

ten werden. 6. Auch die Volumenrekombination muß klein sein.

Nach Vorstehendem ist es für das Zustandekommen einer ausgeprägten magnetischen Sperrschicht notwendig, eine große Anzahl von Bedingungen einzuhalten. Dies dürfte der Grund sein, daß der beschriebene Effekt trotz der zahlreichen Untersuchungen an Germanium bisher noch nicht experimentell gefunden wurde. Nur auf Grund der eingangs behandelten theoretischen Vorüberlegun-

gen war es möglich, den neuen Effekt auch experimentell zu finden.

Nachtrag bei der Korrektur: Inzwischen wurde durch Verwendung eines Ge-Einkristalls von der doppelten Dicke (genaue Abmessungen:  $0,65 \times 0,4 \times 0,1$  cm) die von der Theorie geforderte wesentliche Verbesserung des magnetischen Sperrschichteffektes erzielt. Die Probe wurde, wie in Abb. 7 dargestellt, oberflächenbehandelt. Das Ergebnis ist aus den Abb. 11, 12 und 13 ersichtlich. Bei 5 Volt ergibt sich ein Richtverhältnis von etwa 1:14. Der bei den Abb. 12 und 13 angedeutete Durchbruch in Sperrichtung ist nur scheinbar und rührt von einer Übersteuerung des Oszillographenverstärkers her.

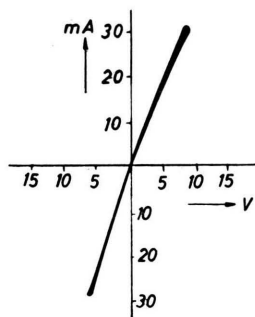


Abb. 11.

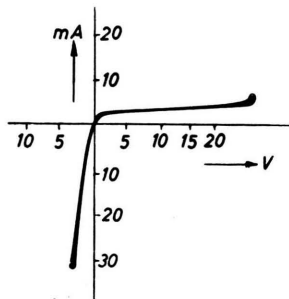


Abb. 12.

Abb. 11. Strom-Spannungskennlinie ohne Magnetfeld; Oberflächenbehandlung wie in Abb. 7.

Abb. 12. Kennlinie der Probe im Magnetfeld von 8000 Gauß; Oberflächenbehandlung wie in Abb. 7.

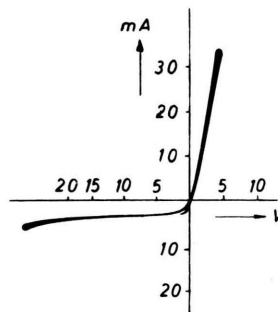


Abb. 13. Kennlinie wie in Abb. 2, Magnetfeld jedoch entgegengesetzt gerichtet. Oberflächenbehandlung wie in Abb. 7.

## Die Selbstdiffusion von $N_2$ und $CO_2$ bei hohem Druck Zur Additivität der zwischenmolekularen Kräfte

Von E. W. BECKER, W. VOGELL und F. ZIGAN

Aus dem Physikalischen Institut der Universität Marburg (Lahn)

(Z. Naturforsch. **8a**, 686—694 [1953]; eingegangen am 9. September 1953)

Es wird die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion von  $N_2$  im Bereich von 20 bis 90 atm und die des  $CO_2$  im Bereich von 15 bis 52 atm bei  $20^\circ C$  mit  $^{15}N$  bzw.  $^{13}C$  untersucht. Während beim  $N_2$  das Produkt aus dem Diffusionskoeffizienten und der Gasdichte innerhalb der Fehlergrenze druckunabhängig gefunden wird, nimmt das Produkt beim  $CO_2$  im untersuchten Druckbereich mit steigendem Druck um etwa 30% zu. Aus einem Vergleich mit der Enskog'schen „Dense-Gases-Theory“ wird geschlossen, daß die zwischenmolekularen Kräfte des  $N_2$  weitgehend additiv sind, während beim  $CO_2$  wesentliche Beiträge zum Virial durch Molekelkonfigurationen geliefert werden, bei denen sich die anziehenden Kräfte teilweise absättigen.

Die Kenntnis der zwischen neutralen Molekeln mit abgesättigten Hauptvalenzen wirkenden Kräfte ist zur Beschreibung der thermodynamischen und kinetischen Eigenschaften der Materie von wesentlicher Bedeutung. Die Natur dieser Kräfte kann heute in großen Zügen als bekannt angesehen werden: Die anziehenden Kräfte enthalten

einmal die elektrostatischen Dipol- bzw. Multipol-Wechselwirkungen bei Molekeln mit permanenten resultierenden oder inneren Dipolmomenten. Im übrigen bestehen sie aus den sogenannten London'schen Kräften (Dispersionskräfte), die auf der zeitlichen Asymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der Molekeln beruhen und daher auch bei Mo-



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.

lekeln ohne elektrische Momente zu beobachten sind<sup>1</sup>. Die abstoßenden Kräfte werden vor allem durch die Spin-Spin-Wechselwirkung der abgesättigten Elektronenhüllen bedingt.

Da eine Absolutberechnung dieser Kräfte, etwa aus spektroskopischen Daten, selbst in einfachen Fällen nicht gelingt, versucht man sie aus den makroskopisch beobachtbaren Eigenschaften der Materie wie der Kompressibilität oder den Transportkoeffizienten zu gewinnen. Die Theorie, die den Zusammenhang zwischen den makroskopischen Größen und den Kräften beschreibt, ist jedoch sehr kompliziert. Man muß sich daher damit begnügen, durch Vergleich zwischen Theorie und Experiment die Konstanten einer Potentialfunktion zu bestimmen, die auf Grund des theoretisch oder experimentell ermittelten qualitativen Verhaltens der zwischenmolekularen Kräfte mehr oder weniger geraten wird. Da der Erfolg des Verfahrens entscheidend davon abhängt, wie weit die gewählte Potentialfunktion den tatsächlichen Gegebenheiten entspricht, erhalten Versuche, aus denen das qualitative Verhalten der zwischenmolekularen Kräfte hervorgeht, eine besondere Bedeutung.

Ein wesentlicher Punkt ist dabei die Frage, inwieweit die zwischenmolekularen Kräfte *additiv* sind, worunter zunächst folgendes verstanden sein soll:

Es sei die Potentialfunktion  $U'(x_1, x_2, \dots, x_n)_{12}$  für die Wechselwirkung der *isolierten* Molekeln 1 und 2 bekannt, wobei  $x_1$  bis  $x_n$  geeignet gewählte Koordinaten sind, die die gegenseitige Lage der beiden Molekeln beschreiben. Bringt man eine Molekel 3 in die Nähe der beiden ersten, so gelten die Kräfte als additiv, wenn die Wechselwirkungsenergie der zwei ersten Molekeln von der Anwesenheit der dritten unabhängig ist, was gleichbedeutend ist mit der Aussage, daß sich die potentielle Energie des aus den drei Molekeln bestehenden Systems additiv aus den Wechselwirkungsenergien  $U'$  der isoliert gedachten Einzelpaare zusammensetzt:

$$U_{\text{ges}} = U'_{12} + U'_{23} + U'_{31}. \quad (1)$$

Bei *nicht additiven* Kräften (absättigbare Kräfte) ist dagegen der Betrag von  $U_{\text{ges}}$  kleiner als die Summe der  $U'$ . Man wird also den Absättigungscharakter der zwischenmolekularen Kräfte z. B. daran erkennen, daß sich die Druckabhängigkeit

der inneren Energie eines Gases bei hohen Drucken (merkliche gleichzeitige Wechselwirkung von drei und mehr Molekeln) nicht ohne weiteres auf die Druckabhängigkeit der inneren Energie bei niederen Drucken (merkliche Wechselwirkung nur zwischen je zwei Molekeln) zurückführen läßt (s. unten).

Nun ist aber eine solche Feststellung für den oben definierten Absättigungscharakter der Kräfte aus folgendem Grund nicht spezifisch:

Bei der Addition der potentiellen Energien in Gl. (1) wurde angenommen, daß die Kernverbindungslinien der Molekeln *bestimmte gegenseitige Lage im Raum* einnehmen, die sich auf Grund der Wechselwirkung nicht ändern. In einem Gas sind die Molekeln jedoch mehr oder weniger frei drehbar, so daß sie sich beim Vorhandensein von permanenten Momenten oder nicht-kugelsymmetrischen Polarisierbarkeiten teilweise gegeneinander ausrichten. Das effektive, im Zeitmittel geltende Wechselwirkungspotential hängt dabei wegen der Molekelrotation von der Temperatur ab. Für dieses effektive Potential gilt nun Gl. (1) deshalb nicht, weil die gegenseitige Ausrichtung der Molekeln 1 und 2 durch die Anwesenheit der dritten Molekel gestört wird. Man kann also bei Molekeln mit permanenten Momenten oder nicht-kugelsymmetrischen Polarisierbarkeiten einen Effekt erwarten, der von der Wirkung der zunächst definierten „Absättigung“ nicht ohne weiteres zu trennen ist. Es soll daher im folgenden unter „Absättigung der zwischenmolekularen Kräfte“ im erweiterten Sinn jeder Vorgang verstanden sein, der die Gültigkeit der Gl. (1) beeinträchtigt.

Die naheliegendste Methode zur Prüfung der Additivität der zwischenmolekularen Kräfte beruht auf einem Vergleich des zweiten und dritten Virialkoeffizienten der experimentell bestimmten Zustandsgleichung mit theoretischen Ausdrücken, die unter der Annahme der Additivität der Kräfte berechnet wurden. Dieses Verfahren führt jedoch zu keinen brauchbaren Ergebnissen, weil einmal die experimentellen Werte des dritten Virialkoeffizienten zu ungenau sind, und weil zum anderen die Auswertung der komplizierten Ausdrücke für die Virialkoeffizienten nur mit Zusatzannahmen gelingt, die den hier interessierenden Sachverhalt verschleiern.

In der vorliegenden Arbeit soll gezeigt werden, welche Schlüsse über die Additivität der zwischenmolekularen Kräfte aus der Druckabhängigkeit der mit Isotopen Gasen gemessenen Selbstdiffusion gezogen werden können.

<sup>1</sup> Von den auf der Wasserstoff-Brückenbindung beruhenden Kräften soll hier abgesehen werden.

### Die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten nach der bisher vorliegenden Theorie

Die elementare Gaskinetik liefert für mäßig verdünnte Gase die Aussage, daß der Diffusionskoeffizient  $D$  der Gasdichte  $\rho$  umgekehrt proportional ist. Zu dem gleichen Ergebnis kommt die auf der Boltzmannschen Fundamentalgleichung beruhende exakte Theorie von Enskog und Chapman<sup>2</sup>.

Für Gasdichten, bei denen die freie Weglänge nicht mehr groß gegen die Molekeldimensionen ist, hat Enskog<sup>3</sup> eine zunächst nur für starr-elastische Kugeln gültige Erweiterung der Theorie angegeben, bei der die Boltzmannsche Fundamentalgleichung als Grundlage beibehalten wird („Dense-Gases-Theory“)<sup>4</sup>. Als wesentlich wird darin einmal die Tatsache berücksichtigt, daß in die Verteilungsfunktion der Stoßpartner um den Teilchendurchmesser verschiedene Ortskoordinaten eingesetzt werden müssen, und daß weiter die Stoßzahl durch den Einfluß des Eigenvolumens und die gegenseitige räumliche Abschirmung der Molekeln verändert wird. Für  $D$  erhält man den Ausdruck<sup>5</sup>

$$D = D_0/\chi(\rho); \quad (2)$$

$\chi(\rho)$  ist der Faktor, um den die mittlere Stoßzahl auf Grund der erwähnten Effekte verändert wird. Er ist für ein ideales Gas gleich eins, wächst mit zunehmender Dichte und wird unendlich, wenn das Gas die dichteste Kugelpackung erreicht.  $D_0$  ist der zur Gasdichte umgekehrt proportionale Diffusionskoeffizient bei niedrigem Druck. Das Produkt aus Diffusionskoeffizient und Gasdichte sollte demnach mit steigendem Druck monoton abnehmen. Die positive Druckabhängigkeit von  $\chi$  und damit die negative Druckabhängigkeit von  $D_0$  bleiben nach der Theorie erhalten, wenn die Kugeln zentrale Anziehungskräfte aufeinander ausüben<sup>6</sup>. Wesentlich ist dabei jedoch die Voraussetzung, daß die Wirkungssphären der Molekeln von der Nachbarschaft der anderen Molekeln unabhängig sind, d. h. also, daß die zwischenmolekularen Kräfte additiv sind. Während die Koeffizienten der Wärmeleitfähigkeit und der Zähigkeit sowohl nach der „Dense-Gases-

Theory“<sup>3</sup> als auch auf Grund der Absättigung der Kräfte in weiten Druckbereichen mit steigendem Druck zunehmen, ergibt sich für  $D_0$  nach der „Dense-Gases-Theory“ eine *negative*, auf Grund der Absättigung dagegen eine *positive* Druckabhängigkeit (s. unten). Eine Untersuchung von  $D_0$  ist damit für das angeschnittene Problem wesentlich aufschlußreicher als eine Untersuchung der beiden anderen Transportkoeffizienten.

### Die Apparatur

Es sollte die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion von  $N_2$  und  $CO_2$  mit Hilfe von  $^{15}N$ - bzw.  $^{13}C$ -Konzentrationen bestimmt werden.

Die Versuchsanordnung ist in Abb. 1 dargestellt. In einem Eisenblock E befinden sich zwei zylindrische Kammern zur Aufnahme der Isotopen Gassorten. Die obere Kammer  $C_1$  von 59 cm<sup>3</sup> Inhalt ist durch ein stopfbuchsenloses Plattenventil  $V_1$  gegen die untere Kammer  $C_2$  verschließbar. Diese hat einen Querschnitt von 0,95 cm<sup>2</sup> und eine Länge von 8,5 cm und dient als eigentliche Diffusionsstrecke. Sie ist zur Unterdrückung eventueller Konvektionsströmungen mit der Packung F aus Drahtnetzen oder Stahlkugeln gefüllt. An ihrem unteren Ende wird sie durch ein stopfbuchsenloses Nadelventil  $V_2$  verschlossen. Am Schaft dieses Nadelventils befinden sich drei Anschlußstücke mit Überwurfmutter:  $A_1$  für eine Gasvorratsflasche,  $A_2$  für das Feinmeß-Manometer (in Abb. 1 nicht sichtbar) und  $A_3$  für die Glasapparatur samt Hochvakuumpumpe. Durch ein weiteres, nicht eingezeichnetes Nadelventil  $V_3$  ist der Anschluß  $A_3$  absperrbar. Der Eisenblock ist bis zum oberen Ventilgriff mit einem Wasserbad umgeben, das von einem Thermostaten auf  $20,0 \pm 0,01^\circ C$  gehalten wird.

Die Apparatur wird hoch evakuiert und bei geschlossenem Ventil  $V_3$  aus einer Vorratsflasche zunächst mit der leichteren Komponente (natürliche Isotopenzusammensetzung) gefüllt. Hat sich der gewünschte Druck eingestellt, so werden das Plattenventil  $V_1$  und das Nadelventil  $V_2$  geschlossen. Am Anschluß  $A_1$  wird nun eine zweite Vorratsflasche angebracht, in der sich das an schwerem Isotop angereicherte Gas befindet. Nach dem Evakuieren des unteren Teils der Apparatur wird dieser aus der zweiten Flasche gefüllt. Hierbei ist das Nadelventil  $V_2$  nur wenig geöffnet, damit sich beim endgültigen Schließen des Ventils keine merklichen Volumen- und damit Druckänderungen ergeben. Für die kurze Füllzeit der unteren Kammer ist die Gummidichtung des Plattenventils  $V_1$  genügend dicht, da insbesondere durch den Überdruck in  $C_1$  die

<sup>2</sup> S. Chapman u. T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases, Cambridge University Press, London 1952.

<sup>3</sup> D. Enskog, Kungl. svenska Vetenskapsakad. Handl. 63, No. 4 [1921].

<sup>4</sup> Eine Berechnung der Transportkoeffizienten nach den allgemeineren Theorien von Born und Green so-

wie Kirkwood ist bis heute noch nicht möglich. M. Born u. H. S. Green, Proc. Roy. Soc. [London], Ser. A 188, 10 [1947]; Ser. A 189, 103 [1947] u. Ser. A 190, 455 [1947]; J. G. Kirkwood u. Mitarb., J. chem. Physics 14, 180 [1946]; 17, 988 [1949] u. 18, 817 [1950].

<sup>5</sup> D. Enskog, l. c.<sup>3</sup>, Gl. (88).

<sup>6</sup> D. Enskog, l. c.<sup>3</sup>, S. 30.

Ventilplatte fest auf ihren Sitz gedrückt wird. Nun wird bei noch leicht geöffnetem Ventil V<sub>2</sub> das Plattenventil V<sub>1</sub> ganz aufgedreht. Dabei wird das Totvolumen des Ventilschaftes von V<sub>1</sub> durch eine Gummidichtung P von der Kammer C<sub>1</sub> abgetrennt. Der sich in beiden Kammern endgültig einstellende Druck kann am Manometer nochmals abgelesen werden. Das Nadelventil V<sub>2</sub> wird geschlossen, und das an schwerem Isotop angereicherte Gas aus dem unteren Totvolumen in die

Vorratsflasche zurückgefroren. Darauf wird der Anschluß A<sub>1</sub> durch einen Stöpsel verschlossen und das Totvolumen evakuiert.

In geeigneten Zeitabständen werden nun über das Nadelventil V<sub>2</sub> vier bis fünf Gasproben von maximal 0,5 cm<sup>3</sup> in das untere Totvolumen gelassen, wobei die Druckmessung mit Hilfe eines Quecksilbermanometers bei geöffnetem Ventil V<sub>3</sub> erfolgt. Diese Gasproben werden über eine Schliffverbindung in Glaspipetten überkondensiert, die zur Bestimmung des Isotopenmischungsverhältnisses an das Massenspektrometer<sup>7</sup> angesetzt werden können. Die massenspektrometrische Meßgenauigkeit betrug bei allen Gasen etwa  $\pm 1\%$  vom Mischungsverhältnis.

### Herstellung und Reinigung der Gase

Der von der Chemischen Fabrik Griesheim bezogene natürliche Stickstoff (99,9% N<sub>2</sub>) konnte ohne weitere Reinigung verwendet werden. Das an <sup>15</sup>N angereicherte Gas wurde aus Ammonchlorid durch Oxydation mit Hypobromid hergestellt und mit flüssiger Luft getrocknet<sup>8</sup>. Eine abgemessene Menge wurde mit flüssiger Luft in eine kleine Stahlflasche kondensiert, in der sich nach dem Verdampfen der gewünschte Druck einstellte.

Das natürliche CO<sub>2</sub> wurde technischen Bomben entnommen, mit fester Kohlensäure getrocknet und durch Ausfrieren mit flüssiger Luft und Abpumpen im Hochvakuum von nicht kondensierbaren Verunreinigungen befreit. Das an <sup>13</sup>C angereicherte CO<sub>2</sub> konnte in großer Reinheit aus Na<sup>13</sup>CN hergestellt werden<sup>9</sup>.

### Die Auswertungsmethode

Da lediglich die Druckabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten, nicht aber sein Absolutwert interessierte, genügte es, für den zeitlichen Verlauf des <sup>13</sup>C-Molenbruches  $\gamma$  am unteren Ende der Kammer C<sub>2</sub> eine Darstellung zu finden, aus der der Diffusionskoeffizient  $D$  bis auf einen druckunabhängigen Faktor zu entnehmen ist.

Die zeitlich asymptotische Lösung der Diffusionsgleichung

$$\frac{\partial \gamma}{\partial t} = D \Delta \gamma \quad (3)$$

lautet für einen bestimmten Ort

$$\gamma(t) \rightarrow \gamma_{\infty} + A e^{-kDt}. \quad (4)$$

<sup>7</sup> E. W. Becker, E. Dörnenburg u. W. Walcher, Z. angew. Physik **2**, 261 [1950].

<sup>8</sup> Vgl. K. Clusius u. E. W. Becker, Z. Naturforschg. **2a**, 154 [1947].

<sup>9</sup> Vgl. E. W. Becker u. W. Vogell, Z. Physik **130**, 129 [1951]. Die <sup>13</sup>C- und <sup>15</sup>N-Konzentrate wurden nach dem chemischen Austauschverfahren hergestellt: E. W. Becker u. H. Baumgärtel, Z. Naturforschg. **1**, 514 [1946]; E. W. Becker, K. Bier, S. Scholz u. W. Vogell, Z. Naturforschg. **7a**, 664 [1952].

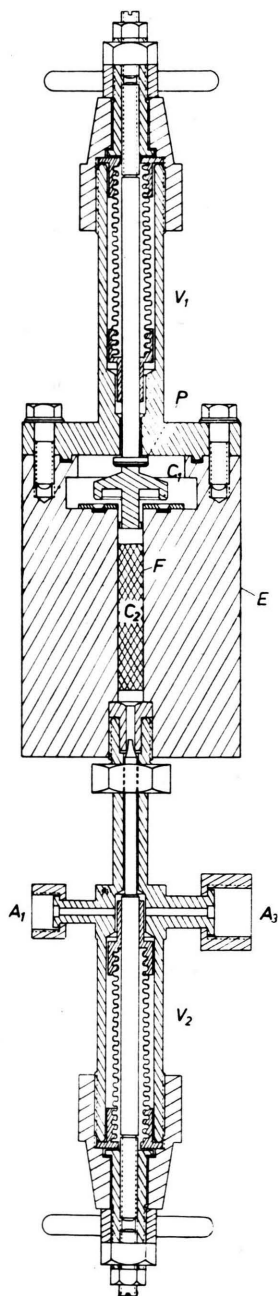


Abb. 1. Die Diffusionsapparatur.



In einer für die Auswertung zweckmäßigen Normierung setzt man  $A = A^* (\gamma_2 - \gamma_\infty)$ , wobei  $A^*$ , ebenso wie  $k$ , vom Druck und von der Konzentration unabhängig ist.  $\gamma_2$  ist die Anfangskonzentration in der Kammer  $C_2$ , während  $\gamma_\infty$  die stationäre Endkonzentration<sup>10</sup> nach vollkommener Vermischung der Gase bedeutet. Damit ergibt sich

$$\frac{\gamma(t) - \gamma_\infty}{\gamma_2 - \gamma_\infty} = A^* e^{-kDt}. \quad (5)$$

Setzt man in die linke Seite von Gl. (5) die massenspektrometrisch bestimmten <sup>13</sup>C-Molenbrüche ein und trägt den Logarithmus des Bruches gegen die Zeit auf, so sollten sich nach einer hinreichend langen Zeit Geraden ergeben, deren Neigung den Dif-

<sup>10</sup> Die stationäre Endkonzentration  $\gamma_\infty$  läßt sich aus dem Volumenverhältnis der Kammern  $C_1$  und  $C_2$  sowie den Anfangskonzentrationen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$  berechnen oder am Ende des Versuches experimentell bestimmen. Es wurden zur Kontrolle beide Verfahren angewendet. Die berechneten und experimentell bestimmten Werte stimmten innerhalb der Fehlergrenze überein.

fusionskoeffizienten bis auf den druckunabhängigen Faktor  $k$  angibt.

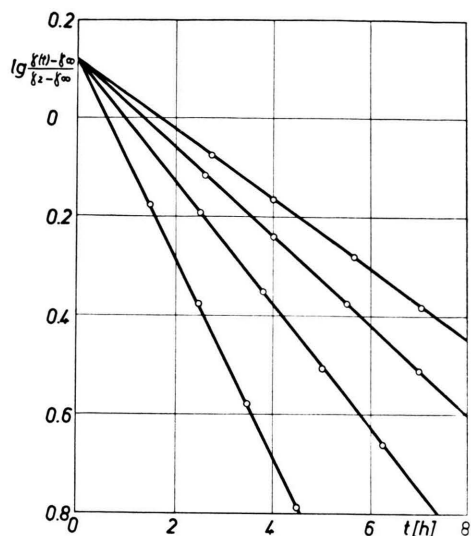


Abb. 2. Auswertungsbeispiel für 4 Versuche bei verschiedenen Drucken ( $\text{CO}_2$ ; 20 atm, 30 atm, 40 atm und 48 atm).

Vers. Nr.	$p$ [atm]	$\rho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$\gamma_2 \cdot 10^2$	$D^*$ [Zeit <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}^*$ [Zeit <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}^* \rho$
11	15	0,0298	2,28	28,20		
13	15	0,0298	2,28	28,60	$28,40 \pm 0,2$	$1,000 \pm 0,007$
1	20	0,0415	2,32	20,40		
8	20	0,0415	2,28	20,40	$20,40 \pm 0,0$	$1,000 \pm 0,000$
4	25	0,0535	2,28	16,00		
9	25	0,0535	2,28	16,10	$16,05 \pm 0,05$	$1,014 \pm 0,002$
6	30	0,0675	2,28	12,96		
10	30	0,0675	2,28	12,80	$12,88 \pm 0,08$	$1,025 \pm 0,006$
12	35	0,0830	2,33	10,70		
14	35	0,0830	2,28	10,80	$10,75 \pm 0,05$	$1,053 \pm 0,005$
2	40	0,100	2,28	9,28		
3	40	0,100	2,31	9,10	$9,13 \pm 0,09$	$1,080 \pm 0,010$
20	40	0,100	3,15	9,00		
5	45	0,120	2,28	7,90		
7	45	0,120	2,28	8,10	$8,00 \pm 0,10$	$1,13 \pm 0,010$
16	46	0,124	3,82	8,10		
19	46	0,124	3,52	7,80	$7,95 \pm 0,15$	$1,16 \pm 0,02$
21	48	0,134	2,94	7,60		
22	48	0,134	2,94	7,20		
23	48	0,134	2,79	7,76	$7,5 \pm 0,1$	$1,19 \pm 0,02$
24	48	0,134	2,79	7,50		
15	50	0,145	4,37	7,64		
17	50	0,145	3,49	7,40	$7,4 \pm 0,2$	$1,26 \pm 0,03$
18	50	0,145	3,54	7,00		
25	52	0,157	2,93	7,10		
26	52	0,157	2,93	6,86	$7,0 \pm 0,1$	$1,30 \pm 0,02$

Tab. 1. Ergebnis der 26 Einzelversuche zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von  $\text{CO}_2$  bei 20° C. Die hier nicht interessierende *Einheit* von  $D^*$  ergab sich aus einer geeigneten Wahl der Koordinatenmaßstäbe bei der in Abb. 2 dargestellten Auftragung.  $D^* \rho$  wurde bei 15 atm auf 1 normiert.

Abb. 2 zeigt einige solcher Auftragungen für verschiedene Drucke. Man erkennt daraus, daß die asymptotische Gl. (4) bzw. (5) den experimentellen Zusammenhang bereits nach etwa  $\frac{1}{3}$  der Relaxationszeit innerhalb der Fehlergrenze beschreibt.

### Die Versuche

#### 1) Kohlendioxyd<sup>11</sup>

Zunächst wurde die Druckabhängigkeit von  $Dk \equiv D^* \rho$  für  $CO_2$  im Bereich von 15 bis 52 atm in 26 Einzelversuchen bestimmt. Das Konvektionshindernis  $F$  (vgl. Abb. 1) bestand dabei aus einem dicht gerollten, engmaschigen Bronzenetz. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 zusammengefaßt. Es sind auch die den einzelnen Drucken zugeordneten Dichten<sup>12</sup> und die damit gebildeten Produkte  $D^* \rho$  aufgeführt, die nach der elementaren Gaskinetik druckunabhängig sein sollten. Abb. 3 zeigt  $D^* \rho$  in Abhängigkeit vom Druck. Demnach ist  $D^* \rho$  bei niedrigen Drucken — in Übereinstimmung mit der elementaren Theorie — praktisch druckunabhängig, während oberhalb von 25 atm mit wachsendem Druck ein deutlicher *Anstieg* zu beobachten ist.

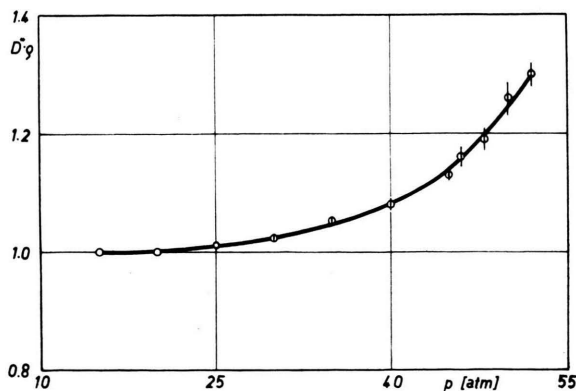


Abb. 3.  $D^* \rho$  in Abhängigkeit vom Druck für  $CO_2$ .  $D^* \rho$  wurde für 15 atm auf 1 normiert.

<sup>11</sup> Die Druckabhängigkeit der Selbstdiffusion des  $CO_2$  wurde im Bereich von 10 bis 150 atm bereits von Robb und Drickamer (J. chem. Physics **19**, 1504 [1951]) mit  $^{14}C$  untersucht. Das mit verhältnismäßig großer Fehlergrenze gewonnene Ergebnis stimmt qualitativ mit den hier vorliegenden Resultaten überein. Die Autoren vergleichen ihre Meßwerte mit dem Ergebnis der Enskog'schen „Dense-Gases-Theorie“, wobei sie die Größe  $\chi$  allerdings aus einer nur für niedrige Drucke gültigen Näherung berechnen. Als Ursache für die Abweichungen ihrer experimentellen Daten von den Ergebnissen der Theorie diskutieren sie u. a. eine gegenseitige Orientierung der  $CO_2$ -Molekeln.

<sup>12</sup> Die  $\rho$ -Werte wurden oberhalb von 35 atm den Isothermenmessungen von Amagat (C. R. hebdomadaire Séances

Acad. Sci. **114**, 1093 [1882]) entnommen, während sie für die niedrigen Drucke, bei denen keine entsprechenden Messungen vorliegen, nach der Zustandsgleichung von Beattie u. Bridgeman (A. Eucken, Lehrb. d. Chem. Physik, Bd. II/1, S. 232, Leipzig 1943) berechnet wurden. Der Anschluß zwischen den beiden Druckbereichen ist dabei ausgezeichnet.

<sup>13</sup> Die Einheiten von  $D^* \rho$  für  $N_2$  und  $CO_2$  in Tab. 1 und 2 lassen sich nicht unmittelbar vergleichen, da außer verschiedenen Konvektionshindernissen auch verschiedene Auftragungen bei der Auswertung verwendet wurden.

#### 2) Stickstoff

Für  $N_2$  wurde die Druckabhängigkeit von  $D^* \rho$  im Bereich von 20 bis 90 atm mit der Stahlkugelfüllung als Konvektionshindernis bestimmt. Bei 90 atm ist die Teilchendichte des  $N_2$  etwa so groß wie die des  $CO_2$  bei 52 atm. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 in der gleichen Weise wie beim  $CO_2$  zusammengestellt<sup>13</sup>. Die Gasdichten wurden nach der empirischen Zustandsgleichung von Michels und Mitarbeitern<sup>14</sup> berechnet.  $D^* \rho$  ist in Abb. 4 in Abhängigkeit von  $p$  aufgetragen. In dem untersuchten Druckbereich ist  $D^* \rho$  beim Stickstoff innerhalb der Fehlergrenze vom Druck unabhängig.

### Diskussion der Ergebnisse

*Stickstoff.* Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Enskog'schen Theorie setzt vor-

<sup>14</sup> A. Michels, H. Wouters u. J. de Boer, Physica **1**, 587 [1934].

Vers. Nr.	$p$ [atm]	$\varrho$ [g cm <sup>-3</sup> ]	$\gamma_2 \cdot 10^2$	$D^*$ [Zeit <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}^*$ [Zeit <sup>-1</sup> ]	$\bar{D}^* \varrho$
1	20	0,02340	2,62	11,90	$11,68 \pm 0,08$	$1,000 \pm 0,008$
3	20		2,63	11,76		
7	20		2,67	11,41		
9	20		2,64	11,88		
20	20		2,64	11,60		
21	20		2,64	11,50		
10	34	0,03985	2,59	6,92	$6,86 \pm 0,06$	$1,000 \pm 0,009$
13	34		2,58	6,75		
15	34		2,62	6,92		
2	48	0,0562	2,62	4,85	$4,85 \pm 0,01$	$0,999 \pm 0,002$
4	48		2,63	4,86		
5	48		2,69	4,83		
12	62	0,0729	2,58	3,71	$3,75 \pm 0,02$	$0,999 \pm 0,006$
14	62		2,62	3,78		
16	62		2,67	3,77		
6	76	0,0890	2,67	3,13	$3,09 \pm 0,02$	$1,004 \pm 0,007$
8	76		2,64	3,06		
11	76		2,59	3,08		
17	90	0,1049	2,67	2,55	$2,53 \pm 0,02$	$0,972 \pm 0,008$
18	90		2,63	2,54		
19	90		2,63	2,51		

Tab. 2. Ergebnis der 21 Einzelversuche zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von N<sub>2</sub> bei 20° C. Wegen der *Einheit* von  $D^*$  vgl. Unterschrift zu Tab. 1.  $D^* \varrho$  wurde bei 20 atm auf 1 normiert<sup>13</sup>.

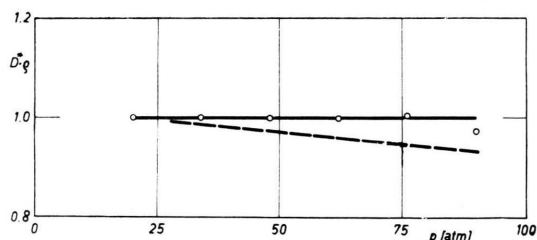


Abb. 4.  $D^* \varrho$  in Abhängigkeit vom Druck für N<sub>2</sub>.  $D^* \varrho$  wurde für 20 atm auf 1 normiert. Der nach der Enskog'schen „Dense-Gases-Theory“ zu erwartende Verlauf von  $D^* \varrho$  ist gestrichelt eingezeichnet.

aus, daß die Größe  $\chi$  bekannt ist. Eine Absolutberechnung von  $\chi$  für den gesamten untersuchten Druckbereich ist nicht möglich, da diese Funktion nur für niedrige Drücke bekannt ist<sup>15</sup>.  $\chi$  läßt sich jedoch aus der Zustandsgleichung unter Verwendung von Wärmeleitfähigkeits- oder Zähigkeitsmessungen unter der Voraussetzung ableiten, daß die zwischenmolekularen Kräfte additiv sind. Botzen hat eine solche Berechnung für Stickstoff durchgeführt<sup>16</sup> (Tab. 3). Der aus (2) und Tab. 3 folgende Verlauf von  $D^* \varrho$  ist in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnet.

<sup>15</sup> S. Chapman u. T. G. Cowling, I. c.<sup>2</sup>, S. 275.

<sup>16</sup> A. Botzen, Diss. Amsterdam 1952. The Thermal Conductivity of Gases at High Pressures.

net. Demnach sollte  $D^* \varrho$  im Bereich von 20 bis 90 atm um etwa 7% abnehmen, während das Produkt experimentell innerhalb der Fehlergrenze druckunabhängig gefunden wird.

$p$ [atm]	1	10,4	21,5	32,0	42,7	60,8	83,9	104,7
$\chi$	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06	1,08	1,11

Tab. 3. Die Größe  $\chi$  für N<sub>2</sub> bei 25° C in Abhängigkeit vom Gasdruck  $p$  nach Botzen<sup>16</sup>.

Wenn man die geringfügige Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment als reell ansieht, würde sich eine schwache Absättigbarkeit der anziehenden Kräfte des N<sub>2</sub> folgendermaßen ergeben: Die Additivität der anziehenden Kräfte liegt bei der Berechnung von Botzen in der Annahme begründet, daß die Größe  $a$  in der Enskog'schen Zustandsgleichung<sup>3</sup>

$$p + a\varrho^2 = (\varrho kT/m) (1 + b\varrho\chi) \quad (6)$$

druckunabhängig sei. Sind die anziehenden Kräfte dagegen teilweise absättigbar, so hat man mit einer negativen Druckabhängigkeit von  $a$  zu rechnen, die nach (6) wegen der Konstanz von  $b$  einen langsameren Anstieg von  $\chi$  mit dem Druck bedingt. Die daraus folgende, gegenüber der gestrichelten Kurve in Abb. 4 geringere negative Druckabhängigkeit von  $D^* \varrho$  würde weiterhin dadurch vermindert werden, daß sich bei absättigbaren Kräften eine positive Druckabhängigkeit von  $D_0$  ergibt. (Vgl. dazu die folgenden Ausführungen.)

rungen über die Druckabhängigkeit des mittleren Wirkungsquerschnittes beim CO<sub>2</sub>.)

Im Hinblick auf kleine systematische Fehler, mit denen Hochdruck-Diffusionsversuche trotz aller Sorgfalt behaftet sein können, scheint uns die Diskrepanz beim Stickstoff jedoch für den angedeuteten Schluß nicht sicher auszureichen. Wir begnügen uns daher mit der Feststellung, daß *die zwischenmolekularen Kräfte des Stickstoffs weitgehend additiv sind*.

**Kohlendioxyd.** Beim CO<sub>2</sub> ergibt sich im Bereich von 15–52 atm ein Anstieg von  $D^* \rho$  um etwa 30%, der sicher außerhalb der Fehlergrenze liegt. Da eine positive Druckabhängigkeit von  $D^* \rho$  mit der Enskog'schen Theorie inkonsistent ist, verzichten wir auf eine Untersuchung von  $\chi$  und wenden uns gleich der Frage zu, welcher von der Theorie nicht erfaßte Effekt als Ursache für die positive Druckabhängigkeit in Frage kommt.

Es liegt nahe, die Diskrepanz auf eine mit dem Druck zunehmende Bildung von Doppelmolekeln zurückzuführen, wie sie aus Untersuchungen der Lichtstreuung<sup>17</sup> und der Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten<sup>18</sup> hervorzugehen scheint. Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine Bildung von Doppelmolekeln den Tatbestand erklärt, wenn bei der Zusammenlagerung der Einzelmolekeln eine teilweise Absättigung der zwischenmolekularen Kräfte eintritt.

Da die Bildung der Doppelmolekeln von der <sup>13</sup>C-Konzentration unabhängig ist, wird der Diffusionsvorgang in dem aus Einzel- und Doppelmolekeln bestehenden Gemisch wieder durch Gl. (3) mit einem vom <sup>13</sup>C-Molenbruch unabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Jedoch hängt  $D$  von dem räumlich konstanten, druckabhängigen Anteil der Doppelmolekeln ab, weil diese eine andere Masse, einen anderen Wirkungsquerschnitt und eine andere Persistenz als die Einzelmolekeln besitzen.

Da hier lediglich die *Druckabhängigkeit* und nicht der *Absolutwert* von  $D$  interessiert, genügt es, die fol-

genden Betrachtungen mit den Vorstellungen der elementaren Gaskinetik durchzuführen.

Bezeichnet man die Zahl der Einzelmolekeln in der Volumeneinheit mit  $n_1$ , ihre mittlere freie Weglänge mit  $\lambda_1$  und ihre mittlere Geschwindigkeit mit  $w_1$  und die entsprechenden Größen für die Doppelmolekeln mit  $n_2$ ,  $\lambda_2$  und  $w_2$ , so folgt auf Grund einer elementaren Rechnung für den Diffusionskoeffizienten des Gemisches<sup>19</sup>

$$D = \frac{1}{3} \frac{n_1 w_1 \lambda_1 + 2n_2 w_2 \lambda_2}{n_1 + 2n_2}. \quad (7)$$

Setzt man in bekannter Weise  $w_1 = \sqrt{8kT/\pi m_1}$  und wegen  $m_2 = 2m_1$  noch  $w_2 = w_1 / \sqrt{2}$  und führt die mittleren freien Weglängen auf die Durchmesser  $\sigma$  der Wirkungssphären sowie die Persistenzen  $P$  zurück, so folgt mit  $n_2 / (n_1 + 2n_2) = \alpha/2$

$$D = \frac{1}{n_1 + 2n_2} \frac{(8kT)^{1/2}}{3 \pi^{3/2} m^{1/2} \sigma_{11}^2 \sqrt{2} (1-P)} \cdot \left\{ \frac{1-\alpha}{1 + \left( \frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2} \left[ \frac{3}{4} \frac{1-P_{12}}{1-P} - 2 \right] \frac{\alpha}{2} \right)} \sqrt{2 \frac{\alpha}{2}} + \frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2} \sqrt{\frac{3}{2} \frac{1-P_{21}}{1-P}} + \left( \frac{\sigma_{22}^2}{\sigma_{11}^2} - 2 \frac{\sigma_{12}^2}{\sigma_{11}^2} \left[ \frac{3}{2} \frac{1-P_{21}}{1-P} \right] \frac{\alpha}{2} \right) \right\}, \quad (8)$$

wobei  $\sigma_{12} = (\frac{1}{2}) (\sigma_{11} + \sigma_{22})$  ist.

Die Werte für die Persistenzen ergeben sich im vorliegenden Fall zu<sup>20</sup>

$$P = 0,406, \quad P_{12} = 0,277, \quad P_{21} = 0,573. \quad (9)$$

Nimmt man zunächst an, daß sich bei der Bildung der Doppelmolekeln die Kräfte additiv verhalten, so ergeben sich die günstigsten Verhältnisse zur Interpretation der gefundenen *positiven* Druckabhängigkeit von  $D\rho$ , wenn man  $\sigma_{22}$  aus einer Kugelvorschmelzung der beiden Einzelkugeln berechnet, d. h.

$$\sigma_{22} = \sqrt[3]{2} \sigma_{11} = 1,26 \sigma_{11} \quad (10)$$

setzt<sup>21</sup>.

Nach Abb. 5, Kurve A, nimmt jedoch das mit den Gln. (8), (9) und (10) berechnete Produkt  $D\rho$  mit steigendem Molenbruch der Doppelmolekeln ab (vgl. oberen Abzissenmaßstab). Es ist also nicht möglich, die gefundene positive Druckabhängigkeit von  $D\rho$  durch eine Doppelmolekelbildung zu erklären, wenn man die

nicht wie starr-elastische Kugeln verhalten. Dieses Vorgehen ist jedoch mit dem eingeschlagenen Weg zur Interpretation der Druckabhängigkeit von  $D\rho$  konsistent, da in der elementaren Theorie die Wirkungssphären der Molekeln durch starr-elastische Kugeln ersetzt werden. So lange man sich, wie im vorliegenden Fall, nur für die *Druckabhängigkeit*, nicht aber für die *Temperaturabhängigkeit* interessiert, und die zwischenmolekularen Kräfte nicht von der Relativgeschwindigkeit der Teilchen abhängen, ist die Betrachtungsweise einwandfrei.

<sup>21</sup> Die Verschmelzung der beiden Einzelkugeln zu einer Kugel ergibt für den Wirkungsquerschnitt der Doppelmolekel den kleinstmöglichen Wert.

<sup>17</sup> H. Volkmann, Z. Elektrochem. **54**, 224 [1950].

<sup>18</sup> K. E. McCormack u. W. G. Schneider, J. chem. Physics **19**, 849 [1951].

<sup>19</sup> Da sich durch den Diffusionsprozeß die Verteilung der in Gl. (7) vorkommenden Komponenten nicht ändert, steht Gl. (7) entsprechend der Beziehung  $D\rho = \eta$  im Einklang mit dem bekannten Ausdruck für den Reibungskoeffizienten einer Gas Mischung (vgl. A. Eucken, l. c.<sup>12</sup>, Bd. II/1 Gl. 145).

<sup>20</sup> J. Jeans, An Introduction to the Kinetic Theory of Gases, Cambridge University Press, 2. Nachdruck 1948, S. 152.

Es könnte verwundern, daß für die Persistenzen die Werte eingesetzt werden, die sich für starr-elastische Kugeln ergeben, obwohl sich die CO<sub>2</sub>-Molekeln sicher



Kraftwirkungen der zusammengelagerten Teilchen als additiv annimmt.

Hält man an dem Modell der Doppelmolekelbildung fest, so kommt man nur dann zu einer positiven Druckabhängigkeit von  $D\rho$ , wenn man eine teilweise Absättigung der Kraftwirkungen bei der Zusammenlagerung voraussetzt.

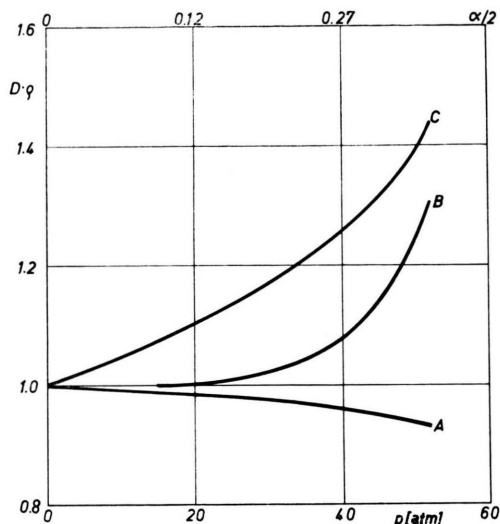


Abb. 5. Die Druckabhängigkeit von  $D\rho$  für CO<sub>2</sub> nach der elementaren Gaskinetik bei Doppelmolekelbildung. Kurve A: Kugelveschmelzung mit additiven Kräften. Kurve C: Sutherland-Modell mit vollständiger Absättigung der Anziehungskräfte und Kugelveschmelzung der starr-elastischen Kerne. Kurve B: Experimenteller Verlauf gemäß Abb. 3.

Eine obere Grenze des entsprechenden Effektes erhält man, wenn man die Wechselwirkung der CO<sub>2</sub>-Molekeln durch das Sutherland-Modell beschreibt<sup>22</sup> und annimmt, daß sich die *anziehenden* Kräfte bei der Zusammenlagerung *vollständig* absättigen, während die starr-elastischen Kerne entsprechend Gl. (10) verschmelzen. Bezeichnet man den Durchmesser des starr-elastischen Kerns mit  $\sigma_0$ , so gilt nach der Sutherland-schen Vorstellung

$$\sigma_0^2 = \sigma^2 / (1 + C/T).$$

<sup>22</sup> A. Eucken, l. c.<sup>12</sup>, Bd. II/1 S. 308.

Im untersuchten Temperaturbereich ist die Sutherland-Konstante des Kohlendioxyds  $C = 240^\circ \text{K}$ <sup>23</sup>, und es folgt für  $\sigma_0^2$  bei 293° K

$$\sigma_0^2 = 0,55 \sigma^2, \text{ d. h. } \sigma_0 = 0,74 \sigma.$$

Für  $\sigma_{22}$  ergibt sich damit nach Gl. (10) ein Wert, der kleiner als der für  $\sigma_{11}$  ist:

$$\sigma_{22} = 0,933 \sigma_{11}. \quad (11)$$

Die obere Grenze für den Bruchteil der im CO<sub>2</sub> vorhandenen Doppelmolekeln folgt aus der Annahme, daß die Realität des CO<sub>2</sub> *vollständig* auf Doppelmolekeln beruht, daß sich das CO<sub>2</sub> also wie ein Gemisch aus „idealen“ Einzel- und Doppelmolekeln verhält<sup>24</sup>. Unter dieser Voraussetzung berechnet man nach den Gl. (8), (9) und (11) mit dem in Tab. 1 gegebenen Zusammenhang zwischen  $p$  und  $q$  den in Abb. 5, Kurve C gezeigten Verlauf von  $D\rho$  in Abhängigkeit von  $p$ . Die resultierende *positive* Druckabhängigkeit ist *stärker* als der experimentell beobachtete Effekt, was auf Grund der gemachten Annahmen verständlich ist.

Daraus folgt, daß sich die gefundene positive Druckabhängigkeit von  $D^*\rho$  zwanglos auf eine Doppelmolekelbildung zurückführen läßt, bei der sich die Kraftwirkungen teilweise absättigen.

Abschließend sei bemerkt, daß der Begriff „Doppelmolekel“ im vorliegenden Fall nicht sehr eng gefaßt zu werden braucht: es genügt, wenn man sich vorstellt, daß die wesentlichen Beiträge zum Virial durch Konfigurationen geliefert werden, bei denen zwei Molekeln mit einer energetisch günstigen Orientierung verhältnismäßig eng benachbart liegen. Solche Konfigurationen werden bei hohem Druck bevorzugt sein. Es ist daher verständlich, daß sich die größten relativen Abweichungen zwischen Kurve B und C in Abb. 5 bei niedrigeren Drucken ergeben, wo wesentliche Beiträge zum Virial auch noch durch Molekelkonfigurationen mit größeren Entfernungen geliefert werden.

Herrn Prof. Dr. Walcher danken wir für das der Arbeit entgegengebrachte Interesse.

<sup>23</sup> S. Chapman u. T. G. Cowling, l. c.<sup>2</sup>, S. 225.

<sup>24</sup> Vgl. dazu: F. Kuhrt, Z. Physik **131**, 185 [1952].