

Zur Messung von negativen Soret-Koeffizienten

H. Korsching

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

Z. Naturforsch. **33a**, 228 (1978);
eingegangen am 23. Dezember 1977

Soret Coefficients of Negative Sign

A cell with a small lateral dimension of 0.7 mm is constructed in order to avoid the possibility of disturbing convection. The temperature gradient can be set up downwards or upwards. A positive sign results for KCl in water but LiJ has a negative Soret coefficient, which is measured up to a molality of four at 25 °C.

In einer früheren Arbeit [1] wurde eine Autokollimationsmethode beschrieben, die es gestattet, mit erhöhter Empfindlichkeit den bei der elementaren Thermodiffusion sich aufbauenden Konzentrationsgradienten optisch zu messen. Zusätzlich wurde noch eine größere Zelle konstruiert mit einem Meßspalt von 12,5 cm Länge, 0,7 mm Breite und 14 mm Höhe. Um die bei dieser Spaltbreite schon merklich werdende Ungleichmäßigkeit des Temperaturgradienten an den Spaltecken zu eliminieren, wurden oben und unten im Spalt je ein 2 mm hoher, 0,8 mm breiter und 12,5 cm langer Streifen aus Vitongummi eingebracht, der eine ähnliche Wärmeleitfähigkeit wie die Meßflüssigkeit hat. Die gesamte Apparatur war auf einer 2,5 cm dicken Stahlplatte aufgebaut.

Zunächst wurde der Soret-Koeffizient D'/D des Systems Kaliumchlorid-Wasser bestimmt. (Konzentrationen in Mol/1000 g Wasser.) Bei einem Temperaturgradienten von 5 K/cm und einer mittleren Temperatur von 25 °C ergaben sich die in Tab. 1 aufgeführten Werte.

Molalität	1	3	4
$D'/D \cdot 10^3$	0,48	1,08	1,30

Tabelle 1.

Die Ergebnisse sind besonders bei größeren Konzentrationen in guter Übereinstimmung mit denen, die Longworth [2] mit einer interferometrischen Methode erhalten hat. Kaliumchlorid, die schwerere Substanz, reichert sich hierbei an der kälteren Seite der Zelle an (positiver Soret-Koeffizient) und ergibt so, zusammen mit der Dichteänderung der Lösung, die vom Ausdehnungskoeffizienten herührt, eine stabile Schichtung. Betreibt man die Meßzelle in einer um 180° gedrehten Lage mit der wärmeren Seite unten, so beobachtet man anfangs

eine Anreicherung des Kaliumchlorids an der kälteren Seite, also oben, jedoch kippt nach knapp 15 Minuten die schweremäßig instabil gelagerte Schichtung um, sobald die kritische Rayleigh-Bénard-Zahl überschritten ist. Dabei ist zu beachten, daß sowohl die Enge des Spaltes (0,7 mm) wie auch die benachbarten senkrechten Metallwände besondere Verhältnisse schaffen. Normalerweise ist die Rayleigh-Bénard-Zahl für eine ausgedehnte horizontale Schicht definiert. Würde sich nun ein Salz an der wärmeren Seite anreichern (negativer Soret-Koeffizient), so wäre bei genügender Größe des Koeffizienten nach Kompensierung des durch die Ausdehnung verursachten Dichtegradienten eine schweremäßig stabile Schichtung erreichbar. Für Lithiumjodid in Wasser hat Alexander [3] für eine sehr kleine Konzentration von 0,05 molar einen negativen Soret-Koeffizienten mittels einer Thermodiffusionskolonne nach Clusius-Dickel gefunden. Es wurde deshalb dieses System untersucht.

Bei normaler Lage der Meßzelle (wärmere Seite oben) beobachtet man etwa 18 Minuten lang eine Anreicherung des Lithiumjodids an der oberen Seite, bis eine Umschichtung einsetzt. Mit umgekehrter Lage der Zelle (wärmere Seite unten) beobachtet man ein stetiges Ansteigen der Konzentration des Lithiumjodids an der unteren, wärmeren Seite während der ganzen Meßzeit von 3 bis 4 Stunden. Trägt man nun die Ablenkung des Lichtbündels im Konzentrationsgradienten gegen $e^{-t/\Theta}$ auf (t : Zeit, Θ : charakteristische Zeit), so erhält man eine Gerade, aus der man die Ablenkung für $t \rightarrow \infty$ entnehmen kann. Die Werte für $e^{-t/\Theta}$ gehen bis 0,1.

Bei einer mittleren Temperatur von 25 °C wurden für Lithiumjodid die Werte der Tab. 2 gemessen.

Tabelle 2.

Molalität	0,52	1,06	2,19	4,31
$D'/D \cdot 10^3$	- 2,57	- 2,19	- 2,06	- 1,53

Aus den Angaben von Alexander [3] läßt sich für 25 °C ein Wert $D'/D \cdot 10^3 = -1,7$ extrapolieren.

Caldwell [4] hat kürzlich aus der Messung der thermohalinen Instabilität in einer horizontalen von unten geheizten Schicht, die 1,12 cm hoch war, für 1 N Lithiumjodid $D'/D \cdot 10^3 = -0,29$ bei 25 °C erhalten.

[1] H. Korsching, Z. Naturforsch. **29a**, 1914 (1974).

[2] L. G. Longworth, J. Phys. Chem. **61**, 1557 (1957).

[3] K. F. Alexander, Z. für Phys. Chem. **203**, 213 (1954).

[4] D. R. Caldwell, J. Phys. Chem. **79**, 1882 (1975).