

Über spezifische Wärme der Gase*)

Von Prof. Dr. A. EUCKEN, Inst. f. physikal. Chemie d. Universität Göttingen.

Der Vortrag bringt im wesentlichen einen kurzen Rückblick auf die Entwicklung unserer Kenntnisse über die spezifische Wärme der Gase während der beiden vergangenen Jahrzehnte, wobei die in dem Institut des Vortragenden ausgeführten Experimentaluntersuchungen vorzugsweise berücksichtigt wurden.

Die gesamte Molwärme C_V verdünnter Gase setzt sich im wesentlichen additiv aus einer Reihe von Anteilen zusammen, die von den verschiedenen Freiheitsgraden der Molekeln herühren:

$$C_V = C_{Tr} + C_{Ra} + \Sigma C_s + C_{Ri} + C_E$$

Für den translatorischen Anteil C_{Tr} ist innerhalb praktisch erreichbarer Temperaturgebiete durchweg der klassische Wert $\frac{3}{2} R$ zu verwenden (R = Gaskonstante).

Der von der (äußeren) Rotation der Molekeln herrührende Anteil C_{Ra} , der nach der klassischen Theorie R (gestreckte Molekeln) bzw. $\frac{3}{2} R$ (beliebig geformte Molekeln) beträgt, fällt bei tiefen Temperaturen auf den Grenzwert 0 ab; doch ist das fragliche Temperaturgebiet für Messungen mit Gasen endlicher Dichte nur beim Wasserstoff erreichbar. Hier wurde für sämtliche drei Isotope H_2 , HD , D_2 eine vollständige Übereinstimmung zwischen den Ergebnissen des Experiments und der auf quantenmechanischer Grundlage durchgeführten Berechnung erzielt. Eine ausschlaggebende Rolle spielt hierbei, wenigstens beim H_2 und D_2 , das Auftreten zweier Modifikationen (Ortho- und Para- H_2 bzw. $-D_2$).

Bei hohen Temperaturen ist an dem klassischen Wert des Rotationsanteils C_{Ra} noch eine Korrektur anzubringen, die darauf beruht, daß die Molekel infolge der bei der Rotation wirksamen Zentrifugalkraft gedehnt wird. Dadurch tritt ein zusätzlicher Betrag an potentieller Energie auf, der zuweilen (z. B. beim H_2 oberhalb 2000°) nicht unerheblich ins Gewicht fällt.

Der Anteil ΣC_s rührt von der innermolekularen Schwingungsbewegung her, wobei die einzelnen C_s den sog. Normalschwingungen der Molekel zuzuordnen sind. Soweit diese als harmonisch angesehen werden können, ergibt sich für die C_s unmittelbar ein Ausdruck aus der Planckschen Formel für den Energieinhalt eines linearen Oscillators; auf diese Weise ist eine sehr einfache Berechnung der C_s möglich, falls die Eigenfrequenzen der betr. Schwingungen als bekannt angesehen werden können. Diese Bedingung ist aber nur erfüllbar, wenn die betr. Frequenzen optisch (im Ultrarot- bzw. Raman-Spektrum) nachweisbar sind. Bei komplizierter gebauten und größeren Molekeln begegnet man außerdem noch stets einer Anzahl optisch inaktiver Schwingungen, so daß hier eine vollständige Berechnung der Summe ΣC_s nicht ohne weiteres möglich ist und daher eine experimentelle Bestimmung der Molwärme nicht entbehrt werden kann. Bei hohen Temperaturen pflegen die Schwingungen anharmonisch zu werden, wodurch die Plancksche Formel ihre Gültigkeit verliert; in der Regel genügt es aber, diese durch ein Korrektionsglied zu ergänzen, für dessen theoretische Ermittlung allerdings meist die erforderlichen Unterlagen fehlen.

Nur kurz erwähnt sei noch, daß die Einstellung des thermisch-calorischen Gleichgewichts in bezug auf die Schwingungsenergie nicht augenblicklich erfolgt, sondern eine Zeit von der Größenordnung 10^{-5} — 10^{-8} s erfordert. Bestimmt man daher die Molwärme aus der Schallgeschwindigkeit unter Verwendung sehr rascher Schallschwingungen (Ultraschall), so treten Besonderheiten auf (Schalldispersion), auf die aber in diesem Vortrag nicht näher eingegangen wurde.

Erst innerhalb des vergangenen Jahrzehnts beschäftigte man sich eingehender (sowohl experimentell als auch theoretisch) mit einer besonderen Art von Normalschwingungen, die auf Torsionen eines Teils der Molekel gegen einen anderen beruhen (z. B. der beiden CH_3 -Radikale des Äthans) und die zu dem Anteil C_{Ri} der Molwärme Anlaß geben. Als Modell für diese Bewegungsart pflegt man den sog. gehemmten Rotator zu verwenden, der bei kleinen Amplituden (tiefer Temperatur) harmonische Torsionsschwingungen ausführt, der sich aber bei hoher Temperatur „überschlägt“ und dann mit einer von Punkt zu Punkt veränderlichen Drehgeschwindigkeit rotiert. Insbes. für Langkettenmolekeln (Paraffine u. dgl.) ist der durch diese inneren (gehemmten) Rotationen bedingte Anteil der Molwärme von erheblicher Bedeutung; doch ist dessen theoretische Berechnung nicht ohne weiteres möglich, da im Einzelfall der für einen Rotator charakteristische Parameter, die sog. „Hemmung“ (der Unterschied der Extremwerte der potentiellen Energie bei einer Umdrehung) nicht auf Grund optischer Messungen od. dgl. ermittelt werden kann. Auch in diesem Falle bleibt somit nichts übrig, als die Hemmung aus calorischen Messungen rückwärts zu berechnen.

Schließlich ist in einigen Fällen noch ein Anteil C_E der Molwärme zu berücksichtigen, der innerhalb eines bequem erreichbaren Temperaturgebietes dann auftritt, wenn oberhalb des Grundzustandes der Partikel andere Elektronenzustände existieren, zu deren Anregung eine Energie von thermischer Größenordnung (RT) ausreicht. C_E pflegt in solchen Fällen bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum zu durchlaufen, das bei dem genauer untersuchten NO (in Übereinstimmung mit dem Ergebnis der theoretischen Berechnung) bei etwa 75° K liegt.

Bei den experimentellen Untersuchungen bestand zunächst die Aufgabe, den unbedingt sicheren Nachweis zu erbringen, daß die Plancksche Formel (abgesehen von der Anharmonizitätskorrektur) die Schwingungswärme C_s wirklich richtig darstellt; tatsächlich fehlte dieser Nachweis bis etwa 1932, da bis dahin immer noch einige Gase (vor allem N_2 und O_2) existierten, bei denen auf Grund der damaligen Messungsergebnisse größere Abweichungen gegenüber den Angaben der Formel aufzutreten schienen. Weiterhin erforderte der Anteil C_{Ri} der Molwärme eine Anzahl besonderer Messungen, die z. T. bis in das Gebiet tiefer Temperaturen ausgedehnt werden mußten, wo der Dampfdruck der Versuchssubstanzen nur noch sehr gering ist.

Beim Druck von etwa 1 at bewährte sich zu Präzisionsmessungen die zuerst von Lummer und Pringsheim (1898) angegebene Methode, die darauf beruht, daß man mittels eines hochempfindlichen Widerstandsthermometers die bei einer adiabatischen Entspannung des Gases auftretende Abkühlung mißt. Allerdings mußten an der (ursprünglich nur für Messungen bei Zimmertemperatur geeigneten) Anordnung einige Änderungen angebracht werden, um sie handlicher zu gestalten und auch bei tieferen und höheren Temperaturen benutzen zu können. Ihr Anwendungsbereich konnte allerdings mit den zunächst getroffenen Maßnahmen nur bis etwa 200° hinauf ausgedehnt werden; erst durch Verwendung höherer Drucke (bis etwa 10 at) war es möglich, zuverlässige Messungen bis zu 600° auszuführen, was allerdings eine relativ umfangreiche und nicht leicht zu handhabende Apparatur erforderte. Anspruchsvoller und trotzdem hinreichend zuverlässiger ist in diesem Temperaturgebiet ein zuerst von Rideal, Blackett u. Henry (1930) angegebenes Verfahren, welches darauf beruht, daß in einem an beiden Seiten eingespannten

*) Nach einem Vortrag im Colloquium des KWI für physikalische Chemie und Elektrochemie, Berlin-Dahlem, am 14. Oktober 1942.

dünnwandigen Metallrohr, das mittels eines Wechselstroms in der Mitte aufgeheizt wird, die Symmetrie der Temperaturverteilung durch einen hindurchgehenden Gasstrom gestört wird; dabei können die (thermoelektrisch zu messenden) Abweichungen vom symmetrischen Temperaturverlauf in erster Näherung der Wärmekapazität des Gasstroms proportional gesetzt werden.

Für das Gebiet tiefer Temperaturen und sehr kleiner Drucke kommt nur ein indirektes Verfahren in Frage, bei welchem, ähnlich wie bei der Schleiermacherschen Methode, die Wärmeabgabe ΔQ eines elektrisch beheizten Drahtes (je Sekunde Oberflächeneinheit und 1° Temperaturdifferenz) gemessen wird. Bei kleinen Drucke gilt dann nämlich:

$$\Delta Q \sim c \bar{w} \alpha (C_v + R/2)$$

c = Gaskonzentration, \bar{w} = mittlere Molekulargeschwindigkeit,
 α = sog. Akkomodationskoeffizient.

Bei Verwendung dieser Gleichung zur Ermittlung von C_v bildet zwar zunächst der Akkomodationskoeffizient α eine gewisse Schwierigkeit, die aber durch geeignete Maßnahmen, zuletzt durch eine gesonderte Bestimmung dieser Größe in einer geeignet modifizierten Apparatur überwunden werden konnte. Schließlich lieferte das Verfahren Ergebnisse von etwa der gleichen Genauigkeit, wie sie mit den bei normalen Drucken arbeitenden Methoden erreicht zu werden pflegt. Z. B. konnte die Molwärme des Äthans bei 92° K noch auf etwa 1% genau bestimmt werden, wo der Dampfdruck nur noch von der Größenordnung 10^{-3} Torr ist.

Nähere Angaben über die im vorangehenden angedeuteten Probleme, Meßmethoden und Ergebnisse (insbes. auch Literaturhinweise) finden sich in einem demnächst in der *Nernst-Gedenkschrift der Zeitschrift „Naturwissenschaften“* erscheinenden Artikel.

Eingeg. 22. Januar 1943. [A. 5.]

Über eine neue Molekulardestillationsapparatur und die Dünnschichtdestillation

Von Dr. G. E. UTZINGER, Organisch-Chemisches Institut der T. H. München.

„Die Molekulardestillation unterscheidet sich grundsätzlich von der normalen Destillation. Sie beruht auf der Ausnutzung der Eigenschwingungen der Moleküle der zu destillierenden Flüssigkeiten. Unter geeigneten Bedingungen, wie sehr niedriger Druck, bei entsprechend hohen Temperaturen, welche um $\sim 100^\circ$ niedriger liegen als der Siedepunkt der betreffenden Flüssigkeit bei einem Druck von 1–2 mm Hg, erreichen die Schwingungen bzw. die freien Weglängen der Moleküle Abmessungen, welche die Moleküle aus dem Bereich der gegenseitigen Anziehung hinaustragen, so daß sie nicht mehr zum Ausgangspunkt ihrer Schwingungen zurückkehren. Die Molekulardestillation nutzt diese Schwingungen aus, fängt die von der Hauptmasse sich trennenden Moleküle mit Hilfe von Kondensationsflächen auf und verhindert damit ihre Rückkehr zur Hauptmasse¹⁾“.

Diese Definition wie auch die Beschreibung sind in einigen Punkten richtigzustellen bzw. neu zu formulieren.

Wir gehen aus von der optimalen Verdampfungsgeschwindigkeit N , die sich aus der Gleichung von Langmuir ergibt:

$$N = 5,83 \cdot 10^{-2} p \sqrt{\frac{M}{T}} \frac{g \text{ flüssige Substanz}}{s \cdot cm^2 \text{ Verdampfungsoberfläche}}$$

p = Dampfdruck der Substanz bei der Temperatur T°
 M = Molekulargewicht
 T = Verdampfungstemperatur

In dieser Formel kommt die mittlere freie Weglänge, die zur Erklärung der Molekulardestillation immer herangezogen wurde, nicht vor, auch nicht im Zusammenhang mit anderen Faktoren. Diese und die ganze Vorstellung von der Eigenbewegung der Moleküle sollten erklären, warum die Molekularverdampfung zur Molekulardestillation ausgewertet werden kann, während die gewöhnliche Verdampfung bisher mit Absicht nicht zur Destillation von Substanzen verwertet wird, weil sie zu langsam verläuft. Dieser Unterschied in der Verdampfungsgeschwindigkeit führte also dazu, die Molekularbewegung heranzuziehen. Diese Erklärung ist nicht zutreffend und überflüssig. Denn die Langmuirsche Formel allein genügt ja der hohen Verdampfungsgeschwindigkeit bei der Molekulardestillation. Sie erklärt aber nicht, warum diese Verdampfungsgeschwindigkeit bei der gewöhnlichen Verdampfung nicht erreicht wird. (Einführung des Faktors $F < 1$.) Der Grund dafür sind die Zusammenstöße mit den über der Flüssigkeit ruhenden Fremdgasmolekülen. Die Grenze der Destillierbarkeit wird dabei nicht durch die mittlere freie Weglänge der Molekülbewegung bestimmt, sondern durch die Diffusion der verdampften Moleküle durch das darüber lastende Gas. Die Moleküle müssen nur bis zur Kühlfläche diffundieren können, dürfen aber dabei ruhig einmal oder einige Male zusammenstoßen, ohne daß sie deswegen gleich auf die Verdampfungsoberfläche zurückfallen müssen.

Die Vorstellung von der Eigenbewegung der Moleküle und von der Destillation um die mittlere freie Weglänge ist danach überflüssig und die Molekulardestillation nichts

anderes als eine Verdampfung ohne Behinderung durch das Fremdgas. Die mittlere freie Weglänge gibt auch nicht das direkte Maß für den Abstand zwischen Verdampfungsoberfläche und Kühlfläche.

Sie hat aber Anlaß gegeben zu der Frage, ob man nicht durch sehr hohes Vakuum eine derartige Beweglichkeit des Molekülverbandes der flüssigen Phase erwirken könne, daß die Moleküle leicht aus dem Bereich der gegenseitigen Anziehung heraus in die Gasphase kommen können. Dieser Lockerungsvorgang entspräche dem Siedeprozess.

Wodurch unterscheidet sich nun unser Vorgang von dem Siedeprozess? Beim Siedevorgang ist der Dampfdruck der Flüssigkeit gleich dem darüber lastenden stationären Druck; auch unter den Bedingungen der Molekulardestillation haben die Substanzen einen gewissen Dampfdruck, bei Triolein z. B. $0,0043$ mm Hg bei 250° . Es ist also möglich, ihn noch zu unterbieten, d. h. den stationären Druck des Fremdgases im Verdampfungsraum unter diesen Dampfdruck zu bringen. Es muß daher möglich sein, durch sehr hohes Vakuum bei allen Flüssigkeiten, gleichgültig welcher Temperatur, den Siedevorgang auszulösen. Natürlich muß diese Siedetemperatur durch Zuführung der Verdampfungswärme konstant gehalten werden.

Hiermit kommen wir zu einer Molekulardestillation, welche auf einem Siedevorgang ohne Behinderung durch Fremdgas beruht (im Gegensatz zur vorangehenden Verdampfung ohne Fremdgasbehinderung). Hierbei spielt auch die Diffusion keine Rolle mehr. Dies spricht nicht dagegen, daß praktisch trotzdem die meisten Moleküle den Destillationsweg ohne Zwischenstoß passieren. Doch ist dies nicht Bedingung, sondern eine Begleiterscheinung.

Im Claisen-Kolben läßt sich eine solche Destillation natürlich nicht ausführen, da die dort übliche Siedecapillare die Evakuierung unter 10^{-3} mm Hg nicht zuläßt. Feiner kondensieren sich die im Hochvakuum 10^{-4} mm Hg siedenden Stoffe an der nächsten nicht geheizten Stelle und würden niemals den weiten Destillationsweg des Claisen-Kolbens zurücklegen.

Auf Grund dieser Überlegungen wurde eine neue Apparatur entwickelt, die in der „Chem. Technik“²⁾ ausführlich beschrieben wird, deren Aufbauprinzipien hier aber kurz angegeben seien.

Die Vielzahl der bisher bekanntgewordenen Modelle zeigt, daß die Schaffung einer geeigneten Vorrichtung auf Schwierigkeiten stößt. Diese bestehen vor allem darin, eine filmartige Verteilung der Flüssigkeit unter den Bedingungen der Destillation zu gewährleisten und die Fließgeschwindigkeit des Films regelbar zu gestalten. Für die Filmbildung von entscheidender Bedeutung ist die Form der Heizfläche. Senkrechte zylindrische Flächen (Fawcett), die mit Glasgewebe umwickelt sind, um die Verteilung zu begünstigen (Schott u. Gen.), sowie nahezu horizontale ebene Heizflächen mit kantigem Abschluß an den Seiten befriedigten nicht; entweder fließt die darauf getropfte Flüssigkeit in

¹⁾ Witka, diese Ztschr. 53, 557 [1940].

²⁾ Chem. Technik 18, 61 [1943].