach (4.13)

$$(T_{\infty} - T_{-\infty})_B = \delta T_B \cdot \frac{1}{4} (\gamma_{II} - \gamma_I)^2_{-\infty}. \quad (4, 15)$$

Die γ -Faktoren in (4.14 und 15) besagen, daß der Realitätseffekt rascher klein wird als der Diffusionsthermoeffekt, wenn man die diffundierenden Mischungen immer ähnlicher macht. Ferner verschwindet nach (4.8) der Realitätseffekt, wenn $p \rightarrow 0$ geht. Für quantitative Angaben über δT_B stehen nur wenige experimentelle Daten zur Verfügung. An H_2/N_2 -Gemischen wurde gemessen¹⁰: bei 0° C $b = B_{11} - 2B_{12} + B_{22} = -21,7$; bei 20° C $b = -19,0$ cm³/Mol. Daraus folgt — vgl. (3.4) und (4.5) —, daß $b^* = -58,7$ cm³/Mol. Aus (4.8) ergibt sich für 1 at, 0° C, d. h. $V = 22,4 \cdot 10^3$ cm³/Mol, der Wert $\delta T_B = -0,003 RT/C_p$. Da ferner¹¹ $\alpha \approx 0,3$, ist also

$$|\delta T_B / \delta T_a| \approx 0,01 \quad \text{für } H_2/N_2, 0^\circ C, 1 \text{ at.} \quad (4, 16)$$

In anderen Fällen erhält man aber ein wesentlich anderes Bild. Mangels vollständigerer Daten betrachten wir eine Mischung ideales Gas (2)/CO₂ (1), d. h. wir setzen $B_{12} = B_{22} = 0$. Experimentell bekannt ist¹²: bei 203° K $B_{11} = -312$, bei 248° K $B_{11} = -212$ cm³/Mol. Dies ergibt $B_{11}^* = b^* = -760$ cm³/Mol. Bei 1 at, 225° K wird also $\delta T_B = -0,041 RT/C_p$. Nun ist — vgl. Tab. 2 — bei A/CO₂ und 194° K $\alpha \approx 0,026$, also gilt

$$\begin{aligned} \delta T_B / \delta T_a &\approx 1,6 \\ \text{für A/CO}_2, 200^\circ K, 1 \text{ at.} \end{aligned} \quad (4, 17)$$

Hier überwiegt der Realitätseffekt. Man muß in solchen Fällen bei vermindertem Druck messen, um den reinen Diffusionsthermoeffekt zu erhalten.

B. Experimente

§ 5. Die Versuchsanordnung

Der vakuumdichte Strömungsapparat (Abb. 1) war so klein, daß er in einem das Temperaturbad enthal-

¹⁰ T. T. H. Verschoyle, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **111**, 552 [1926].

¹¹ Z. B. 3. Arbeit aus Ann. 4.

¹² O. Maass u. J. H. Mennie, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **110**, 198 [1926].

tenden 2-l-Dewar-Gefäß Platz hatte. Er bestand im wesentlichen aus dem als Bohrungen in einem Rundmessingstück ausgebildeten Doppelrohr $R_{I,II}$ (je 0,75 cm \varnothing). Die Gase treten durch die kupfernen Kühlschlangen $Z_{I,II}$ (oben aus Neusilber) ein, durch A aus. Die Meßdrähte D aus 8- μ -Goldwollastondraht sind mittels der Klemmen K und des Schiebers s an dem Kopfteil P befestigt, der nach dem Einschieben mit dem Flansch F verlötet wird. Die Zuführungsdrähte laufen in den Neusilberrohren $r_{I,II}$ und treten außerhalb des Temperaturbads in diese ein. Der Schieber s enthält den mit dem Netz N bedeckten Diffusionsschlitz.

Die Meßdrähte hatten je etwa 15Ω bei 20°C . Ihr Widerstand — und damit die Gastemperatur — wurde mittels einer Wheatstone-Brücke und einem Siemens-Standard-Galvanometer (etwa 3 sec, 7Ω , $1,6 \cdot 10^{-8}$ Amp/mm/m) gemessen. Von 100°C bis herab zu fast 20°K war der Widerstand der absoluten Temperatur proportional. Die Ablesegenauigkeit und die Temperaturschwankungen in den Bädern betrugen etwa $0,002^\circ$, Thermokräfte waren vermieden.

Außer in Wasser von Zimmertemperatur wurde in Kohlensäureschnee-Aceton-Gemisch (194°K) gemessen, in flüssigem Sauerstoff (89°K) und einmal in flüssigem Wasserstoff (20°K). Für die Messungen bei 372°K wurde ein von siedendem Wasser umgebenes Ölbad verwendet.

Die vollständige Versuchsanordnung zeigt Abb. 2. Die Gase treten aus den Stahlbomben B aus, die gewünschte Geschwindigkeit wird mittels der Nadelventile N grob (etwas zu groß) eingestellt. Die petroleumgefüllten Manometer M_1 mit den (für verschiedene Meßbereiche auswechselbaren) Kapillaren K_1 dienen, nach Eichung als Geschwindigkeitsmesser. Mittels der Ventile N_1 wird die Geschwindigkeit fein eingestellt, der Überschuss entweicht durch die Kapillaren K. Neben diesen befinden sich Hg-Sicherheits-

abschlüsse. In den Leitungen von N bis N_1 herrscht stets nahezu Atmosphärendruck, von N_1 ab ein zwischen 1 at und einigen Torr beliebig einstellbarer, verminderter Druck. Dieser wird durch eine rotierende Ölluftpumpe erzeugt und an M_2 abgelesen. Zur Grobeinstellung des Drucks dient der Drosselhahn H_3 , zur Feinregulierung wird durch das Nadelventil N_2 Luft eingelassen, die von dem Gasstrom sofort wieder in die Pumpe gespült wird. Die Hähne $H_{1,2}$ gestatten es, die Gasströme wahlweise durch den im Dewar-Gefäß befindlichen Strömungsapparat S oder, zur Feststellung des Nullwerts der Temperaturdifferenz, an ihm vorbeigehen zu lassen. F sind Trockenfallen, V ein 2-l-Puffervolumen, das aber auch entbehrt werden kann.

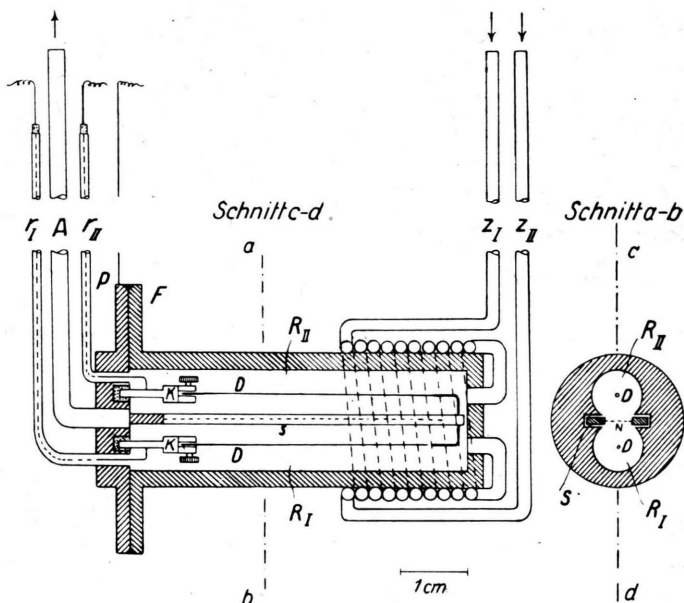


Abb. 1. Apparat zur stationären Diffusionswärmemesung bei tiefen Temperaturen und vermindertem Druck.

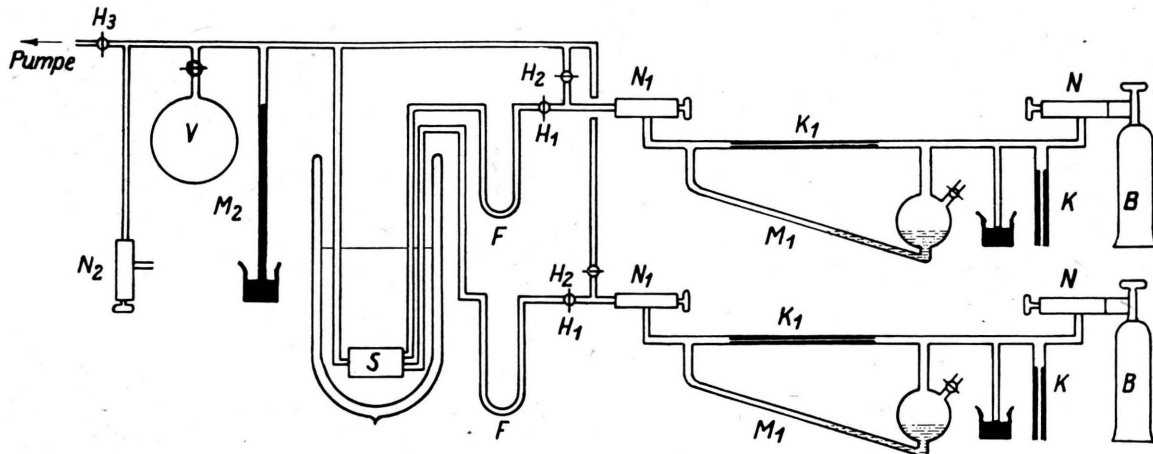


Abb. 2. Versuchsanordnung für Diffusionsuntersuchungen bei tiefen Temperaturen und einstellbarem Druck.

§ 6. Die Meßmethode

Die beste Meßmethode ist, theoretisch, die des Temperaturlinienintegrals¹³. Bei ihr wird die Proportionalität der mittleren Temperatur $\overline{T-T_0}$ des Meßdrahts mit der mittleren Gasgeschwindigkeit \bar{w} bei kleinen \bar{w} benutzt. (In Abb. 3 ist dies undeutlich, weil in dem Apparat aus Abb. 1 die Diffusion schon vor Erreichen des Meßdrahts einsetzt.) Zur Messung sehr kleiner Werte von α ist

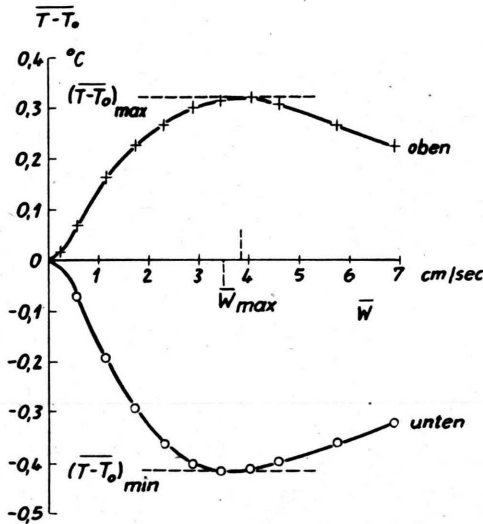


Abb. 3. Stationäre Diffusionstemperaturdifferenzen $\overline{T-T_0}$, gemessen bei verschiedenen Gasgeschwindigkeiten \bar{w} mit dem Apparat aus Abb. 1 an N_2 (oben)/A (unten) bei 20 °C, 700 Torr.

dies aber unzuweckmäßig wegen der Kleinheit der Galvanometerauslässe. Dann ist die Messung der extremalen Temperaturdifferenz vorzuziehen. Dieses Verfahren wurde durchwegs benutzt. Ein Beispiel zeigt Abb. 3; dem dortigen \bar{w}_{\max} entspricht ein Gasverbrauch von etwa 1,6 cm³/sec bei 700 Torr.

Zur Interpretation von $(\overline{T-T_0})_{\text{extr}}$ machen wir eine Dimensionsbetrachtung. Ohne Diffusion in der z -Richtung — sie ist bei nicht zu kleiner Geschwindigkeit unerheblich — und mit $\delta T_B = 0$ lauten (4,11) und (4,12)

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

$$w \frac{\partial T}{\partial z} = K \left(\frac{\partial^2 T}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 T}{\partial y^2} \right) + \delta T_a w \frac{\partial \gamma}{\partial z}.$$

¹³ 4. Arbeit aus Anm. 4.

Die Randbedingungen sind $\gamma = \gamma_{-\infty}$ für $z = 0$, $\gamma = \gamma_{\infty}$ im Schlitz, $\partial \gamma / \partial n = 0$ an der Wand; $T = T_0$ für $z = 0$, Schlitz und Wand. Nun bezeichnen wir die mittlere Gasgeschwindigkeit mit

$$\bar{w} = \frac{1}{R_0^2 \pi} \int \int w \, dx \, dy$$

(Integration über einen Rohrquerschnitt, $R_0 =$ Rohrradius), führen die neuen Variablen ein

$$\xi = x/R_0; \eta = y/R_0; \zeta = Dz/R_0^2 \bar{w} \quad (6,1)$$

und setzen

$$w = \bar{w} \varphi(\xi, \eta, \zeta); \quad \gamma - \gamma_{\infty} = (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \Gamma; \\ T - T_0 = \delta T_a (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \Theta.$$

Dann hat man

$$\varphi \frac{\partial \Gamma}{\partial \zeta} = \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Gamma}{\partial \eta^2}; \\ \varphi \frac{\partial \Theta}{\partial \zeta} = \frac{K}{D} \left(\frac{\partial^2 \Theta}{\partial \xi^2} + \frac{\partial^2 \Theta}{\partial \eta^2} \right) + \varphi \frac{\partial \Gamma}{\partial \zeta}$$

mit den Randbedingungen: $\Gamma = -1$ für $\zeta = 0$, $\Gamma = 0$ im Schlitz, $\partial \Gamma / \partial n = 0$ an der Wand, $\Theta = 0$ für $\zeta = 0$, Schlitz und Wand. Somit gilt

$$T = T(\xi, \eta, \zeta), \quad \Theta = \Theta(\xi, \eta, \zeta K/D).$$

Γ und Θ hängen außerdem noch von der Gestalt des Rohres ab. Für die mittlere Temperatur am Meßdraht der Länge L ,

$$\overline{T-T_0} = \frac{1}{L} \int_0^L (T-T_0)_{x=y=0} \, dz,$$

ergibt sich mit $\zeta_L = DL/R_0^2 \bar{w}$ also

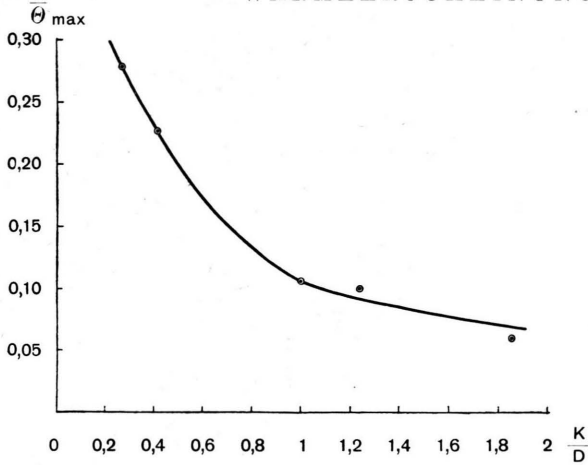
$$\overline{T-T_0} = \delta T_a (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \frac{1}{\zeta_L} \int_0^{\zeta_L} \Theta \left(0, 0, \zeta, \frac{K}{D} \right) d\zeta \\ = \delta T_a (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \bar{\Theta} \left(\zeta_L, \frac{K}{D} \right).$$

Wir wählen nun \bar{w} so, daß $\overline{T-T_0}$ extremal wird, d. h. ζ_L so, daß $\partial \bar{\Theta} / \partial \zeta_L = 0$. Dies sei der Fall für $\zeta_L = \zeta_{L, \max}$ oder $\bar{w} = \bar{w}_{\max}$, wo nach (6,1)

$$\bar{w}_{\max} = DL/R_0^2 \zeta_{L, \max}. \quad (6,2)$$

Ferner gilt — vgl. (4,8) —

$$(\overline{T-T_0})_{\text{extrem}} = T_0 \frac{R}{C_p} \alpha (\gamma_{\infty} - \gamma_{-\infty}) \bar{\Theta}_{\max} \left(\frac{K}{D} \right). \quad (6,3)$$

Abb. 4. Die Eichfunktion $\bar{\Theta}_{\max}$ aus Gl. (6,3).

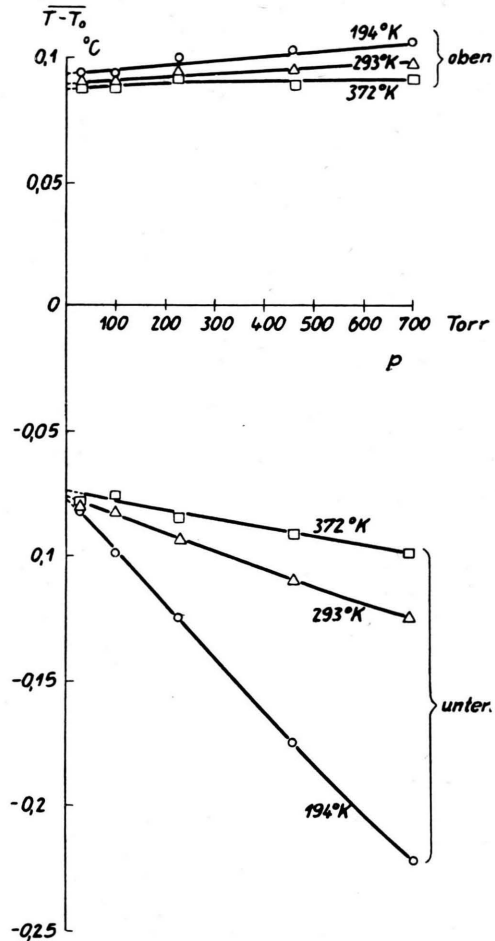
Berücksichtigung der Diffusion in der z -Richtung ändert am Ergebnis nichts Wesentliches.

Wenn man $\bar{\Theta}_{\max}$ kennt, so kann man nach (6,3) aus der gemessenen Temperaturdifferenz α berechnen. $\bar{\Theta}_{\max}$ ist durch Eichung zu bestimmen. Dazu wurde benutzt die Diffusion von 20% H_2 , 80% $N_2 \leftrightarrow N_2$ ($K/D = 0,28$ bzw. $0,42$), $N_2 \leftrightarrow A$ ($K/D = 1$) und $H_2 \leftrightarrow 78,5\% H_2$, $21,5\% N_2$ ($K/D = 1,24$ bzw. $1,86$), stets bei $20^\circ C$, 700 Torr. Die zugehörigen α -Werte sind aus Tab. 2 zu ersehen. Abb. 4 zeigt die erhaltene Eichkurve. — Analog könnte man, im Prinzip, aus \bar{w}_{\max} gemäß (6,2) auf D schließen.

Das Diffusionstemperaturfeld ändert sich nicht mit dem Druck, wenn gleichzeitig die Gasgeschwindigkeit so variiert wird, daß die pro Zeiteinheit durch die Rohre strömende Molmenge, d. h. $p\bar{w}$, unverändert bleibt. Dann behält nämlich, wegen $pD = \text{const}$, nach (6,1) ζ seinen Wert bei, und alle andern reduzierten Größen ξ , τ , Γ , Θ sind ohnehin druckunabhängig. Voraussetzung ist allerdings dabei, daß das Stromlinienbild $\varphi(\xi, \tau, \zeta)$ druckunabhängig ist. Dies wird durch das Auftreten von Schwerekonvektion etwas eingeschränkt (s. § 7). Und ferner wird, bei festgehaltenem $p\bar{w}$, die Diffusionstemperatur dann druckabhängig sein, wenn ein merklicher Realitätseffekt vorhanden ist. Dessen experimentellem Nachweis wenden wir uns nun zu.

§ 7. Die Druckabhängigkeit des Temperatureffekts der Diffusion

Die Abb. 5—8 enthalten die Ergebnisse. Längs der Kurven ist jeweils $p\bar{w} = \text{const}$. Dies bedeutet

Abb. 5. Diffusionstemperaturdifferenz für A (oben)/CO₂ (unten) in Abhängigkeit vom Druck. $p\bar{w} = 1,7; 2,1; 2,5$ at cm/sec bei $194; 293; 372^\circ K$.

einfach, daß die an M_1 aus Abb. 2 abzulesende Druckdifferenz festgehalten wurde; M_1 befindet sich ja nahezu auf Atmosphärendruck. Es wurde immer \bar{w} etwas kleiner als \bar{w}_{\max} gewählt.

Abb. 5 zeigt in ihrem unteren Teil einen großen Realitätseffekt und damit die Richtigkeit der Abschätzung (4,17). Mit zunehmender Temperatur nimmt der Effekt stark ab. Daß er oben viel kleiner und entgegengesetzt ist, wird uns noch beschäftigen.

Von Abb. 6 betrachten wir zunächst die Kurven N_2/CO_2 und N_2/C_2H_4 (Äthylen). Beide zeigen wieder deutlich die Mischungswärme. Erstere sind jedoch gebogen, letztere gerade. Ursache dieses Unterschieds ist die Schwerekonvektion. N_2 und CO_2 haben stark verschiedenes, N_2 und C_2H_4 glei-

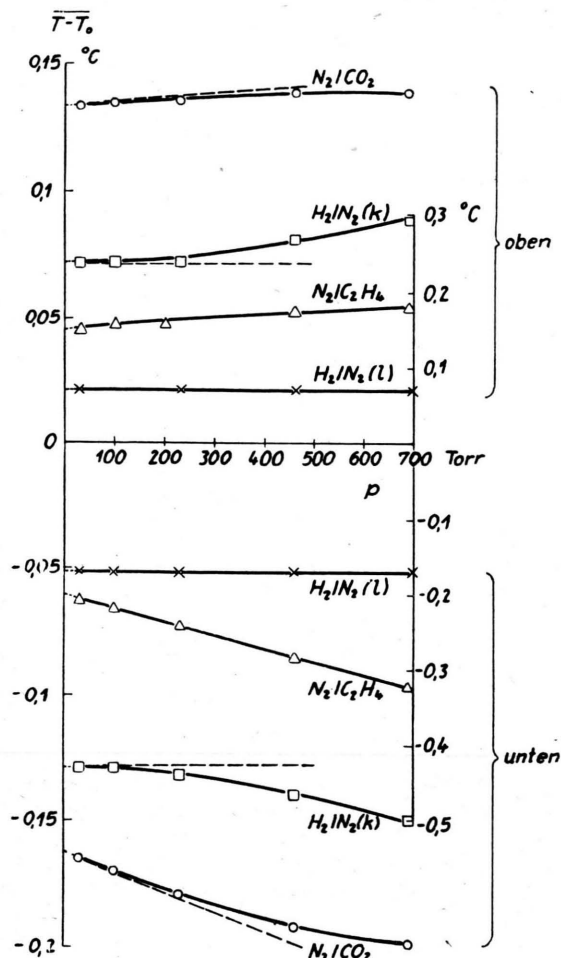


Abb. 6. Diffusionstemperaturdifferenz in Abhängigkeit vom Druck, bei 293°K. $H_2/N_2(l)$ mit langem Strömungsapparat (s. Text) und $p\bar{w} = 13$ at cm/sec; alles übrige mit Apparat aus Abb. 1 und $p\bar{w} = 2,1$ at cm/sec. Für H_2 -Kurven: rechter Ordinatenmaßstab. Erstgenanntes Gas oben.

ches Molekulargewicht. Verschiedenes Molekulargewicht bedeutet aber horizontale Dichtegradienten in den (horizontal liegenden) Rohren R_I, II (Abb. 1) und Ausbildung von Schwerkonzentrationszirkeln (Geschwindigkeit w_K) in R_I, II , welche sich der Längsströmung überlagern. Wenn nun aber $p\bar{w} = \text{const}$, so gilt tatsächlich $w_K/\bar{w} \sim p^2$, weil die w_K hervorrufoende Kraft, die Schwere pro Volumeinheit, selbst druckproportional ist.

Man sieht dies auch sofort aus der Navier-Stokeschen Gleichung für stationäre Strömung

$$\varrho (\vec{u}_S \text{ grad}) \vec{u}_S - \eta \Delta \vec{u}_S + \text{grad } p = \varrho \vec{R}$$

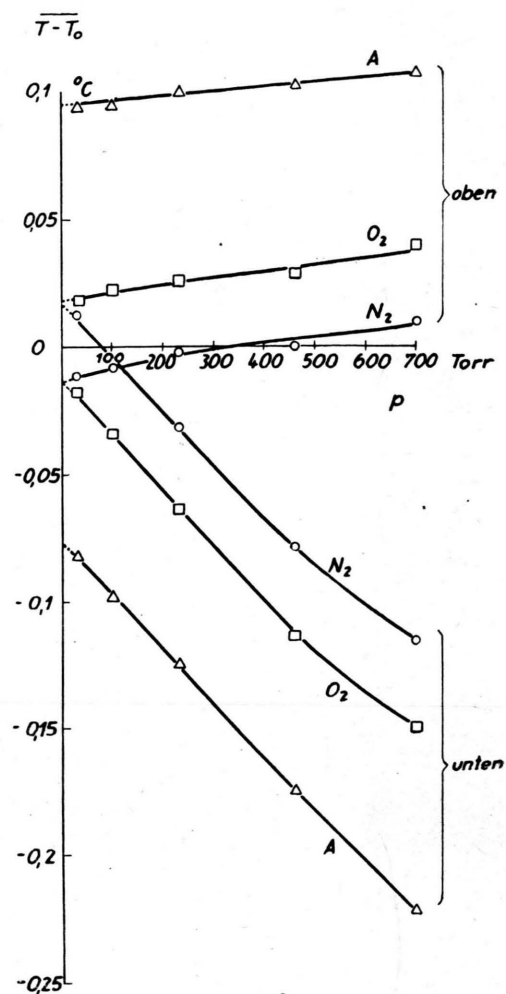


Abb. 7. Diffusion gegen CO_2 (unten) bei 194°K, $p\bar{w} = 1,7$ at cm/sec.

[ϱ Dichte, \vec{u}_S Geschwindigkeit, η Zähigkeit, \vec{R} (Schwer-) Kraft pro Masseneinheit]. Für $\vec{s} = \varrho \vec{u}_S$ gilt also

$$(\vec{s} \text{ grad}) \vec{s} - \eta \Delta \vec{s} + \varrho \text{ grad } p \approx \varrho^2 \vec{R} = \text{const} \cdot p^2 \vec{R}.$$

Ohne Schwere, $\vec{R} = 0$, sei $\vec{s} = \vec{s}_0$. Berücksichtigung von \vec{R} ergibt in nächster Näherung $\vec{s} = \vec{s}_0 + p^2 \vec{s}_1$, wie behauptet.

Dies wird weiter bestätigt durch die H_2/N_2 -Kurven aus Abb. 6. Die Kurven (l) sind aufgenommen mit einem eigens gebauten, sehr langgestreckten Strömungsapparat (Länge 20 cm, jedes Rohr 0,3 cm \varnothing), dessen Rohre vertikal gestellt wurden. Infolge seiner Gestalt war die Schwere-

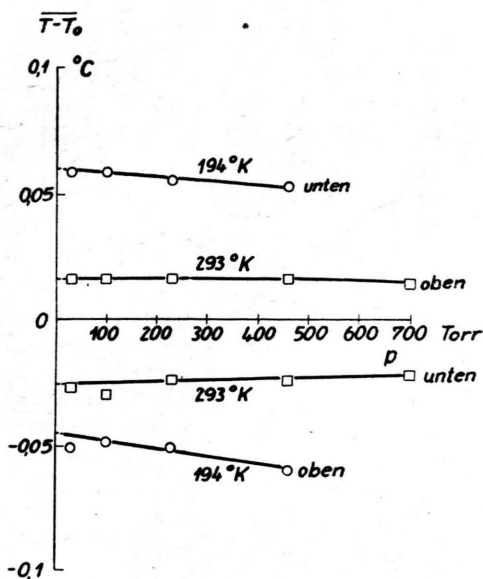


Abb. 8. Diffusion C_2H_4 (oben)/ CO_2 (unten). $p\bar{w} = 1,7$; 2,1 at cm/sec bei 194; 293° K.

konvektion unmerklich und die Diffusionstemperaturdifferenz, in Übereinstimmung mit Abschätzung (4,16), sicher innerhalb 1 % druckunabhängig. Bei dem kurzen Apparat von Abb. 1 macht sich dagegen die Schwerkongvektion bemerkbar, Kurven H_2/N_2 (k). Der Realitätseffekt ist aber wieder unmerklich: die Tangente bei $p = 0$ verläuft parallel zur Abszisse.

Abb. 7 zeigt, daß bei N_2 , O_2 , A der Realitätseffekt kaum, der Diffusionsthermoeffekt erheblich von der Gasart abhängt. Im Fall N_2/CO_2 ist die Diffusionstemperaturdifferenz bei $p = 0$ umgekehrt wie bei 700 Torr. Nichtbeachtung der Druckabhängigkeit kann also sogar ein falsches Vorzeichen von α vortäuschen. Dieser Fall scheint bei den Diffusionstemperaturmessungen¹⁴ an H_2/He bei 20° K, 740 Torr vorgelegen zu haben. Sie ergaben einen Vorzeichenwechsel von α gegenüber seinem Wert bei 90° K, während nach Thermodiffusionsmessungen¹⁵, die ich erst später kennenlernte, α praktisch temperaturunabhängig sein muß. Leider konnten Diffusionstemperaturmessungen bei vermindertem Druck nicht nachgeholt werden.

An den 194° K-Kurven von Abb. 8 fällt auf, daß sich der Realitätseffekt als fast gleich große

¹⁴ L. Waldmann u. E. W. Becker, Z. Naturforsch. 3a, 180 [1948].

Abkühlung im oberen und unteren Rohr bemerkbar macht. Dieses Ergebnis hätte man eigentlich nach (4,10) in allen Fällen erwarten sollen. Das Realitätsglied $\delta T_B \cdot 2D \text{ grad}^2 \gamma$ bedeutet ja, da δT_B von γ nur wenig abhängt, für beide Röhre fast gleichgroße Erwärmung oder Abkühlung, welche an der Stelle des Diffusionsschlitzes am stärksten sein sollte. Dem widersprechen jedoch die Kurven der Abb. 5—7. Man kann die Versuchsergebnisse dahingehend zusammenfassen, daß der Realitätseffekt sich vornehmlich in dem Rohr zeigt, in welches das merklich nichtideale Gas einströmt, d. s. CO_2 bzw. C_2H_4 für die Abb. 5—7; handelt es sich aber um zwei gleichstark nichtideale Gase, so äußert er sich in jedem. Daß bei dem Apparat aus Abb. 1 und mit $\bar{w} = \bar{w}_{\max}$ die Gase sich erst beim Austritt „gewaltsam“ völlig vermischen, kann nicht der Grund der Diskrepanz sein. Überdies ist das Ergebnis qualitativ das gleiche, wenn der oben erwähnte langgestreckte Strömungsapparat verwendet und die Geschwindigkeit so klein gewählt wird, daß die Diffusion am Rohrende tatsächlich beendet ist. Andererseits können die beim Übergang von (4,1) zu (4,10) begangenen Vernachlässigungen nicht verantwortlich gemacht werden. Sie sind erstens unwesentlich und außerdem berührten sie gerade nicht das druckproportionale Glied. Die Frage muß vorläufig offen bleiben.

Jedenfalls ist aber gezeigt, daß man, um aus den Diffusionstemperaturdifferenzen nach (6,3) den Thermodiffusionsfaktor richtig zu erhalten, in vielen Fällen bei erniedrigtem Druck zu messen hat.

§ 8. Die Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors

Den Ergebnissen von § 7 gemäß wurden die weiteren α -Bestimmungen bei 30 Torr durchgeführt. Dies hat gleichzeitig den Vorteil rascher Einstellung des stationären Zustands. Die für die Auswertung von (6,3) benutzten Gasdaten sind in Tab. 1 wiedergegeben, die Resultate in Tab. 2 und den Abb. 9—11. $\alpha > 0$ bedeutet, daß sich das jeweils erstgenannte Gas bei der Diffusion erwärmt (bzw. im Temperaturgradienten die heiße Gegend bevorzugt). Fast in allen Fällen nimmt α mit T zu. Die Auswertung, getrennt für das obere und untere Rohr, lieferte stets nur wenig

¹⁵ A. van Itterbeek, O. van Paemel u. J. van Lierde, Physica 13, 231 [1947].

C_p/R					
	H ₂	N ₂ , O ₂	A	CO ₂	C ₂ H ₄
89°K	2,56	3,50	2,50	—	—
194	—	3,50	2,50	4,1	4,3
293	3,46	3,50	2,50	4,5	5,1
372	—	3,5	2,50	4,9	5,8

K bei 293°K, 760 Torr									
H ₂ -N ₂ -Gemisch				N ₂	O ₂	A	CO ₂	C ₂ H ₄	
γ_{N_2}	0,02	0,195	0,82	0,98					
	1,41	0,94	0,32	0,21	0,20	0,20	0,20	0,10	0,10

D bei 293°K, 760 Torr						
H ₂ /N ₂	N ₂ , O ₂ /A	N ₂ /O ₂	N ₂ , O ₂ /CO ₂	A/CO ₂	N ₂ , O ₂ , A/C ₂ H ₄	
0,76	0,20	0,22	0,16	0,14	0,15	

Tab. 1. Zur Auswertung nach Gl. (6,3) benutzte Gasdaten (C_p Molwärme, R Gaskonstante, K Temperaturleitkoeffizient in cm²/sec, D Diffusionskoeffizient in cm²/sec).*

* Die D -Werte, außer dem letzten (geschätzt), sind der 3. Arbeit aus Anm. 4 entnommen, alles Übrige den Landolt-Börnsteinschen Tabellen, 5. Auflage. Die für (6,3) benötigten K -Werte für Gemische wurden (außer bei H₂/N₂) durch lineare Interpolation gewonnen, die K/D -Werte bei Temperaturen $\neq 293^\circ\text{K}$ mittels der (groben) Annahme berechnet, daß $\lambda T/D$ temperaturunabhängig sei.

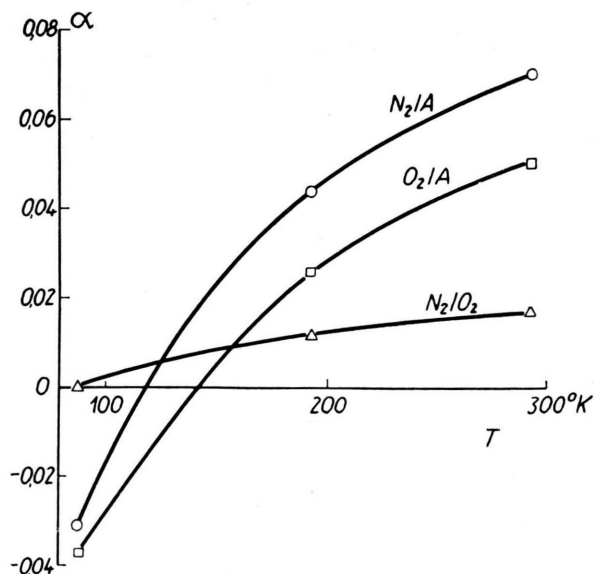


Abb. 9. Thermodiffusionsfaktor in Abhängigkeit von der Temperatur.

	89	194	293	372°K
H ₂ /N ₂ { $\gamma_{N_2} = 0,1$ $\gamma_{N_2} = 0,9$	0,14 0,08		0,42* 0,21*	
N ₂ /A	—0,031	0,044	0,070*	
O ₂ /A	—0,037	0,026	0,050	
N ₂ /O ₂	$\alpha < 0,001$	0,012	0,017	
N ₂ /CO ₂		—0,006	0,036	0,051
O ₂ /CO ₂		0,006	0,036	0,046
A/CO ₂		0,026	0,019	0,014
C ₂ H ₄ /N ₂		—0,018	—0,014	—0,013
C ₂ H ₄ /O ₂		—0,013	—0,005	0,001
C ₂ H ₄ /A		—0,007	0,027	0,041

Tab. 2. Experimentelle Thermodiffusionsfaktoren bei verschiedenen Temperaturen.

* Der 3. Arbeit aus Anm. 4 entnommen und als Eichwerte zugrundegelegt.

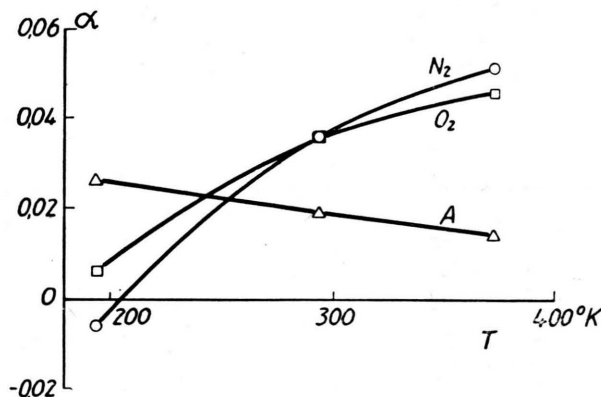


Abb. 10. Thermodiffusionsfaktor von N₂, O₂, A/CO₂.

verschiedene α -Werte (größter Unterschied 20%); es wurde überall der Mittelwert angegeben.

Abb. 9 zeigt den schon früher publizierten Vorzeichenwechsel¹. Da seinerzeit bei 700 Torr gemessen wurde, sind die früheren α -Werte gemäß Tab. 2 etwas zu korrigieren. Der Verlauf des α von N₂/O₂ stimmt fast genau überein¹⁶ mit dem des α von ³⁶A/⁴⁰A. Dies ist plausibel, da die relative Massendifferenz und die Molekularkräfte in beiden Fällen fast gleich sind.

An Abb. 10 ist bemerkenswert, daß α von A/CO₂ mit wachsendem T erheblich abnimmt. Vielleicht kann man dies mit der Anregung der CO₂-Knickschwingung, welche in dem Temperaturbereich erfolgt, in Verbindung bringen. Doch ist der Fall zu kompliziert für exakte gaskinetische Aussagen. Ebenfalls eine Abnahme von α mit zuneh-

¹⁶ L. G. Stier, Physic. Rev. **62**, 548 [1942].

mendem T , wenn auch schwächer, wurde an H_2/He beobachtet¹⁷. Wie Abb. 5 zeigt, würde man bei A/CO_2 durch Messung bei 700 Torr, 194° K. einen sehr falschen α -Wert erhalten (vgl. Einleitung). Die α -Werte für N_2 , O_2 , A/CO_2 aus der 3. Arbeit von Anm. 4 sind etwas zu korrigieren.

Abb. 11 zeigt besonders deutlich den mit der Temperatur steigenden Einfluß des Molekulargewichtsunterschieds auf α . Bei den gleichschweren C_2H_4 und N_2 , wo die zwischenmolekularen Kräfte allein bestimmen, ist $\alpha < 0$ für alle T . Die Wirkung der Kräfte wird bei C_2H_4/O_2 ganz ähnlich sein, jedoch überlagert sich nun der Masseneinfluß, wodurch ein Vorzeichenwechsel von α bei etwa 370° K bewirkt wird. Bei C_2H_4/A endlich sind die Verhältnisse qualitativ ähnlich, aber noch viel ausgeprägter. Übrigens wechselt auch α von C_2H_4/CO_2 zwischen 194 und 293° K sein Vorzeichen, wie Abb. 8 zeigt.

¹⁷ B. F. Murphey, Physic. Rev. **72**, 834 [1947].

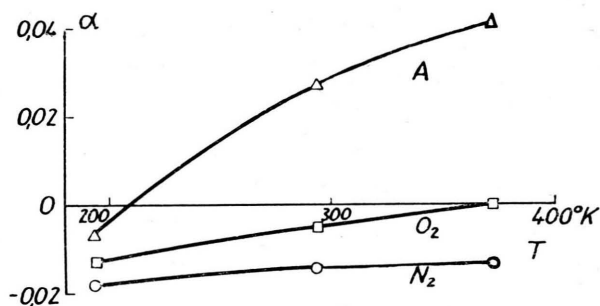


Abb. 11. Thermodiffusionsfaktor von C_2H_4/N_2 , O_2 , A .

Das festgestellte allgemeine Verhalten des Thermodiffusionsfaktors bei Temperaturänderung stimmt überein mit den Erfahrungen, die durch direkte Thermodiffusionsmessungen^{18–19} gewonnen wurden, und ist nach der kinetischen Theorie²⁰ qualitativ verständlich.

¹⁸ A. O. Nier, Physic. Rev. **57**, 338 [1940].

¹⁹ K. E. Grew, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A **189**, 402 [1947].

²⁰ R. Clark Jones, Physic. Rev. **58**, 111 [1940]; **59**, 1019 [1941].

Ergebnisse der Tieftemperaturforschung

VI. Kalorimetrische Messungen der Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei normalem Druck sowie des Äthylens und Propylens unterhalb und oberhalb vom Atmosphärendruck

Von KLAUS CLUSIUS* und FERDINAND KONNERTZ

Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforschg. **4a**, 117–124 [1949]; eingegangen am 2. August 1948)

In Anlehnung an eine frühere Untersuchung werden Meßverfahren zur kalorimetrischen Bestimmung der Verdampfungswärme flüssiger Gase bis 25 Atm. Druck angegeben. Folgende Ergebnisse wurden erhalten:

Gas	T°_{abs}	p in Atm.	Wahre Verdampfungswärme L in cal/Mol
Sauerstoff	90,19	1,000	1630,0 \pm 1,5
	143,4	0,157 ₅	3424 \pm 4
	169,5	1,00 ₂	3201 \pm 3
	191,9	3,16	2993 \pm 5
	209,8	6,54	2787 \pm 5
Äthylen	236,0	15,62	2313 \pm 5
	254,0	25,51	1877 \pm 5
Propylen	193,1	0,173	4737 \pm 10
	225,4	0,996	4416 \pm 9
	268,2	5,03	3895 \pm 10
	288,4	8,85	3589 \pm 12

Verdampfungswärmen oberhalb des Atmosphärendrucks sind kalorimetrisch nur bei wenigen Stoffen gemessen worden. Henning¹ ver-

* Zürich, Rämistr. 76.

¹ F. Henning, Ann. Physik (4) **21**, 850 [1906]; **29**, 441 [1909].

folgte die Verdampfungswärme des Wassers bis etwa 10 Atm. Druck, Osborne und van Dusen² die des Ammoniaks bis 22 Atm. In den meisten Fällen hat man sich mit einer Berech-

² N. S. Osborne u. M. S. van Dusen, Bur. Standards J. Res. **14**, 439 [1918].

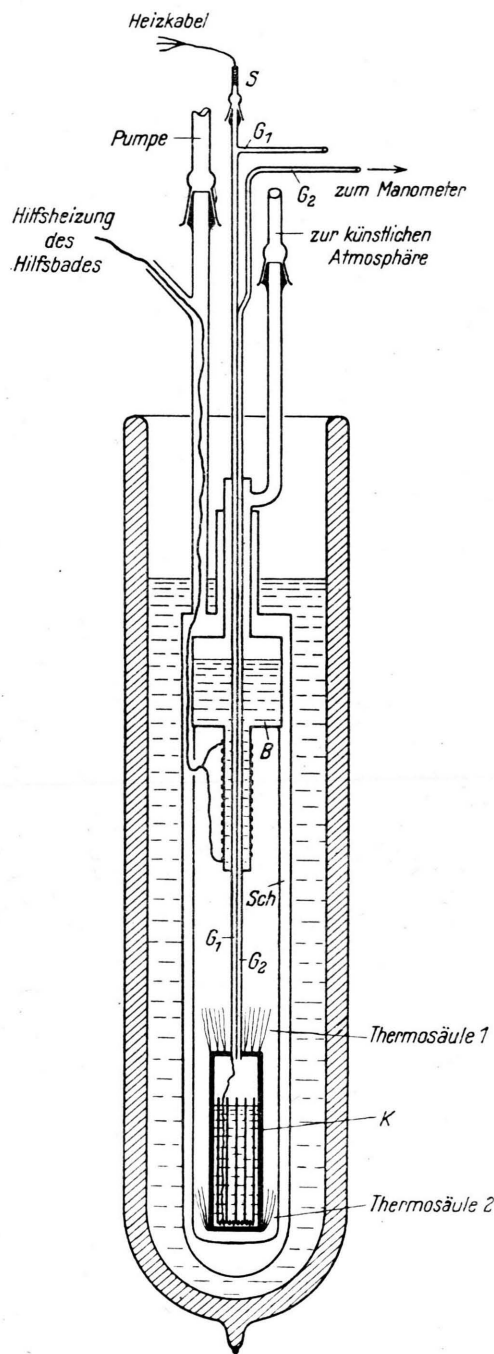


Abb. 1. Anordnung zur Messung der Verdampfungswärme flüssiger Gase bis 25 Atm. Druck.

nung aus der Neigung der Dampfdruckkurve und den Volumina der koexistierenden Zustände gasförmig-flüssig begnügt.

Vor einigen Jahren haben wir eine Präzisionsapparatur zur kalorimetrischen Messung von Verdampfungswärmen bei und unterhalb von Atmo-

sphärendruck entwickelt³. Diese erprobten wir nun an Äthylen und Propylen auf ihre Eignung zur Bestimmung der Verdampfungswärme oberhalb des Atmosphärendrucks. Dazu waren gewisse Abänderungen des ursprünglichen Verfahrens notwendig, auf die kurz eingegangen sei.

Zur Versuchsmethodik

Eine bekannte elektrische Leistung wird der im kupfernen Kalorimeter K befindlichen Heizspule zugeführt, die unmittelbar im flüssigen Gas liegt (Abb. 1). Dessen Druck wird durch Regelung der Strömungsgeschwindigkeit des Dampfes konstant gehalten, so daß Isothermie herrscht. Die Gasmenge wird volumenometrisch bestimmt. Alle Wärmeverluste lassen sich durch Variation der Heizenergie und rechnerische oder graphische Extrapolation der erhaltenen Werte auf unendlich große Verdampfungsgeschwindigkeit ausschalten. Dadurch wird jeder Wert aus 10 bis 20 Einzelbestimmungen abgeleitet.

Die Verdampfung erfolgt ohne Blasenwerfen nur von der Oberfläche her. Eigentliches Sieden findet also nicht statt. Denn dies führt stets zu Fehlern durch Vernebelung von Substanz, die mechanisch vom Dampfstrom mitgerissen wird, wodurch die Ergebnisse zu niedrig ausfallen. Das 3-adrige Heizkabel liegt in dem Gasableitungsröhr G_1 und verläßt es durch eine Stopfbüchse S. Das abziehende kalte Gas fängt die Wärme quantitativ weg, die durch das Kabel und das Röhr G_1 sowie das parallel damit verlötete Manometerrohr G_2 von oben einströmt. Die Umgebung des im Hochvakuum befindlichen Kalorimeters wird roh durch Flüssigkeitsbäder im Dewar-Gefäß temperiert. Genauer wird sie durch das mit einem kondensierten Gas gefüllte Hilfsbad B einige Grad über der Kalorimetertemperatur gehalten. Ein kräftiger Kupferschirm Sch, der mit dem Hilfsbad verlötet ist, hält störende Strahlungseinflüsse fern.

Mit steigendem Druck, d. h. also auch steigender Temperatur, nimmt die Gefahr einer Überhitzung der Flüssigkeit und eines stoßweißen Aufsiebens infolge der Abnahme von Verdampfungswärme, Oberflächenspannung und Dichte im allgemeinen rasch zu. Eine solche Störung des Versuchs kann gelegentlich schon durch eine ge-

³ A. Frank u. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, **42**, 395—421 [1939].

ringe Erschütterung ausgelöst werden, wie sie bei der Betätigung der Regelventile fast unvermeidbar ist. Im folgenden teilen wir nur Versuche mit, die in dieser Hinsicht fehlerfrei sind, da schon ein einziger Siedeverzug die Messung wertlos macht. Wir arbeiteten nach einer der drei folgenden Methoden:

1. **Niedere Drucke (bis 7 Atm.).** Ein stopfbüchsenloses, hochvakuumdichtes Feinventil regelt die Strömungsgeschwindigkeit des Gases. Im Verlaufe einer Messung muß das Ventil um so weiter geöffnet werden, je mehr Gas sich bereits im Meßkolben befindet, da dort der Druck steigt, während er im Kalorimeter konstant bleibt. Es ist daher zweckmäßig, nicht nur den Druck im Kalorimeter, sondern auch hinter dem Ventil konstant zu halten, was durch Kondensation des verdampften Gases mit flüssiger Luft geschehen kann. Trotzdem ist eine gewisse Regelung meist unerlässlich. Diese wird um so schwieriger, je höher der Dampfdruck im Kalorimeter ist, da bei großer Druckdifferenz die Ventilspindel einerseits einen besonders feinen Gang aufweisen, andererseits das Ventil bei hohem Druck robust gebaut sein muß. Bis gegen 3 Atm. ist das Verfahren immerhin mit einiger Vorsicht anwendbar. Bei höheren Drucken kann es verbessert werden, indem man zwei Ventile hintereinander schaltet, von denen eines als Vorregler dient und nach kurzer Einstellung bis zum Ende der Messung unberührt bleibt, während das kalorimeterseitige Feinventil die endgültige Einstellung besorgt. Der Meßbereich konnte dadurch bei Äthylen bis zu 7 Atm. ausgedehnt werden. Es ist zu beachten, daß der Druck im toten Raum zwischen beiden Ventilen während der Messung konstant bleibt, da sonst ein Fehler in der Bestimmung der Molmenge des verdampften Gases unterläuft.

2. **Mittlere Drucke (7 bis 15 Atm.).** Bei höheren Drucken läßt sich eine genügend feine Regulierung auf diesem Wege nicht mehr erreichen. Dann wurde das Vorventil stark gedrosselt und das Feinventil so eingestellt, daß während 20–30 min keine meßbare Temperaturänderung im Kalorimeter erfolgte.

3. **Bei Drucken oberhalb von 15 Atm.** war das Einstellen der Ventile überhaupt unmöglich, ohne das Aufsieden sofort auszulösen. Wir ließen sie daher passend eingestellt und änderten die Heizenergie so lange, bis die Kalorimetertemperatur 20–30 min konstant blieb; dann schloß

sich die Messung an. Da das Propylen besonders große Neigung zum Aufsieden zeigte, wurden bei ihm auch im niedrigeren Druckbereich Messungen in der beschriebenen Weise ausgeführt.

Während bei Verfahren 1 etwa 0,1 Mol verdampften, ohne daß die Flüssigkeit im Kalorimeter zu weit absank, mußten wir uns bei den Arbeitsweisen 2 und 3 mit 0,03–0,04 Molen begnügen, da schon durch die längere Einstellzeit beträchtliche Mengen verdampften. Außerdem nimmt mit steigender Temperatur das Molvolumen der Flüssigkeit erheblich zu, die Füllung des Kalorimeters, die einen bestimmten Stand nicht übersteigen darf, also ab.

Bei tiefen Temperaturen und Drucken geschieht die Temperaturmessung sehr einfach und doch genau durch Beobachtung des Dampfdruckes während des Versuchs an einem Hg-Manometer; das reine Gas dient also zugleich als Thermometersubstanz. Bei höheren Drucken muß man die Temperatur anders messen, da die Dampfdruckkurven nicht genügend genau bekannt sind und eine Druckablesung an Metallfedermanometern nicht zugleich bequem und empfindlich zum Regeln der Temperatur gestaltet werden kann.

Wir benutzten daher zwei Thermosäulen von je 6 Elementen aus 0,08 mm Kupfer- und 0,1 mm Konstantandraht. Die Lötstellen der einen Säule waren am Deckel, die der anderen am Boden des Kalorimeters angebracht, während die Gegenstellen isoliert in Eis lagen. Die EMK der Säulen konnte durch Kompensation wahlweise auf $0,01^\circ$ abgelesen werden, doch begrenzten parasitäre Thermokräfte die Meßgenauigkeit meist auf $\pm 0,02^\circ$, was ausreichte. Es ließ sich mit dieser Anordnung auch der Temperaturgradient längs des Kalorimeters verfolgen. Die Thermosäulen wurden an den Tripelpunkten von C_2H_4 und CO_2 sowie an dessen Sublimationspunkt bei bekanntem Barometerstand, ferner noch am Umwandlungspunkt einer $NaCl-Na_2SO_4 \cdot 10H_2O$ -Mischung geeicht⁴.

Man darf nicht übersehen, daß im Kalorimeter ein kleiner vertikaler Temperaturgradient herrscht. Die Flüssigkeit ist in der Nähe des am Boden liegenden Heizsystems überhitzt, da die Wärmeenergie zur Oberfläche, an der die eigentliche Verdampfung stattfindet, teils durch Leitung im Kupfer, teils durch Konvektion in der Flüssigkeit

⁴ Nach O. Redlich u. G. Löffler, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **36**, 716 [1930].

transportiert wird. Letztere ist um so schlechter, je zäher die Flüssigkeit, je tiefer also die Temperatur ist. Dadurch weicht das Temperaturmittel des Kalorimeters um einen gewissen Betrag von der Oberflächentemperatur der Flüssigkeit ab. Diese Abweichung wird während der Verdampfung infolge des Sinkens des Flüssigkeitsspiegels kleiner. Es ist daher denkbar, daß sich die Kalorimetertemperatur im Mittel doch etwas ändert, wenn auch bei der Verdampfung die Oberflächentemperatur der Flüssigkeit konstant bleibt, wie es beim Verfahren 1 der Fall ist, bei dem der Dampfdruck konstant gehalten wird. Dann arbeitet das Verfahren nicht mehr streng isotherm, was bei der ganzen Anlage der Versuche vorausgesetzt ist.

Diese Fehlermöglichkeit wurde bei 1 Atm. Druck sorgsam untersucht; es wurde gefunden, daß beim Äthylen eine merkliche Änderung der Durchschnittstemperatur des Kalorimeters nicht stattfindet, wenn während der Verdampfung der Druck konstant gehalten wird; der Temperaturgradient und seine zeitliche Änderung beträgt etwa $0,01^\circ$. Beim Propylen war wegen der größeren Zähigkeit und des größeren Molvolumens, das eine größere Niveauänderung des Flüssigkeitsspiegels während des Versuchs bedingt, der Effekt erheblich größer; er betrug hier $0,07^\circ$. Sein Einfluß konnte jedoch dadurch unterdrückt werden, daß wir uns auf die Angaben der Thermosäule an Stelle des Dampfdrucks bezogen. Dadurch wird der Fehler zwar nicht ganz ausgeschaltet, da noch der Temperaturgradient eine gewisse Änderung erfährt, aber doch auf den 15. Teil herabgesetzt. Er beeinflusst dann das Endergebnis um nicht mehr als $0,7 \text{ cal. d. h. } 0,02\%$, was belanglos ist.

Bei den Verfahren 1 und 2 wurden stets mehrere Messungen bei einer Heizstromstärke ausgeführt. Die auf $0,1 \text{ sec}$ bekannte Heizzeit schwankte dabei nur um wenige Prozent. Im folgenden sind solche Versuche zu einer Gruppe zusammengefaßt, wobei der Heizstrom, die durchschnittliche Heizzeit, die durchschnittlich verdampfte Molmenge sowie die Ergebnisse der Einzelmessungen von den für Wärmeverluste unkorrigierten Verdamp-

fungswärmen angegeben sind. Der aus diesen Messungen abgeleitete Endwert für die Verdampfungswärme ist mit den zugehörigen Temperatur- und Druckdaten in der letzten Spalte verzeichnet.

Der mittlere Fehler lag in unserer ersten Arbeit⁵ bei etwa $\pm 0,1\%$. Infolge der experimentellen Schwierigkeiten bei erhöhtem Druck ist hier der mittlere Fehler größer. Er beträgt etwa $\pm 0,2$ bis $\pm 0,3\%$. Teilweise beruht diese Erhöhung der Fehlergrenze auf einer Verkürzung des in der früheren Arbeit genau diskutierten Bereiches, in dem die Verdampfungswärme linear vom Quotienten aus Versuchsdauer und verdampfter Molzahl abhängt.

Darstellung der Gase

Sauerstoff wurde durch Erhitzen von Kaliumpermanganat in Vakuum gewonnen, bei -80° getrocknet und in flüssiger Luft kondensiert. Anschließend wurde er in einer gläsernen Wendelsäule rektifiziert.

Äthylen wurde aus Alkohol und Phosphorsäure der Dichte 1,75 bereitet. Diese war auf 220° erwärmt und wurde unter gelegentlichem Umschütteln mit 96-proz. Alkohol tropfenweise versetzt. Die Verunreinigungen wurden in 3 Kühlfallen (0° , -80° , -80°) ausgefroren, das Äthylen kondensiert und mit der Wendelsäule aus einem Bad von flüssigem Äthylen rektifiziert. Die Reinheit wurde an der Schmelzscharfe geprüft, die sich größer als 17000 erwies⁵.

Propylen wurde durch Auftropfen von *n*-Propylalkohol auf Phosphorpentoxid gewonnen⁶. Das entstehende Gas wurde, wie beim Äthylen, durch Kühlfallen geleitet, wobei an Stelle der Kohlendioxydbäder von -80° Dewar-Gefäße mit flüssigem Propan (-44°) traten. Die Rektifikation erfolgte nach Trocknung mit P_2O_5 aus einem Propanbad.

Ergebnisse

1. *Sauerstoff*. Zunächst wurde die Verdampfungswärme des Sauerstoffs bei 1 Atm. Druck gemessen, für die verschiedene neuere Werte vorliegen. Dadurch prüften wir gleichzeitig unsere Versuchsanordnung in jeder Hinsicht auf Brauchbarkeit. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 verzeichnet; wie folgende Zusammenstellung zeigt, fällt der daraus durch Extrapolation auf unendlich schnelle Verdampfung erhaltene Endwert von 1630,0 cal innerhalb der Fehlergrenze mit den neuesten Literaturwerten zusammen:

	Verdampfungswärme von Sauerstoff bei $90,19^\circ$ abs und 1 Atm. Druck
Dana ⁷	1631 ± 3 cal/Mol
Giauque u. Johnston ⁸	1628,8 $\pm 1,5$ „ „
Frank u. Clusius ³	1630,7 $\pm 1,5$ „ „
Clusius u. Konnertz	1630,0 $\pm 1,5$ „ „
(diese Arbeit)	

⁵ Über die Definition der Schmelzscharfe und ihre Verwendung als Reinheitskriterium s. K. Clusius, Z. physik. Chem., Abt. B, **49**, 1 [1941].

⁶ G. A. Burrell u. J. S. Robertson, J. Amer. chem. Soc. **37**, 2188 [1915].

⁷ L. H. Dana, Proc. Amer. Acad. Arts Sci. **60**, 241 [1925].

⁸ W. F. Giauque u. H. L. Johnston, J. Amer. chem. Soc. **51**, 230 [1929].

Heizstrom in Milli-Amp.	Durchschnittl. Heizdauer in sec	Durchschnittl. verdampfte Molmenge	Verdampfungswärme cal/Mol	
			ohne Wärmeverlust- Korrektur	Endergebnis korrigiert
19,58 ₇	4501,9	0,1033 ₄	1614,4; 1615,6; 1608,5 1611,1; 1613,0	1630,0 ± 1,5 cal/Mol bei 90,19° _{abs} und 1 Atm.
22,14 ₁	3440,0	0,1004 ₈	1618,8; 1614,8; 1608,5 1619,4; 1618,7	
24,84 ₁	2739,5	0,1007 ₁	1620,9; 1611,6; 1623,8 1622,3; 1619,5	
29,10 ₀	2084,0	0,1049 ₀	1620,4; 1621,0; 1620,2 1622,1; 1624,8	

Tab. 1. Verdampfungswärme von Sauerstoff.

2. Beim Äthylen erstreckte sich der Meßbereich von 144° bis 254° abs. Die Einzelwerte wurden möglichst in die Nähe der Temperaturen gelegt, bei denen aus Leidener Untersuchungen die Gas- und Flüssigkeitsdichten gut bekannt sind⁹. Die Resultate sind in Tab. 2 angegeben; sie entstanden unter folgenden Versuchsbedingungen:

Zu 143,4° abs. Im Dewar-Gefäß war flüssiger Sauerstoff; das Hilfsbad enthielt flüssiges Äthylen und wurde 3° wärmer als das Kalorimeter gehalten. Meßverfahren 1 wurde benutzt.

Zu 169,5° abs. Im äußeren Bad wie im Hilfsbad war Äthylen, letzteres war 3° wärmer als das Kalorimeter. Wieder wurde Meßverfahren 1 benutzt.

Zu 191,9° abs. Das äußere Bad bestand aus CO₂ mit Methanol; im Hilfsbad siedete Propan unter 110 mm Druck, die Temperatur lag mit 195° abs 3,1° über der des Kalorimeters. Meßverfahren 1 wurde benutzt.

Zu 209,8° abs. Dieselben Bedingungen wie vorher, nur lag der Propandruck im Hilfsbad bei 355 mm Hg, was 213° abs entspricht; die Temperatur lag 3,2° über der Kalorimetertemperatur.

Zu 236,0° abs. Die Anordnung steckte in flüssigem Propan; dasselbe Gas siedete im Hilfsbad unter 1060 mm Hg (239° abs, d. h. 3° über der Temperatur des Kalorimeters). Meßverfahren 2 wurde angewandt.

Zu 254,0° abs. Das äußere Kältebad war wieder Propan; im Hilfsbad Dimethyläther von 257° abs, also 3° wärmer als das Kalorimeter. Nur mit Verfahren 3 waren brauchbare Werte zu erhalten. Bei noch höheren Drucken und Temperaturen ließen sich keine Messungen mehr durchführen.

Die Endwerte sind in der letzten Spalte von Tab. 2 zusammengestellt und auf Abb. 2 mit dem in Leiden aus der Clausius-Clapeyronschen Gleichung berechneten Verlauf¹⁰ der Verdampfungswärme sowie einer amerikanischen Messung¹¹ bei Atmosphärendruck verglichen. Die berechneten

⁹ E. Mathias, C. A. Crommelin u. H. G. Watts, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 189 a u. Amsterd. Akad. 36, 1153 [1927].

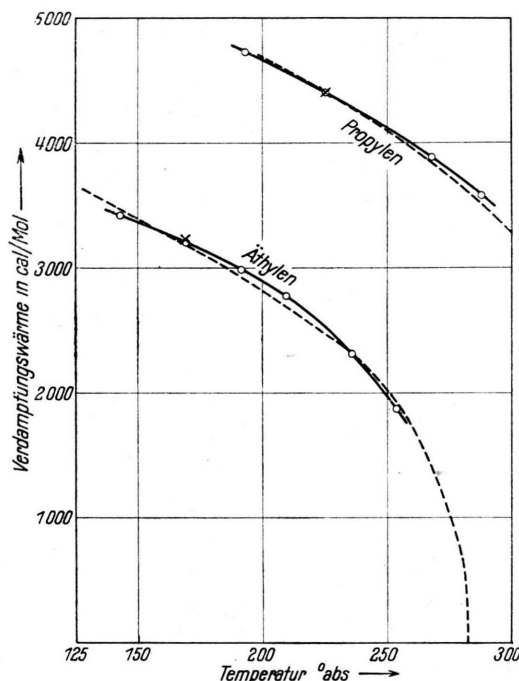


Abb. 2. Verlauf der Verdampfungswärme von Äthylen und Propylen. Die Kreise sind Meßpunkte der vorliegenden Arbeit. Beim Äthylen ist das Kreuz ein Meßpunkt von Egan und Kemp, während die gestrichelte Kurve von Mathias, Crommelin und Watts berechnet wurde. Beim Propylen gibt das Kreuz eine Messung von Powell und Giauque wieder, die gestrichelte Kurve rührt von Hanson her.

Daten weichen von den gemessenen bis zu 3% ab, was vor allem auf die Unsicherheit der Neigung der Dampfdruckkurve bei höheren Drucken zurückzuführen sein dürfte. Der amerikanische Wert (3237 ± 3 cal/Mol) liegt etwa 1,1% über unserem

¹⁰ E. Mathias, C. A. Crommelin u. H. G. Watts, Suppl. Commun. phys. Lab. Univ. Leiden Nr. 67 a u. Ann. Physik (10) 11, 348 [1929].

¹¹ J. Egan u. J. D. Kemp, J. Amer. chem. Soc. 59, 1264 [1937].

Heizstrom in Milli-Amp.	Durchschnittl. Heizdauer in sec	Durchschnittl. verdampfte Molmenge	Verdampfungswärme cal/Mol	
			ohne Wärmeverlust- Korrektur	Endergebnis korrigiert
24,84 ₁	5726,7	0,1000 ₄	3431,2; 3423,8; 3437,0 3446,0; 3437,4	3424 ± 4 cal/Mol bei 143,4° und 0,157 ₅ Atm.
26,80 ₃	4849,4	0,0987 ₅	3435,8; 3434,6; 3436,1 3450,8; 3434,9; 3425,6	
30,86 ₄	3780,6	0,1020 ₂	3432,6; 3438,4; 3436,6 3421,8; 3433,2	
37,72 ₂	2521,1	0,1017 ₆	3429,8; 3445,1; 3418,9 3431,1; 3417,2	
24,84 ₁	5281,0	0,0998 ₂	3178,1; 3176,7; 3169,5 3156,4; 3164,9	3201 ± 3 cal/Mol bei 169,5° und 1,002 Atm.
26,80 ₃	4560,7	0,1002 ₉	3177,3; 3179,3; 3164,5 3167,8; 3167,0	
30,86 ₄	3540,8	0,1029 ₃	3189,7; 3155,7; 3171,8 3195,5; 3191,7	
37,72 ₂	2322,7	0,1007 ₆	3219,1; 3200,2; 3184,0 3169,4; 3149,4	
23,14 ₈	4554,0	0,1000 ₁	2903,4; 2898,8; 2901,1 2893,9; 2912,8	2993 ± 5 cal/Mol bei 191,9° und 3,16 Atm.
28,28 ₉	2688,9	0,0873 ₉	2915,2; 2932,1; 2927,9 2937,8; 2936,1	
36,37 ₂	1870,0	0,0995 ₅	2958,8; 2960,2; 2949,4 2945,0; 2967,0	
23,14 ₈	3548,6	0,0832 ₁	2677,5; 2678,6; 2675,7 2658,8; 2703,4	
28,28 ₉	2266,3	0,0787 ₁	2697,1; 2705,1; 2708,2 2707,6; 2720,3	2787 ± 5 cal/Mol bei 209,8° und 6,54 Atm.
36,37 ₂	1222,1	0,0692 ₁	2740,4; 2745,0; 2748,4 2742,3; 2744,1	
23,14 ₈	1212,0	0,0322 ₈	2276,0; 2274,7; 2281,1 2287,5; 2274,3; 2262,9	
25,46 ₀	972,4	0,0311 ₀	2290,3; 2292,3; 2281,6 2282,3; 2266,2	
28,28 ₉	917,2	0,0361 ₃	2281,5; 2306,6; 2278,2 2293,0; 2283,2	2313 ± 5 cal/Mol bei 236,0° und 15,6 ₂ Atm.
20,94 ₀	1158,6	0,0296 ₇	1806,7	
21,77 ₂	1105,7	0,0303 ₉	1818,2	
21,87 ₄	1055,9	0,0292 ₄	1821,3	
22,03 ₀	1136,4	0,0320 ₄	1814,4	
22,15 ₆	1200,7	0,0341 ₄	1819,9	
22,50 ₆	1129,9	0,0332 ₁	1816,8	
22,65 ₉	978,0	0,0291 ₀	1819,0	
22,68 ₆	1038,7	0,0309 ₁	1823,0	
22,69 ₄	1201,1	0,0357 ₇	1822,8	
23,37 ₁	932,7	0,0294 ₉	1820,9	
28,91 ₅	664,9	0,0318 ₁	1842,0	

Tab. 2. Verdampfungswärme von Äthylen.

Ergebnis. Die Abweichung liegt außerhalb der mittleren Fehlergrenzen, ohne daß sich eine ersichtliche Ursache für die Diskrepanz angeben läßt. Wir möchten bemerken, daß der Mittelwert der amerikanischen und unserer Messung der Wahrheit am nächsten zu kommen scheint.

3. Für *Propylen* sind die Ergebnisse in Tab. 3 und Abb. 2 verzeichnet. Eine Messung oberhalb der Zimmertemperatur war nicht möglich, da dann Kondensation in manchen, nicht ohne weiteres heizbaren Apparateteilen eingetreten wäre. In dem überstrichenen Meßbereich waren die zur

Heizstrom in Milli-Amp.	Durchschnittl. Heizdauer in sec	Durchschnittl. verdampfte Molmenge	Verdampfungswärme cal/Mol	
			ohne Wärmeverlust- Korrektur	Endergebnis korrigiert
25,46 ₂	1815,8	0,0309 ₂	4624,5 ; 4564,2 ; 4561,3	4737 ± 10 cal/Mol bei 193,2° und 0,173 Atm.
29,10 ₀	1306,0	0,0310 ₈	4562,6 ; 4570,1 ; 4613,6	
30,86 ₄	1320,8	0,0326 ₅	4595,3 ; 4618,5 ; 4594,0 4614,3 ; 4624,8 4629,3 ; 4676,0 ; 4604,3 4639,5	
23,21 ₀	1909,8	0,0293 ₆	4181,3	4416 ± 9 cal/Mol bei 225,7° und 0,996 Atm.
25,49 ₄	1620,1	0,0298 ₀	4201,8	
25,71 ₀	1562,4	0,0292 ₅	4227,5	
25,98 ₇	1593,5	0,0307 ₃	4236,8	
27,67 ₃	1361,5	0,0292 ₈	4265,5	
28,81 ₇	1238,1	0,0294 ₃	4248,6	
30,68 ₃	1188,7	0,0315 ₀	4237,7	
30,72 ₈	1071,6	0,0288 ₈	4280,1	
31,37 ₃	1084,0	0,0299 ₃	4300,3	
32,03 ₇	1020,5	0,0292 ₁	4281,4	
32,84 ₃	997,8	0,0301 ₂	4293,9	
33,90 ₅	930,0	0,0295 ₈	4318,1	
34,11 ₃	969,9	0,0313 ₈	4302,9	
35,84 ₃	841,0	0,0302 ₁	4322,2	
19,96 ₀	2520,0	0,0316 ₅	3724,8	3895 ± 10 cal/Mol bei 268,2° und 5,03 Atm.
20,03 ₁	2387,5	0,0296 ₄	3795,0	
20,20 ₂	2437,3	0,0309 ₀	3779,3	
21,40 ₄	2070,9	0,0293 ₁	3800,0	
21,72 ₃	2267,5	0,0333 ₂	3772,6	
22,08 ₈	1637,4	0,0245 ₇	3817,2	
22,44 ₃	1973,5	0,0310 ₂	3762,1	
23,16 ₀	1736,1	0,0288 ₄	3794,5	
23,27 ₀	1888,3	0,0317 ₆	3781,9	
25,36 ₀	1538,7	0,0306 ₀	3800,1	
25,66 ₆	1461,8	0,0297 ₇	3797,5	
25,75 ₂	1446,3	0,0296 ₃	3801,0	
26,29 ₇	1525,0	0,0323 ₂	3831,3	
27,97 ₀	1284,0	0,0310 ₈	3794,7	
28,65 ₇	1171,0	0,0295 ₅	3819,1	
29,14 ₁	1275,8	0,0334 ₄	3804,6	3589 ± 12 cal/Mol bei 288,4° und 8,85 Atm.
29,24 ₅	1218,6	0,0315 ₃	3829,3	
29,69 ₀	1109,7	0,0299 ₄	3838,2	
30,09 ₈	1096,5	0,0302 ₇	3853,2	
30,52 ₁	1223,3	0,0345 ₈	3869,4	
35,83 ₆	781,4	0,0306 ₃	3876,6	
15,65 ₆	3681,3	0,0304 ₃	3418,6	
16,10 ₉	3644,5	0,0322 ₀	3386,0	
16,18 ₂	3200,3	0,0282 ₇	3417,5	
17,25 ₀	2764,1	0,0277 ₄	3418,1	
18,51 ₃	2638,2	0,0303 ₅	3436,7	
20,37 ₀	2835,6	0,0387 ₉	3496,8	
20,52 ₇	2105,3	0,0293 ₅	3484,2	
20,65 ₈	2022,7	0,0286 ₆	3471,8	
20,69 ₃	1934,3	0,0275 ₄	3467,1	

Tab. 3. Verdampfungswärme von Propylen.

Korrektur nötigen Dichten von Gas und Flüssigkeit 1938/39 noch unbekannt. Sie wurden daher mit dem Theorem der übereinstimmenden Zustände aus den gut gemessenen Äthylendaten berechnet. Ein Vergleich der so für Propylen abgeschätzten Dichten mit den in der Nähe des kriti-

schen Punktes gemessenen Werten ergab einen größten Unterschied von 5 %. Dieser fällt bei Drucken bis 1 Atm. überhaupt nicht ins Gewicht; bei 5 Atm. wird der mittlere Fehler für die Verdampfungswärme um 0,1% bei 9 Atm. um 0,2% erhöht.

Zu 193,1° abs. Es wurde in einem CO₂-Methanolbad gearbeitet, das Hilfsbad blieb ungefüllt. Benutzt wurde Meßverfahren 1.

Zu 225,4° abs. Für diese und die höheren Temperaturen benutzten wir Verfahren 3. Das äußere Kältebad bildete eine CO₂-Methanalmischung; das Hilfsbad enthielt Dimethyläther unter 300 mm Hg Druck (229° abs.).

Zu 268,2° abs. Im Dewar-Gefäß war Propan; im Hilfsbad siedete Dimethyläther bei 1770 mm Hg nur 1° über der Kalorimetertemperatur. Ein höherer Druck ließ sich aus technischen Gründen nicht einstellen.

Zu 288,4° abs. Diese Messung erfolgte so nahe bei Zimmertemperatur, daß als äußeres Bad fließendes Leitungswasser diente. Im Hilfsbad befand sich Diäthyläther von 420 mm Druck (19°C).

Die Ergebnisse sind in der letzten Spalte von Tab. 3 zusammengefaßt und im oberen Teil von

¹² T. M. Powell u. W. F. Giaque, J. Amer. chem. Soc. **61**, 2366 [1939].

¹³ G. H. Hanson, Trans. Amer. Inst. chem. Engr. **42**, 959 [1946]. In dieser Arbeit sind die Ergebnisse in Grad Fahrenheit und British thermal units pro Pfund Propylen angegeben. Die Fahrenheit-Grade wurden auf abs. Temperatur mit $T = 0,5555 (F + 459,69)$ umgerechnet, die britischen Wärmeeinheiten auf cal/Mol durch Multiplikation mit 23,396.

¹⁴ W. E. Vaughan u. N. R. Graves, Ind. Engng. Chem. **32**, 1252 [1940].

Abb. 2 eingetragen. Powell und Giaque¹² erhielten in guter Übereinstimmung mit unserem Ergebnis für die Verdampfungswärme des Propylens am normalen Siedepunkt von 225,41° abs 4402 ± 4 cal/Mol.

Auf Abb. 2 ist auch gestrichelt der Verlauf der Verdampfungswärme nach G. H. Hanson¹³ eingetragen, wie er sich aus den Messungen von Vaughan und Graves¹⁴ für die koexistierenden Zustände von Gas-Flüssigkeit und der Dampfdruckkurve ergibt. Die Übereinstimmung ist besonders in der Nähe des normalen Siedepunkts recht befriedigend.

Die vorliegende Arbeit wurde im Physikalisch-chemischen Institut der Universität München im April 1937 begonnen und im Juli 1939 abgeschlossen. Der Firma Lindes Eismaschinen A.G., Höllriegelkreuth bei München, sind wir für die laufende Unterstützung unserer Versuche zu großem Dank verpflichtet. Sie lieferte kostenlos erhebliche Mengen flüssiger Luft und gewährte dem einen von uns (Konertzt) ein Stipendium, durch das die Arbeit ermöglicht wurde. Hrn. Prof. F. Rossini vom National Bureau of Standards in Washington danken wir vielmals für Literaturnachweise von während des Krieges erschienenen amerikanischen Arbeiten.

Zur Phosphoreszenz organischer Substanzen

Von HERMANN SCHÜLER, ADALBERT WOELDIKE und LIESELOTTE REINEBECK

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Physik, Max-Planck-Institut, Hechingen

(Z. Naturforschg. **4a**, 124—130 [1949]; eingegangen am 9. September 1948)

G. N. Lewis und M. Kasha haben eine Deutung des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen gegeben. Sie vertreten die Auffassung, daß das Goldsteinsche „Vorspektrum“ auf einen Triplettzustand des Gesamtmoleküls zurückzuführen ist, während das sog. „Hauptspektrum“ Ionen des Gesamtmoleküls zugeschrieben wird.

In dieser Arbeit wird bei einigen Benzolderivaten die schon früher erwähnte auffallende Ähnlichkeit zwischen dem Phosphoreszenzleuchten und einem bestimmten Emissionsleuchten in der Glimmentladung eingehend beschrieben. Dieses Emissionsleuchten entsteht durch Zerfall angeregter Moleküle, bei denen eines der Molekülbruchstücke angeregt zurückbleibt und leuchtet. Damit werden bei diesen Substanzen die Erscheinungen der Phosphoreszenz in der festen Phase mit Prozessen an isolierten Molekülen in der Gasphase in Verbindung gebracht und auf das Leuchten von *Molekülbruchstücken* (freie Radikale) zurückgeführt.

Obwohl sich seit mehr als 50 Jahren experimentelle Untersuchungen mit dem Problem des Phosphoreszenzleuchtens organischer Substanzen befaßt haben, ist es bisher nicht gelungen, eine geschlossene Deutung zu geben, die allen Befun-

¹ G. N. Lewis u. M. Kasha, J. Amer. chem. Soc. **66**, 2100 [1944]; ebenda **67**, 994 [1945].

den gerecht wird. In den letzten Jahren haben G. N. Lewis und M. Kasha¹ in eingehender Arbeit den Versuch unternommen, das Phosphoreszenzphänomen durch die Annahme von Triplett-Termen zu erklären. Umfangreiches Beobachtungsmaterial wird als Stütze der Hypothese angeführt.