

Der Diffusionsthermoeffekt als Vorlesungsversuch

Autor(en): **Clusius, Klaus**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **22 (1949)**

Heft II

PDF erstellt am: **13.09.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-111997>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern. Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden. Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Der Diffusionsthermoeffekt als Vorlesungsversuch

von Klaus Clusius.

(18. III. 1949.)

Zusammenfassung. Es wird eine einfache Anordnung beschrieben, um die bei der Vermischung zweier Gase durch Diffusion auftretenden Temperaturänderungen nachzuweisen. Bereits 1872 hat DUFOUR diesen Diffusionsthermoeffekt beobachtet und im gleichen Jahr FEDDERSEN noch die Existenz des dazugehörigen Umkehr-effektes, der Thermodiffusion, vermutet. Weiter wird gezeigt, dass die Temperaturänderungen nicht durch die Abweichung der Gase vom idealen Zustand hervorgerufen werden.

1. Unter dem Diffusionsthermoeffekt versteht man die Erscheinung, dass von zwei zunächst auf gleicher Temperatur befindlichen Gasen bei der Vermischung durch Diffusion das eine sich abkühlt und das andere sich erwärmt. Der Effekt steht keineswegs im Widerspruch zur Thermodynamik, nach der bei der Vermischung idealer, chemisch indifferenten Gase keine Wärmetönung auftritt, die innere Energie des Systems also unverändert bleibt. Denn dieser thermodynamische Satz vergleicht nur den Zustand der Gase *vor* und *nach* der Mischung, sagt aber nichts darüber aus, ob nicht *während* des Vorgangs *vorübergehend* Wärmeeffekte auftreten, die sich gegenseitig kompensieren. Dann kann sich das eine Gas während der Diffusion erwärmen, das andere abkühlen und die gesamte Mischungswärme trotzdem verschwinden. Dies wird nun tatsächlich beobachtet.

Der Effekt ist implizite bereits in den Arbeiten von ENSKOG und CHAPMAN enthalten¹⁾. So schreibt der Letztere: "It appears also that the motion of interdiffusion is accompanied by a flow of heat proportional to the velocity of diffusion, a process which we shall term the 'thermal flux of diffusion'". Merkwürdigerweise wurde anscheinend nie die Grössenordnung der zu erwartenden Temperaturdifferenzen abgeschätzt, so dass der Effekt ganz unbeachtet

¹⁾ S. CHAPMAN, Proc. Roy. Soc. London (A) **93**, 11 (1917). D. ENSKOG, Dissertation Upsala 1917. Arkiv Matem. Astron. och Fysik **16**, 44 (1921).

blieb. Erst 1942 wurde er exakt im Gas nachgewiesen und in der Folgezeit genauer studiert¹⁾.

Überraschend ist die Grösse der auftretenden Temperaturdifferenzen, die für Gaspaare wie H_2-N_2 bei Zimmertemperatur bis zu $7,5^\circ$ betragen, also viel grösser sind als die differentialen Joule-Thomson-Koeffizienten dieser Gase. In der allgemeinen Wärmeleitungsgleichung

$$\frac{C_p}{V} \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} + p D \alpha \frac{\partial \gamma}{\partial x} \right) \quad (1)$$

(mit der Molwärme konstanten Drucks C_p , dem Molvolumen V , der absoluten Temperatur T , der Zeit t , der Längenkoordinate x , der Wärmeleitung λ , dem Druck p , dem Diffusionskoeffizienten D , dem Molenbruch γ und dem Thermodiffusionsfaktor α) ist das zweite Glied der rechten Seite für unseren Effekt massgebend. Der Diffusionsthermoeffekt erscheint danach als Umkehrung der Thermodiffusion, mit der er im Sinne der Onsagerschen Reziprozitätssätze verknüpft und durch den gleichen Parameter α charakterisiert ist. Eine einfache Regel legt das Vorzeichen des Diffusionsthermoeffekts fest: Das bei der Diffusion entstehende Temperaturfeld trachtet durch Thermodiffusion die Vermischung zu verzögern. Dies Verhalten entspricht dem Braun-Le Chatelierschen Prinzip, das hier anwendbar ist, da im Sinne der kritischen Studien Ehrenfest's die Konzentration der Gase als Quantitätsgrösse mit ihrer Temperatur als Intensitätsgrösse in Beziehung gesetzt wird.

Bei der Diffusion stellt sich der maximale Temperaturunterschied im Abstand Δx etwa nach der Zeit $\Delta t_{\max} = \frac{\Delta x^2}{2D}$ ein, so dass wir mit der Gasgleichung $pV = RT$ erhalten

$$\Delta T_{\max} = \frac{pV D \alpha \Delta \gamma \Delta t}{C_p \Delta x^2} = \frac{RT \alpha \Delta \gamma}{2 C_p} \quad (2)$$

Für Stickstoff und Wasserstoff ist $C_p = 7R/2$, $\alpha = 0,36$ und $\Delta \gamma = 0,5$, wenn man gleiche Volumina der reinen Gase ineinander diffundieren lässt. Die maximale Temperaturdifferenz ergibt sich im adiabatischen Fall zu

$$\Delta T_{\max} = \frac{T \alpha \Delta \gamma}{7} = \frac{290 \cdot 0,36 \cdot 0,5}{7} = 7,5^\circ \text{ Cel.}$$

¹⁾ K. CLUSIUS und L. WALDMANN, Naturwiss. **30**, 711 (1942). L. WALDMANN, Naturwiss. **31**, 204 (1943), **32**, 222, 223 (1944). Z. f. Physik **121**, 501 (1943); **124**, 230, 175 (1944). Z. f. Naturforschg. **1** 10, 12, 59, 483 (1946); **2a**, 358 (1947). Le Journal de Physique et le Radium **7**, 129 (1946) sowie unveröffentlichte Arbeiten von L. MILLER, Universität München 1948.

Wegen des Einflusses der Behälterwände und der Störung durch die im Temperaturfeld entstehenden Konvektionsströme wird die tatsächlich beobachtbare Temperaturdifferenz 2–4mal kleiner sein. Auch dann ist sie für einen Schauversuch immer noch gross genug.

2. Dazu eignet sich eine einfache, bereits für die ersten Versuche 1942 benutzte Anordnung (Fig. 1), die hier näher beschrieben sei. Eine aus zwei zusammen-

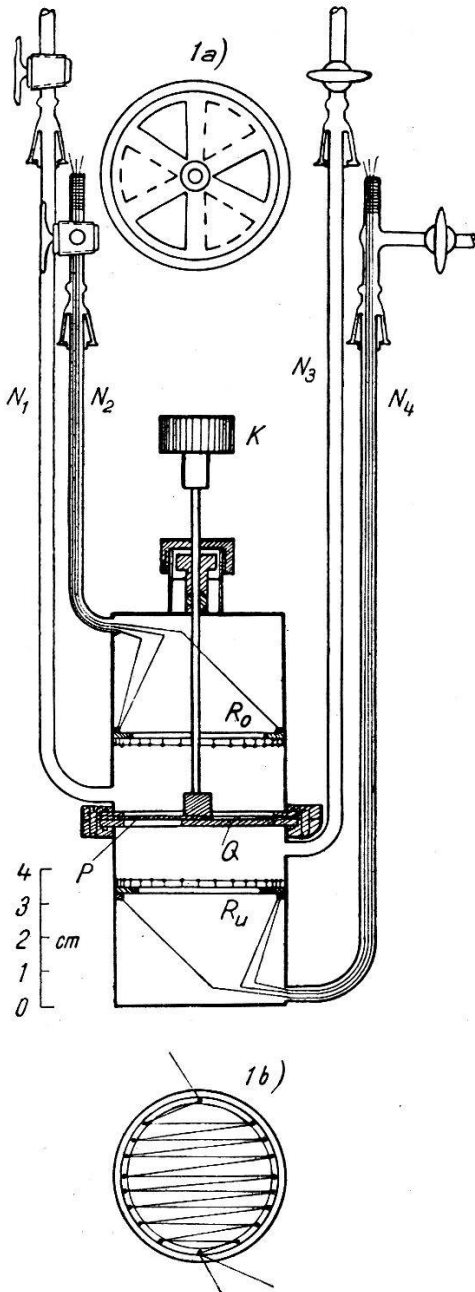


Fig. 1.

schaubaren Hälften verfertigte Messingbüchse trägt in der Mitte eine mit 3 sektorförmigen Ausschnitten versehene Querwand Q . Auf diese ist eine drehbare Platte P aus Messing aufgeschliffen, die ebenfalls 3 Sektorenausschnitte besitzt. Durch einen Deckring mit Anschlägen wird erreicht, dass die bewegliche Platte auf der Querwand genau aufliegt und am Kopf K gerade nur um 60° hin- und her gedreht werden kann. In der einen Endstellung liegen die Sektorenausschnitte übereinander, so dass die beiden Hälften des Behälters verbunden sind; am andern Anschlag ist die Querwand verschlossen, wie aus der Nebenzeichnung 1a) ersichtlich ist. Um eine vollkommene Dichtung herbeizuführen, ist die Schlifffläche mit etwas Apiezonöl benetzt. Im oberen wie im unteren Raum befinden sich zwei Preßspanringe R_o und R_u , die einen Kranz von kleinen Kupferstiften tragen (siehe 1b). Über diese ist im Zickzack ein $20\ \mu$ feiner Platindraht als Widerstandsthermometer ($\sim 50\ \text{Ohm}$) gespannt. Die Zuleitungen gehen durch die Neusilberrohre N_2 und N_4 , die zugleich mit den Neusilberrohren N_1 und N_3 zur Gaszufuhr dienen. Macht man die Zuleitungsdrähte gleich lang und führt man sie dem einen Ende des Platindrahtes doppelt zu, so lässt sich in bekannter Weise eine Brückenschaltung benutzen, bei der der Widerstand der Zuleitung herausfällt, so dass man an einem Dekadenwiderstand die Temperaturänderung in den Gasen unmittelbar als Widerstandsänderung ablesen kann. Für Demonstrationzwecke wird meistens die Beobachtung

des Galvanometerauschlages bequemer sein. Der in der Abbildung gegebene Abstand der beiden Thermometer ist so gewählt, dass ein gewöhnliches Demonstrations-Galvanometer von 2–3 Sekunden aperiodischer Einstellzeit vollauf genügt. Begnügt man sich mit dem Nachweis einer Temperaturdifferenz während

der Diffusion, so kann man die beiden Widerstandsthermometer in der Brücke gegeneinanderschalten. Instruktiver ist es, nacheinander zwei Versuche auszuführen, und sowohl die Erwärmung im Wasserstoff, wie die Abkühlung im Stickstoff zu zeigen.

Die Messingbüchse senkt man in ein leeres Dewargefäss oder hüllt sie wenigstens in Watte, um sie vor Zugluft zu schützen. Man füllt den oberen Behälter bei geschlossener Blende mit Wasserstoff und den unteren mit Stickstoff, wobei die Gase aus Stahlflaschen entnommen und nicht eigens gereinigt zu werden brauchen. Darauf schliesst man die zu den Neusilberrohren führenden Hähne ab und öffnet nach Einstellung der Messbrücke die Blende. Das Galvanometer zeigt darauf einen erst langsam und dann schneller, bis zu einem maximalen Wert steigenden Ausschlag an, der allmählich wieder zurückgeht. Von dem Vorzeichen des Ausschlages – Erwärmung im Wasserstoff und Abkühlung im Stickstoff – überzeugt man sich leicht, indem man gegen Ende des Experiments die Hand der Messingbüchse einen Augenblick nähert, wodurch eine Erwärmung angezeigt wird. Es ist sehr überraschend und aufschlussreich das Einsetzen der Diffusion und ihr allmähliches Abklingen unmittelbar mit der Temperaturmessung zu verfolgen. Man erhält einen guten Eindruck von der Dauer der Diffusion, wenn man während des allmählichen Rückganges des Ausschlags die Blende wieder schliesst; das Galvanometer erreicht die Nullage dann viel rascher.

Noch einfacher gestaltet sich die Ausführung, wenn die untere Kammer mit Luft und die obere mit Leuchtgas beschickt wird. Die Temperatureffekte sind dann etwa halb so gross.

3. Zu dem Diffusionsthermoeffekt seien zwei Bemerkungen gestattet. Die erste ist historischer Art. Bereits im August 1872 berichtete L. DUFOUR auf der Schweizerischen Naturforschertagung in Freiburg über bei der Diffusion auftretende Temperatureffekte¹⁾. In einer mit Luft oder Kohlendioxyd gefüllten Tonzelle stak ein feines Quecksilberthermometer, das eine Temperaturerniedrigung anzeigte, sobald sie von Wasserstoff umspült wurde: «M. DUFOUR croit que ce changement de température ne s'accomplit pas dans toute la masse gazeuse, mais seulement à la surface de la paroi poreuse; il se représente que du côté où le gaz entre il y a condensation, compression, partant développement de chaleur, et de l'autre, au contraire, expansion du gaz, par suite absorption de chaleur.» Unstreitig hatte DUFOUR damals bereits den Diffusionsthermoeffekt unter den Händen, ohne ihn mit den primitiven Hilfsmitteln seiner Zeit genauer untersuchen und den Sitz der Temperaturänderung lokalisieren zu können.

Sicherlich ist der Effekt auch später gelegentlich beobachtet, aber in seiner Ursache nicht erkannt worden. Im Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen fand L. BEWILOGUA

¹⁾ L. DUFOUR. Archives de sciences physiques et naturelles, Genève **45**, 9 (1872). Siehe auch POGG. Ann. **148**, 490 (1873).

1933 unerklärlich grosse Temperaturschwankungen in einer Anordnung, die zur Messung der spezifischen Wärme C_p von Gasen nach der Lummer-Pringsheimschen Expansionsmethode diente, wenn ein in dem Messkolben befindliches Gas durch ein anderes verdrängt wurde. Spülte man den Kolben mit demselben, schon in ihm befindlichen Gas durch, so waren die Störungen des Widerstandsthermometers viel geringfügiger. Sie konnten also nicht ohne weiteres auf Schwankungen des Wärmeübergangs im strömenden Gas zurückgeführt werden. Die richtige Erklärung für diese wiederholt gemachte Beobachtung fanden wir damals nicht.

Es sei weiter erwähnt, dass die von ENSKOG und CHAPMAN theoretisch vorausgesagte Thermodiffusion bereits 1872 von FEDDERSEN vermutet wurde¹⁾. Er verstand damals unter „Thermodiffusion“ die Erscheinung, dass durch ein Diaphragma eine Gasströmung einsetzt, sobald es sich in einem Temperaturgefälle befindet. Erwärmte er in einem 12 mm weiten Rohr einen Gipspfropfen von 50 mm Länge an dem einen Ende, so wurde Gas in der Richtung von der kalten zur warmen Seite hindurchgezogen. FEDDERSEN schreibt: „Ob diese Art der Diffusion auch von der Natur des Gases abhängt, so dass also bei gemischten Gasen eine auswählende Diffusion stattfinden könnte, d. h. eine mechanische Trennung der Gase, analog wie bei der Diffusion von tropfbaren Flüssigkeiten, habe ich bisher nicht eruieren können. Bedenkt man die Dufourschen Versuche, so ist es allerdings wahrscheinlich . . . Es findet demnach bei den genannten Erscheinungen die analoge Reziprozität statt wie für Wärme und Elektrizität bei dem gewöhnlichen Thermostrom (Thermodiffusion) und dem Peltierschen Phänomen (DUFOURS Entdeckung)“.

Es ist sehr interessant, dass die Entdeckungsgeschichte beider Effekte so weit zurückreicht. Die erwähnten Beobachtungen und Vermutungen blieben unbeachtet und waren ohne jeden Einfluss auf die weitere Entwicklung auch dann noch, als fast ein halbes Jahrhundert später das Problem wieder aufgerollt wurde. Zum Teil mag das daran liegen, dass die feinen Temperaturmessgeräte, über die wir heute verfügen, noch nicht vorhanden waren, zum Teil daran, dass die an sich unnötige Einbeziehung poröser Stoffe und der damit verbundenen Unklarheiten wegen etwaiger Adsorptionswärmen den Vorgang für eine exakte Erforschung wenig geeignet erscheinen liess. Jedenfalls war die Zeit für eine Erklärung der Effekte auf gaskinetischer Grundlage noch nicht reif, so dass sich

¹⁾ W. FEDDERSEN, Pogg. Ann. **148**, 308 (1873). Seine Mitteilung ist aus Davos vom 26. Dezember 1872 datiert.

Dufour eine Deutung zurechtlegte, die Anschluss an die damals immer mehr an Ansehen gewinnende mechanische Wärmetheorie suchte.

4. Die zweite Bemerkung bezieht sich auf den gelegentlich geäußerten Zweifel, ob nicht der Diffusionsthermoeffekt nur durch die Nichtidealität der verwendeten Gase hervorgerufen wird, demnach eine ganz triviale Ursache hat. Der Einwand ist unberechtigt. Man kann leicht zeigen, dass die Mischungswärme der realen Gase Wasserstoff und Stickstoff so gering ist, dass die damit zusammenhängenden Effekte etwa 80mal kleiner als die mit der Diffusion verbundenen Temperaturänderungen sind. Es sei J die Enthalpie, die mit der inneren Energie U durch die Definition

$$J = U + pV \quad (3)$$

verbunden ist. In dem hier in Frage kommenden Temperatur- und Druckbereich kann man die Realität der Gase ausreichend durch die Van der Waalsche Gleichung

$$\left(p + \frac{a}{V^2}\right)(V - b) = RT \quad (4)$$

bzw. für Drucke von wenigen Atmosphären ihre Näherung

$$pV = RT + B_p \quad \text{mit} \quad B = b - \frac{a}{RT} \quad (5)$$

berücksichtigen. Dann gilt für die innere Energie

$$U = U_0 - \frac{a}{V} \quad (6)$$

und falls wir im Korrekturglied das ideale Gasgesetz einführen, was statthaft ist,

$$U = U_0 - \frac{ap}{RT} = U_0 + p(B - b) \quad (7)$$

Man erhält dann für die Änderung der Enthalpie durch die Vermischung

$$\Delta J_{\text{real}} = \Delta \Sigma (U_0 + p(B - b) + RT + pB),$$

wobei $\Delta \Sigma$ die Differenz des Klammerausdrucks für beide Gase vor und nach der Vermischung bedeutet. Bei isothermer Vermischung wird somit

$$\Delta J_{\text{real}} = \Delta \Sigma (p(2B - b)) \quad (8)$$

Benutzt man für die B -Werte die Beziehungen¹⁾

$$\begin{aligned} B_{\text{H}_2} &= 22,2 - 2260/T \\ B_{\text{N}_2} &= 60,2 - 19550/T \\ B_{\text{H}_2, \text{N}_2} &= 38,1 - 6655/T \end{aligned}$$

so ergibt sich bei der Vermischung von 1 Mol Stickstoff mit 1 Mol Wasserstoff — wobei 2 Mole Gemisch entstehen — für 290° abs ΔJ_{real} zu $-52,8$ Kubikzentimeter-Atmosphären, was einer Enthalpieabnahme von $-0,64$ cal pro Mol entspricht. Bei adiabatischer Vermischung gleicher Teile Stickstoff und Wasserstoff würde man eine Temperaturabnahme von nur $\frac{-0,64^\circ}{7/2 R} = -0,09^\circ$ beobachten.

Die Abweichung vom idealen Gaszustand spielt also keine Rolle und wird bei der Beobachtung der Diffusionsthermik in Isotopengemischen, wofür gerade besonderes Interesse besteht, wegen der weitgehenden Gleichheit der B - und b -Werte stets zu vernachlässigen sein. Dies schliesst nicht aus, dass für andere Gaspaare oder für Dämpfe oder bei extremen Temperaturverhältnissen oder bei erhöhtem Druck die Abweichung vom idealen Zustand durchaus als eine Korrektur beachtet werden muss.

Universität Zürich, Physikalisch-Chemisches Institut.

¹⁾ Siehe A. EUCKEN, Lehrbuch der Chemischen Physik II, 1. S. 236. Akademische Verlagsgesellschaft Leipzig 1943.