

NOTIZEN

Vorzeichenwechsel bei der Diffusionswärme

Von Ludwig Waldmann

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

Zur Untersuchung der Temperaturabhängigkeit des Thermodiffusionsfaktors, welcher zugleich auch für die Diffusionswärme maßgebend ist, sind die auf letzterer beruhenden Meßmethoden besonders geeignet, weil dabei fast einheitliche Temperatur herrscht und weil das Verfahren so sehr einfach ist¹. Anlässlich diesbezüglicher Versuche konnte nun festgestellt werden, daß bei der Temperatur des flüssigen Sauerstoffs die Diffusionswärme von N₂/A und von O₂/A das entgegengesetzte Vorzeichen hat wie bei Zimmertemperatur. Diese Beobachtung fügt sich neueren Erfahrungen bei der Thermodiffusion von NH₃/Ne² und ¹⁴NH₃/¹⁵NH₃³ an.

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

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

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

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

in den Strömungsapparat in Kupferschlangen auf die Badtemperatur abgekühlt. In allen aufgeführten Fällen war $K/D \approx 1$. Aus einer Messung des $(\overline{T - T_0})_{\text{extrem}}$ von N₂/A bei Zimmertemperatur ergab sich mit der Annahme $\alpha = 0,071$ der Wert $\bar{\Theta}_{\text{max}}(1) = 0,10_6$, welcher sodann für die Auswertung der anderen Messungen zugrundegelegt wurde.

	293° K		89° K	
	$\overline{T - T_0}_{\text{extrem}}$ in °	α	$\overline{T - T_0}_{\text{extrem}}$ in °	α
N ₂ /A	0,37	0,071*	0,035	— 0,022
O ₂ /A	0,26	0,051	0,053	— 0,034
N ₂ /O ₂	0,077	0,018	< 0,0015	$ \alpha < 0,001$

* Annahme; s. Text.

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

Die Versuchsergebnisse sind aus Tab. 1 zu ersehen. Die Temperaturänderungen infolge der Diffusionswärme waren in allen Fällen in beiden Rohren entgegengesetzt und im Absolutbetrag höchstens um etwa 30% verschieden. Angegeben sind mittlere Werte. Positives Vorzeichen von α bedeutet, daß sich die schwere Komponente abkühlt (und dementsprechend im Temperaturgefälle die kalte Gegend bevorzugen wird). Bei N₂/O₂ und 89° K war keinerlei Diffusionswärme zu beobachten. Störungen durch Kondensation von O₂ traten nicht auf.

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

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

² K. E. Grew, Nature [London] **150**, 320 [1942].

³ W. W. Watson u. D. Woernley, Physic. Rev. **63**, 181 [1943].

Das Bandenspektrum und die Dissoziationswärme des BrF

Von Peter Heinz Brodersen und Hans Joachim Schumacher¹(Z. Naturforschg. **2a**, 358—359 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

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

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



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitalized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition “no derivative works”). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.



Abb. 1. Das Bandenspektrum des BrF.

aktionsgefäß diente ein mit Flußspatfenstern versehenes Magnesiumgefäß mit einem Lichtweg von 35 cm (\varnothing 6 cm).

In Abb. 1 ist eine Aufnahme des BrF-Spektrums wiedergegeben. Es waren 101 mm Br und 344 mm F zusammengegeben worden. Die Versuchstemperatur betrug 118° C.

starker Erwärmung, ist also in erheblichem Maße exotherm. Rechnet man mit dem bisher üblichen Wert der Dissoziationsenergie des F von etwa 63 kcal, so sollte nur eine Dissoziation in normales Br und angeregtes F in Frage kommen. Die Dissoziationsenergie des BrF beträgt dann: $D_{\text{BrF}} = 59,9 \text{ kcal} \pm 1\%$. Nimmt man jedoch für die Dissoziationsenergie des F

$v' \backslash v''$	0			1		2		
0	19179,58 344,03	(11)	652,58	18527,00 338,36	(14)			
1	19523,61 320,33	(9)	658,25	18865,36 314,22	(13)			
2	19843,94 307,90	(7)	664,36	19179,58 306,63	(11)			
3	20151,84 288,85	(5)	665,63	19486,21 289,47	(10)			
4	20440,69 268,46	(3)	665,01	19775,68 269,63	(8)	625	19151	(12)
5	20709,15 235,88	(2)	663,84	20045,31 233,59	(6)	658	19387	(15)
6	20945,03	(1)	666,13	20278,90	(4)	659	19620	(16)
7	21100	(0)	Prädissoziation					

Tab. 1. Kantenschema des BrF (in cm^{-1}).

$\nu_{00} = 19179,58$; $\omega_0' = 353,5$; $\omega_0' x_0' = 9,5$; $\omega_0'' = 668$; $\omega_0'' x_0'' = 3$. Die Bandenformel lautet dementsprechend:
 $\nu = \nu_{00} + \omega_0' v' - \omega_0' x_0' v'^2 - \omega_0'' v'' + \omega_0'' x_0'' v''^2$; $\nu = 19179,58 + 353,5 v' - 9,5 v'^2 - 668 v'' + 3 v''^2$.

In der Aufnahme treten die BrF-Banden klar zutage, Brombanden sind nicht zu erkennen. Die BrF-Banden wurden in ein Kantenschema eingeordnet (Tab. 1).

Durch graphische Extrapolation der Schwingungsquanten erhält man für die Dissoziationsenergie des oberen Terms $D' = 2190 \pm 100 \text{ cm}^{-1}$. Addiert man diesen Wert zur Wellenzahl der 0,0-Bande, so erhält man die Grenze des Systems bei 21370 cm^{-1} .

Der Zerfall des BrF kann im Prinzip zu normalem Br und angeregtem F, bzw. angeregtem Br und normalem F führen. Im ersteren Fall erhält man mit einer Dublettaufspaltung des F von 405 cm^{-1} für die Dissoziationsenergie des Grundterms 20965 cm^{-1} (59,9 kcal), im zweiten Fall mit einer Anregungsenergie des Br von 3760 cm^{-1} eine Dissoziationsenergie von 17610 cm^{-1} (50,3 kcal).

Die Reaktion $\text{Br}_2 + \text{F}_2 = 2 \text{ BrF}$ verläuft nun unter geeigneten Bedingungen unter Feuererscheinung und

eine sehr viel kleinere Energie, etwa 35 kcal (siehe die folgende Arbeit über das ClF-Spektrum), so ist auch die Dissoziation in normales F und angeregtes Br möglich, in diesem Falle beträgt dann $D_{\text{BrF}} = 50,3 \text{ kcal} \pm 1\%$.

Das Bandenspektrum und die Dissoziationsenergie des ClF

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforsch. 2a, 359–362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Bei orientierenden Versuchen über die Lichtabsorption des gasförmigen ClF wurden schwache Banden zwischen 4600 und 5300 Å gefunden. Es zeigte sich, daß bei einem ClF-Druck von 1,5 bis 2 atm noch eine Schichtdicke von etwa 4 m notwendig war, um die Banden gut photographieren zu können.

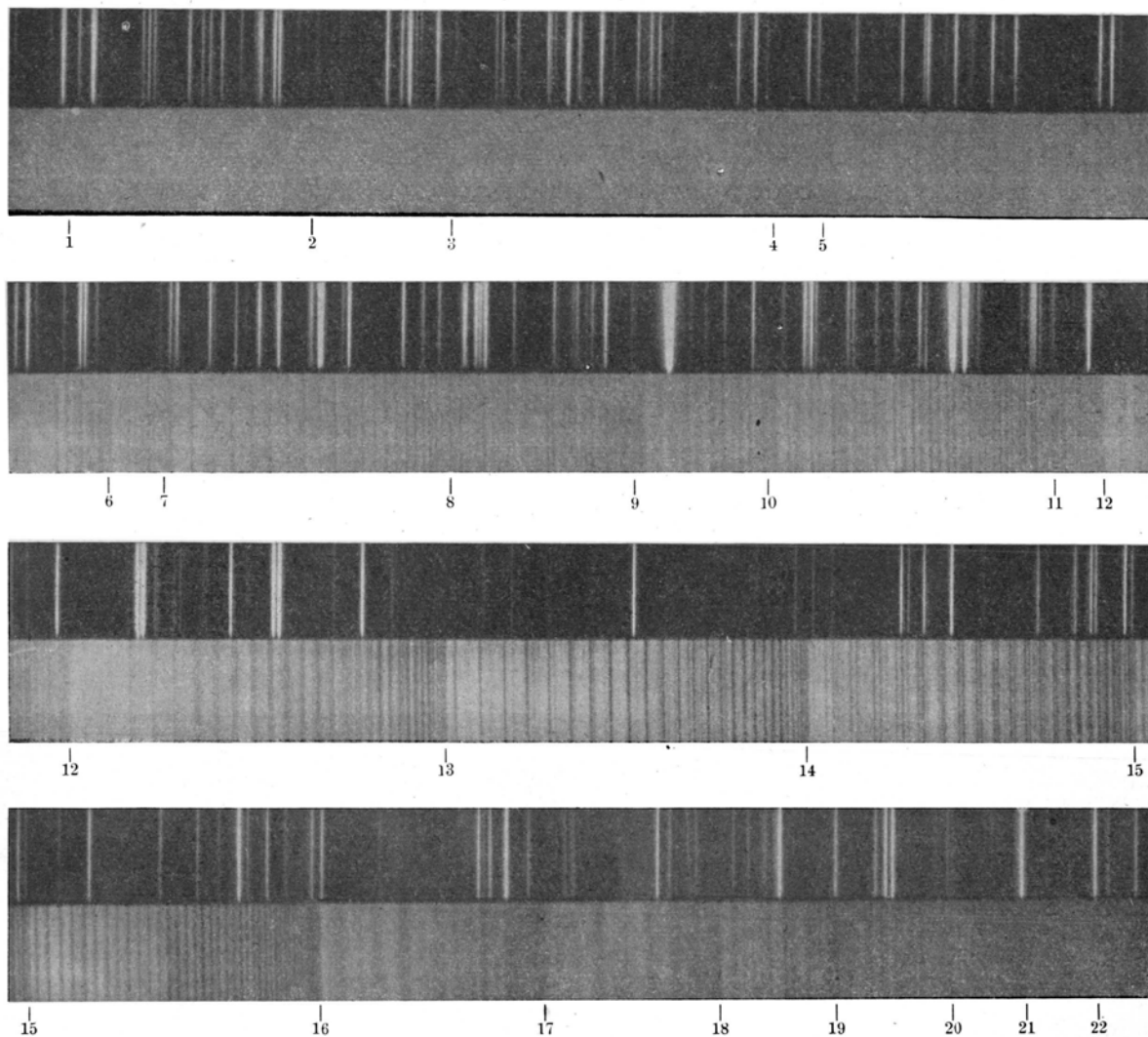


Abb. 1.

Dementsprechend wurde als Absorptionsrohr ein mit Flußspatfenstern versehenes Eisenrohr von 380 cm Länge und 3 cm Durchmesser verwendet. Als Spektrograph diente der 3-Prismenglas-Spektrograph von Zeiß mit Autokollimationskamera ($f = 120$ cm), als Lichtquelle eine Wolfram-Bandlampe.

Um sicherzugehen, daß das gefundene Bandenspektrum auch tatsächlich dem ClF zuzuordnen war, wurden einerseits Aufnahmen mit ClF durchgeführt, das, aus Cl und F hergestellt, mehrmals in Kupfer- und Quarzgefäßen fraktioniert war, und andererseits mit ClF, das im Absorptionsrohr selbst durch Zusammengeben von entsprechenden Mengen reinsten Chlortrifluorids und Chlors bei 350°C hergestellt war. Die Versuche ergaben eindeutig, daß es sich um das ClF-Spektrum handeln mußte.

Abb. 1 zeigt die Vergrößerung der Aufnahmen (Druck 1,5 atm ClF bei Zimmertemperatur). Die sehr schwachen Banden Nr. 1, 2, 3, 4, 11, 21 und 22 sind auf

der Reproduktion nur schwer, im Photometerdiagramm jedoch sehr deutlich erkennbar. Die Rotationsstruktur der Banden 17, 18 und 19 ist diffus, die Banden 20 und 21 haben wieder scharfe Linien, Bande 22 ist sehr schwach und hat keine erkennbare Struktur.

In Tab. 1 sind die Wellenzahlen der Bandenkanten in ein Bandenschema geordnet wiedergegeben (die Bezeichnung von ν' ist willkürlich).

Die Bestimmung der Dissoziationsenergie D_0'' des Grundzustandes wurde auf folgendem Wege durchgeführt:

Durch graphische Extrapolation der Schwingungsquanten des angeregten Zustandes $\Delta G_0(\nu')$ in Abhängigkeit von der Schwingungsquantenzahl ν' und durch nachfolgende Addition der gemessenen und der extrapolierten Schwingungsquanten erhält man die Dissoziationsenergie D_0' des angeregten Zustandes. Die energetische Lage der Dissoziationsgrenze dieses Zustandes über dem Grundzustand ($\nu'' = 0$) ist dann:

$v' \backslash v''$	0			1				2
0	19592,4 290,7	(4)		—				—
1	19883,1 268,5	(7)	772,3	19110,8 267,2	(1)			—
2	20151,6 245,9	(9)	773,6	19378,0 246,1	(3)			—
3	20397,5 223,8	(12)	773,4	19624,1 223,6	(5)			—
4	20621,3 201,0	(13)	773,6	19847,7 203,4	(6)			—
5	20822,3 175,6	(14)	771,2	20051,1 174,5	(8)	765	19 286	(2)
6	20997,9 148,4	(15)	772,3	20225,6 150,1	(10)			—
7	21146,3 111	(16)	770,6	20375,7	(11)			—
8	21257 81	(17)						
9	21338 61	(18)						
10	21399 46	(19)						
11	21445 34	(20)						
12	21479 22	(21)						
13	21501	(22)						

Tab. 1. Kantenschema des ClF in cm^{-1} .

$\nu_{00} = 19592,4$; $\omega_0' = 304,5 \text{ cm}^{-1}$; $\omega_0'x_0' = 11,8$; $\omega_0'' = 776,4$; $\omega_0''x_0'' = 4,0$.
Nullpunktsenergie: $G(0) = \frac{1}{2}(\omega_0'' + \omega_0''x_0'') - \frac{1}{4}\omega_0''x_0'' = 389 \text{ cm}^{-1} = 1,1 \text{ kcal}$.

$$E_D = \nu_{00} + D_0'$$

Daraus ergibt sich die Dissoziationsarbeit D_0'' des Grundzustandes zu

$$D_0'' = E_D - A,$$

wobei A die Anregungsenergie eines der Spaltungsprodukte des angeregten Moleküls ist (also F^* oder Cl^*).

Die graphische Extrapolation der Schwingungsquanten $\Delta G_0(\nu')$ wurde auf drei Arten durchgeführt:

a) Es wurden nur die scharfen Banden $\nu' 1$ bis 7 berücksichtigt. Man erhält dann für D_0' einen Wert von $1731 \text{ cm}^{-1} \sim 5,0 \text{ kcal}$.

b) Es wurden sämtliche gemessenen Schwingungsquanten $\nu' 1$ bis 13 verwandt.

$$D_0' = 1930 \text{ cm}^{-1} \sim 5,5 \text{ kcal}.$$

c) Es wurden lediglich die linear verlaufenden Schwingungsquanten $\nu' 1$ bis 5 extrapoliert.

$$D_0' = 2030 \text{ cm}^{-1} \sim 5,8 \text{ kcal}.$$

Für $E_D = \nu_{00} + D_0'$ erhält man dann folgende Werte:

- $19592 + 1731 = 21323 \text{ cm}^{-1} \sim 60,9 \text{ kcal}$,
- $1952 + 1930 = 21522 \text{ cm}^{-1} \sim 61,5 \text{ kcal}$,
- $19592 + 2030 = 21622 \text{ cm}^{-1} \sim 61,8 \text{ kcal}$.

Je nachdem, ob man einen Zerfall in normales Cl und angeregtes F (Anregungsenergie 1,1 kcal) oder normales F und angeregtes Cl (Anregungsenergie 2,5 kcal) annimmt, erhält man für die Dissoziationsenergie des Grundzustandes D_0'' : a) 59,8, b) 60,4, c) 60,7 bzw. a) 58,4, b) 59,0, c) 59,3 kcal. Die Dissoziationsenergie des ClF liegt hiernach bei einem Zerfall in angeregtes F und normales Cl bei $60,3 \pm 0,5 \text{ kcal}$, bei einem solchen in angeregtes Cl und normales F bei $58,9 \pm 0,5 \text{ kcal}$.

Die Kante der ersten unscharfen Bande (Nr. 17) liegt bei $21257 \text{ cm}^{-1} \sim 60,8 \text{ kcal}$.

Aufnahmen des kontinuierlichen Absorptionsspektrums des ClF, die nur qualitativ ausgewertet wurden, zeigten ein deutlich ausgeprägtes Maximum der Absorption bei 2750 \AA .

Sieht man die angegebene Analyse der Banden als richtig an, dann läßt sich aus D_{ClF} in Kombination mit der Wärmetönung der ClF-Bildung die Dissoziationsenergie des F D_{F_2} berechnen. Je nachdem, ob man für D_{ClF} 60,3 oder 58,9 kcal setzt, erhält man für D_{F_2} 33,4 bzw. 30,6 kcal, also einen Wert, der annähernd nur halb so groß ist wie der bisher als richtig angesehene. Der Wichtigkeit dieses Resultates entsprechend hatten wir geplant, vor einer Veröffentlichung unserer Ergebnisse die Dissoziationsenergie des F in direkter Methode experimentell zu bestimmen. Leider mußten die begonnenen Arbeiten abgebrochen werden.

Das Gleichgewicht $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$

Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Die Reaktion zwischen Chlormonofluorid und Fluor wurde in Magnesium- und Nickelgefäßen sehr eingehend untersucht. Der Reaktionsverlauf wurde mittels eines empfindlichen Quarzmanometers verfolgt. Für die Gleichgewichtsmessungen war das Nickelgefäß wegen der nur sehr geringen Adsorption der Reaktionsteilnehmer besonders geeignet. In der folgenden Tab. 1 sind die K_p -Werte, $K_p = \frac{p_{\text{ClF}} \cdot p_{\text{F}_2}}{p_{\text{ClF}_3}}$,

angegeben, wobei die den Temperaturen unterhalb von 250°C entsprechenden Werte durch Extrapolation erhalten wurden.

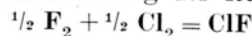
T in °C	$K_p \cdot 10^4$ in atm
180	0,069
200	0,212
220	0,63
250	2,98
300	24
350	143

Tab. 1. K_p -Werte des Gleichgewichtes $\text{ClF} + \text{F}_2 \rightleftharpoons \text{ClF}_3$.

Aus dem Temperaturkoeffizienten von K_p errechnet sich für die Wärmetönung der Reaktion $\text{ClF} + \text{F}_2 = \text{ClF}_3$ ein Wert von 25 ± 2 kcal bei 300°C.

Es soll noch auf folgendes hingewiesen werden: Wie Versuche gezeigt haben, tritt in dem angegebenen Temperaturbereich beim Zusammengeben von F und Cl im Verhältnis 1:1 keine meßbare Druckänderung gegenüber der Summe der Partialdrucke ein. Es bildet sich demnach praktisch kein ClF_3 , sondern lediglich ClF. Ebenso führt die Mischung von ClF_3 und Cl_2 im Verhältnis 1:1 nahezu vollständig zur ClF-Bildung.

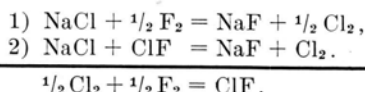
Die Wärmetönung der Reaktion



Von Heinz Schmitz und
Hans Joachim Schumacher

(Z. Naturforschg. 2a, 362 [1947]; eingeg. am 2. April 1947)

Unsere Arbeiten über die Chlorfluoride ließen vermuten, daß der von Ruff¹ angegebene Wert der Wärmetönung der ClF-Bildung von 27 kcal erheblich zu hoch lag. Wir haben deshalb die Bildungswärme neu bestimmt, und zwar kalorimetrisch ähnlich einer Methode, wie sie von v. Wartenberg² für die Reaktion $\text{NaCl} + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{NaF} + \frac{1}{2} \text{Cl}_2$ angewendet worden war. Wir wählten die Reaktion: $\text{NaCl} + \text{ClF} = \text{NaF} + \text{Cl}_2$. Die Bildungswärme des ClF ergibt sich dann aus dem Schema:



Die Reaktion des ClF mit NaCl verläuft ebenso glatt wie die des F_2 . Der Umsatz ist an einer scharfen Trennungslinie zu erkennen. F kommt auch nicht in Spuren hindurch. Das von uns verwendete Reaktionsgefäß bestand aus Quarz.

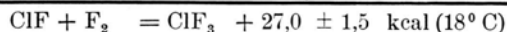
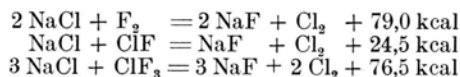
Als Mittelwert von 10 Versuchen bestimmte sich die Wärmetönung der Reaktion zu:

$\text{NaCl} + \text{ClF} = \text{NaF} + \text{Cl}_2 + 24,5 \pm 0,1$ kcal (bei 18°C).
Für die Reaktion mit F, für die v. Wartenberg einen Wert von 39,3 kcal erhielt, fanden wir mit unserer Versuchsanordnung nach Korrektur geringer ClF_3 -Mengen $39,5 \pm 0,5$ kcal.

Als Bildungswärme für das ClF ($\frac{1}{2} \text{Cl}_2 + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{ClF}$) ergibt sich hieraus ein Wert von $15 \pm 0,5$ kcal bei 18°C.

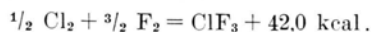
In einem orientierenden Versuch haben wir dann noch die Wärmetönung der Reaktion $3 \text{NaCl} + \text{ClF}_3 = 3 \text{NaF} + \text{Cl}_2$ zu 76,5 kcal bestimmt.

Aus diesem Wert läßt sich dann die Bildungswärme des ClF_3 aus dem folgenden Schema berechnen:



Dieser Wert stimmt mit dem an Gleichgewichtsmessungen erhaltenen recht gut überein (siehe vorangehende Arbeit).

Für die ClF_3 -Bildung aus den Elementen erhält man dementsprechend:



¹ O. Ruff u. F. Laas, Z. anorg. allg. Chem. **183**, 214 [1929]; O. Ruff u. W. Menzel, ebenda **198**, 375 [1931].

² H. v. Wartenberg u. Fitzner, Z. anorg. allg. Chem. **151**, 313 [1926].