

Thermodiffusion in Flüssigkeiten.

Die Theorie der Thermodiffusion in Gasen ist von CHAPMAN¹ gegeben worden. Die Formulierungen der kinetischen Gastheorie lassen sich auf den entsprechenden Vorgang in Flüssigkeiten nicht übertragen. Wir haben versucht, an Hand der heute geläufigen Vorstellungen über die Transportvorgänge in Flüssigkeiten die Thermodiffusion zu beschreiben. Hier bieten sich zwei Modelle.

Wenn es sich um die Diffusion bzw. Thermodiffusion von Teilchen handelt, deren Masse und Größe vergleichbar ist mit denen des Lösungsmittels, z. B. Ionen in Wasser, oder um ein Gemisch flüssiger Isotope oder ihrer Verbindungen, dann wird man den quasikristallinen Charakter der Flüssigkeit in den Vordergrund stellen und das einzelne Teilchen wie in einem Gitterverband liegend behandeln. Eine der neuesten Arbeiten, die solche kinetischen Vorstellungen zur Erklärung von Transportvorgängen verwendet, ist z. B. die von POLISSAR².

Handelt es sich aber um die Bewegung sehr großer Teilchen durch eine Flüssigkeit, die man daneben als Kontinuum betrachten kann, so verwendet man besser die hydrodynamischen Gesetze, wie sie z. B. ursprünglich von NERNST, LORENZ u. a. zur Beschreibung der Ionenbeweglichkeit benutzt wurden.

1. *Kinetische Theorie.* Hier setzt man gewöhnlich die Diffusionskonstante proportional zur Zahl der zu einem Platzwechsel führenden Oszillationen:

$$D = f \frac{l^2}{6} \cdot 2\nu \cdot e^{-Q/RT} \quad (1)$$

f ist ein unwesentlicher Proportionalitätsfaktor, den wir gleich 1 annehmen; l der Abstand zweier benachbarter Ruhelagen des Teilchens im quasikristallinen Verband; ν seine Schwingungsfrequenz in dieser Ruhelage; Q die Aktivierungsenergie pro Mol für einen Platzwechsel.

Die thermische Diffusionskonstante D' , wie sie in der vorstehenden Mitteilung definiert ist, erhält man hieraus durch die Betrachtung der Änderung der Zahl der Platzwechsel, und mithin von D , in einem Temperaturgefälle. Dies führt, falls Q unabhängig von T , sofort zu dem Ergebnis:

$$D' = \frac{\partial D}{\partial T} = D \cdot \frac{Q}{RT^2}, \quad \left. \begin{array}{l} \\ \boxed{\frac{D'}{D} = \frac{Q}{RT^2}} \end{array} \right\} \quad (2)$$

Setzt man hierin den von POLISSAR für Na⁺ angegebenen Wert von $Q \sim 4000$ cal ein und für Cl⁻ denselben Wert, so wird $D'/D \sim 10^{-2}$, d. h. um einen Faktor 10 zu groß, verglichen mit dem experimentellen Wert (vorstehende Mitteilung). Dies dürfte nicht so schlimm sein in Anbetracht der vielen rohen Annahmen, die in beide Werte eingehen.

Wichtiger erscheint, daß man aus (2) eine Möglichkeit erhält, auf die *Isotopeneffekte* zu schließen. Nimmt man an, daß die Aktivierung zum Platzwechsel immer vom Nullpunktsniveau der Schwingung ν aus erfolgt — und dies scheint zumindest bei Ionen wie Na⁺ berechtigt, wenn z. B. das von POLISSAR dafür bestimmte $\nu = 8,3 \cdot 10^{13}$ sec⁻¹ als richtig angenommen wird; dann ist nämlich $h\nu \gg kT$ —, dann wird angenähert $Q = Q_0 - \frac{h\nu}{2}$. Das ganze Bild ist nur so lange richtig, wie $h\nu/2$ genügend klein gegen Q_0 ist. Massenunterschiede beeinflussen ν , indem sie die in die Schwingungsformeln eingehenden reduzierten Massen verändern. Seien die reduzierten Massen μ_1 bzw. μ_2 , so wird:

$$\frac{D_1}{D_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \quad (3)$$

und wegen (2):

$$\frac{D'_1}{D'_2} = \frac{\alpha_1}{\alpha_2} = \frac{D_1 Q_1}{D_2 Q_2} = \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} + \frac{h\nu_1}{2Q_0} \left(1 - \sqrt{\frac{\mu_2}{\mu_1}} \right) \quad (4)$$

Es verändern sich hiernach also tatsächlich die thermischen Diffusionskoeffizienten durch eine Massenänderung merklich anders als die gewöhnlichen, und zwar wächst D'/D

für größere Masse. Dies ist in Übereinstimmung mit der Tatsache, daß im allgemeinen die schweren Teilchen im Temperaturgradienten schneller wandern als die leichten.

Für Na⁺ ist $h\nu/2Q_0 \sim 1/2$, d. h. $h\nu/2$ schon zu groß gegen Q_0 , um die Formel (4), die eine Entwicklung nach Potenzen von $h\nu/2Q_0$ ist, ohne weiteres anwenden zu können. Das zugrunde gelegte Bild ist also schon hier nicht mehr ganz gut.

2. *Hydrodynamische Theorie.* Hier ist für ein großes Teilchen:

$$D = \frac{kT}{\epsilon}; \quad \epsilon = \text{innere Reibung.} \quad (5)$$

Den thermischen Diffusionskoeffizienten kann man nach einem von Professor DEBYE gemachten Vorschlag folgendermaßen abschätzen. Wir setzen den thermischen Druck p , der auf eine suspendierte Kugel vom Radius r ausgeübt wird, proportional der thermischen Energiedichte¹ u :

$$p = f \cdot u. \quad (6)$$

Faßt man den thermischen Druck als Druck von Schallwellen auf, so ist nach RAYLEIGH² für eine starre Kugel $f = 1$.

In einem von links nach rechts verlaufenden Temperaturgradienten $\partial T/\partial x$ ändert sich u wie $c_v \cdot \partial T/\partial x$. Auf der linken Hälfte der Kugel wirkt also eine größere Kraft in x -Richtung als auf der rechten Hälfte in negativer x -Richtung. Man kann diesen Druckunterschied als auf zwei senkrecht zur x -Achse stehende Kreise vom Radius r im Abstand $2/3 r$ wirkend beschreiben. Das Teilchen wird also durch eine Kraft bewegt:

$$K = f \cdot \frac{2}{3} r \cdot r^2 \pi \cdot \frac{c_v}{6} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (7)$$

seine Geschwindigkeit ist:

$$v = \frac{K}{\epsilon} = \frac{f}{9} \frac{r^3 \pi c_v}{\epsilon} \frac{\partial T}{\partial x}. \quad (8)$$

Ist n die Konzentration, so treten in der Sekunde durch die Flächeneinheit:

$$n \cdot v = \frac{f}{9} \frac{r^3 \pi c_v}{\epsilon} \cdot n \cdot \frac{\partial T}{\partial x} = D' n \frac{\partial T}{\partial x} \quad (9)$$

Teilchen. Es ist also wegen (5) und (9):

$$\boxed{\frac{D'}{D} = \frac{f}{9} \frac{r^3 \pi c_v}{kT}} \quad (10)$$

Dieses Resultat ist sehr bemerkenswert. Für wachsende Teilchen wächst D' gegenüber D mit der 3. Potenz des Radius. Für $f = 1$; $r = 10$ Å, $T = 320^\circ$ K; $c_v = 1$ cal/g ist danach $D'/D \sim 0,3$.

Die STOKES-LORENZsche Formel für die Ionenbeweglichkeit führt bekanntlich zu annähernd richtigen Ionenradien. Man kann also versuchen, Formel (10) auch auf die Thermodiffusion einzelner Ionen anzuwenden. Setzt man für $r_{Na^+} = r_{Cl^-} \sim 1,3$ Å, so wird für NaCl: $D'/D \sim 10^{-3}$. Dies ist die experimentell gefundene Größenordnung.

Dies macht ferner die experimentellen Ergebnisse bei der Sedimentation von Salzen (vorstehende Mitteilung) verständlich. Das Sulfation sedimentiert nicht nur wegen seiner Masse, sondern auch wegen seiner Größe so viel stärker als das Chlorion. Das Anwachsen der Sedimentation mit der Konzentration aber kann man am besten als Folge der abnehmenden Dissoziation und der damit verbundenen Zunahme der wirksamen Teilchenradien beschreiben. Die Thermodiffusion scheint also geeignet zu sein, auf die verschiedensten Fragen bei Flüssigkeiten und Lösungen von einer neuen Seite Licht zu werfen. Eine ausführliche Publikation der Überlegungen erfolgt demnächst.

Wiederum bin ich Herrn Professor DEBYE für seine Unterstützung zu großem Dank verpflichtet. Auch Herrn Dr. KORSCHING danke ich für vielerlei Hilfe.

Berlin-Dahlem, Max Planck-Institut, den 30. April 1939
KARL WIRTZ.

¹ S. z. B.: K. F. HERZFELD, Kinetische Theorie der Wärme, Müller-Pouillet 3/II, 258.

² LORD RAYLEIGH, Phil. Mag. 3, 338 (1902).

¹ Z. B. S. CHAPMAN, Phil. Mag. (7) 7, 1 (1929).

² M. J. POLISSAR, J. chem. Phys. 6, 833 (1938).