

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

Nach Vorstehendem ist es für das Zustandekommen einer ausgeprägten magnetischen Sperrsicht 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 Sperrsichteffektes 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 röhrt von einer Übersteuerung des Oszilloskopverstärkers her.

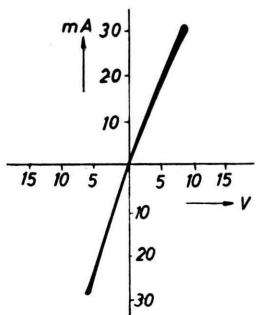


Abb. 11.

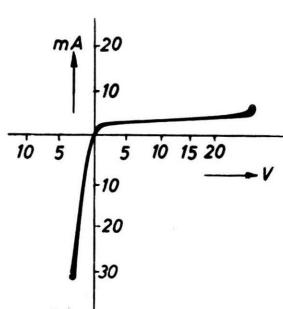


Abb. 12.

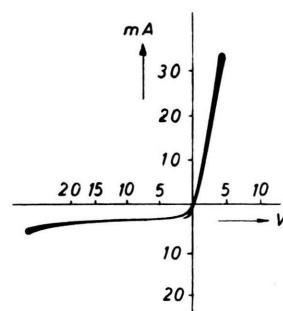


Abb. 13. Kennlinie wie in Abb. 2, Magnetfeld jedoch entgegengesetzt gerichtet. Oberflächenbehandlung wie in Abb. 7.

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°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 Molekelfkonfigurationen geliefert werden, bei denen sich die anziehenden Kräfte teilweise absättigen.

Die Kenntnis der zwischen neutralen Molekülen 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 Molekülen mit permanenten resultierenden oder inneren Dipolmomenten. Im übrigen bestehen sie aus den sogenannten Londonischen Kräften (Dispersionskräfte), die auf der zeitlichen Asymmetrie der Ladungsverteilung innerhalb der Moleküle 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 digitized 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 sind¹. 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* Molekülen 1 und 2 bekannt, wobei x_1 bis x_n geeignet gewählte Koordinaten sind, die die gegenseitige Lage der beiden Moleküle beschreiben. Bringt man eine Molekel 3 in die Nähe der beiden ersten, so gelten die Kräfte als additiv, wenn die Wechselwirkungsenergie der zwei ersten Moleküle von der Anwesenheit der dritten unabhängig ist, was gleichbedeutend ist mit der Aussage, daß sich die potentielle Energie des aus den drei Molekülen 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_{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 Molekülen) nicht ohne weiteres auf die Druckabhängigkeit der inneren Energie bei niedrigen Drucken (merkliche Wechselwirkung nur zwischen je zwei Molekülen) 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 Kernverbindungslien der Moleküle *bestimmte gegenseitige Lagen im Raum* einnehmen, die sich auf Grund der Wechselwirkung nicht ändern. In einem Gas sind die Moleküle 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 Moleküle 1 und 2 durch die Anwesenheit der dritten Molekel gestört wird. Man kann also bei Molekülen 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.

¹ 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 ϱ umgekehrt proportional ist. Zu dem gleichen Ergebnis kommt die auf der Boltzmannschen Fundamentalgleichung beruhende exakte Theorie von Enskog und Chapman².

Für Gasdichten, bei denen die freie Weglänge nicht mehr groß gegen die Molekeldimensionen ist, hat Enskog³ eine zunächst nur für starr-elastische Kugeln gültige Erweiterung der Theorie angegeben, bei der die Boltzmannsche Fundamentalgleichung als Grundlage beibehalten wird („Dense-Gases-Theory“)⁴. 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 Moleküle verändert wird. Für D erhält man den Ausdruck⁵

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

$\chi(\varrho)$ 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 χ und damit die negative Druckabhängigkeit von $D\varrho$ bleiben nach der Theorie erhalten, wenn die Kugeln zentrale Anziehungskräfte aufeinander ausüben⁶. Wesentlich ist dabei jedoch die Voraussetzung, daß die Wirkungssphären der Moleküle von der Nachbarschaft der anderen Moleküle 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“³ als auch auf Grund der Absättigung der Kräfte in weiten Druckbereichen mit steigendem Druck zunehmen, ergibt sich für $D\varrho$ nach der „Dense-Gases-Theory“ eine negative, auf Grund der Absättigung dagegen eine positive Druckabhängigkeit (s. unten). Eine Untersuchung von $D\varrho$ 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 -Konzentraten 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^3 Inhalt ist durch ein stopfbuchsenloses Plattenventil V_1 gegen die untere Kammer C_2 verschließbar. Diese hat einen Querschnitt von $0,95 \text{ cm}^2$ und eine Länge von $8,5 \text{ cm}$ 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 Überwurfmuttern: A_1 für eine Gasvorratsflasche, A_2 für das Feinmeß-Manometer (in Abb. 1 nicht sichtbar) und A_3 für die Glasapparatur samt Hochvakuum-pumpe. Durch ein weiteres, nicht eingezeichnetes Nadelventil V_3 ist der Anschluß A_3 absperribar. Der Eisenblock ist bis zum oberen Ventilgriff mit einem Wasserbad umgeben, das von einem Thermostaten auf $20^\circ \pm 0,01^\circ \text{ C}$ gehalten wird.

Die Apparatur wird hoch evakuiert und bei geschlossenem Ventil V_3 aus einer Vorratsflasche zunächst mit der leichteren Komponente (natürliche Isotopensammensetzung) 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

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

³ D. Enskog, Kungl. svenska Vetenskapsakad. Handl. **63**, No. 4 [1921].

⁴ 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].

⁵ D. Enskog, l. c.³, Gl. (88).

⁶ D. Enskog, l. c.³, S. 30.

Ventilplatte fest auf ihren Sitz gedrückt wird. Nun wird bei noch leicht geöffnetem Ventil V₂ das Plattenventil V₁ ganz aufgedreht. Dabei wird das Totvolumen des Ventilschaftes von V₁ durch eine Gummidichtung P von der Kammer C₁ abgetrennt. Der sich in beiden Kammern endgültig einstellende Druck kann am Manometer nochmals abgelesen werden. Das Nadelventil V₂ wird geschlossen, und das an schwerem Isotop angereicherte Gas aus dem unteren Totvolumen in die

Vorratsflasche zurückgefroren. Darauf wird der Anschluß A₁ durch einen Stöpsel verschlossen und das Totvolumen evakuiert.

In geeigneten Zeitabständen werden nun über das Nadelventil V₂ vier bis fünf Gasproben von maximal 0,5 ncm³ in das untere Totvolumen gelassen, wobei die Druckmessung mit Hilfe eines Quecksilbermanometers bei geöffnetem Ventil V₃ erfolgt. Diese Gasproben werden über eine Schliffverbindung in Glaspipetten überkondensiert, die zur Bestimmung des Isotopenmischungsverhältnisses an das Massenspektrometer⁷ 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% N₂) konnte ohne weitere Reinigung verwendet werden. Das an ¹⁵N angereicherte Gas wurde aus Ammonchlorid durch Oxydation mit Hypobromid hergestellt und mit flüssiger Luft getrocknet⁸. Eine abgemessene Menge wurde mit flüssiger Luft in eine kleine Stahlflasche kondensiert, in der sich nach dem Verdampfen der gewünschte Druck einstellte.

Das *natürliche CO₂* 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 ¹³C angereicherte CO₂ konnte in großer Reinheit aus Na¹³CN hergestellt werden⁹.

Die Auswertungsmethode

Da lediglich die *Druckabhängigkeit* des Diffusionskoeffizienten, nicht aber sein Absolutwert interessierte, genügte es, für den zeitlichen Verlauf des ¹³C-Molenbruches γ am unteren Ende der Kammer C₂ 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

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

⁷ E. W. Becker, E. Dörnenburg u. W. Waller, Z. angew. Physik **2**, 261 [1950].

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

⁹ Vgl. E. W. Becker u. W. Vogell, Z. Physik **130**, 129 [1951]. Die ¹³C- und ¹⁵N-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].

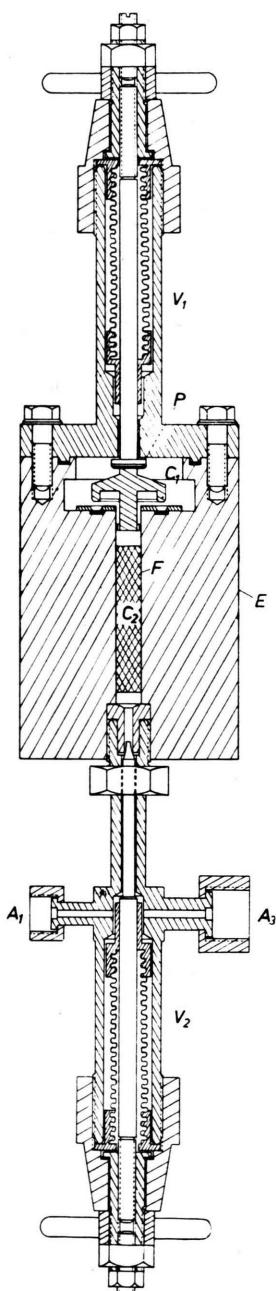


Abb. 1. Die Diffusionsapparatur.

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. γ_2 ist die Anfangskonzentration in der Kammer C₂, während γ_∞ die stationäre Endkonzentration¹⁰ nach vollkommener Vermischung der Gase bedeutet. Damit ergibt sich

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

Setzt man in die linke Seite von Gl. (5) die massenspektrometrisch bestimmten ¹³C-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-

fusionskoeffizienten bis auf den druckunabhängigen Faktor k angibt.

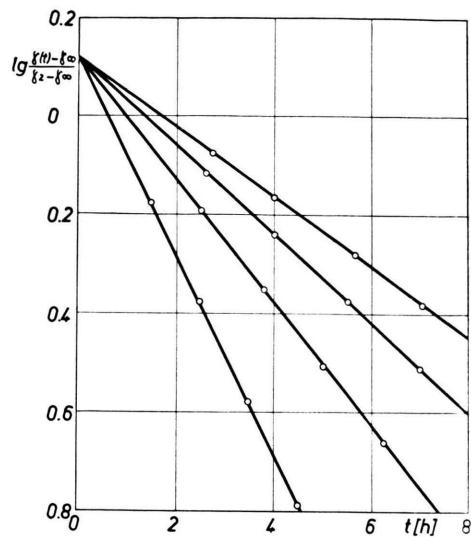


Abb. 2. Auswertungsbeispiel für 4 Versuche bei verschiedenen Drucken (CO₂; 20 atm, 30 atm, 40 atm und 48 atm).

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

Tab. 1. Ergebnis der 26 Einzelversuche zur Bestimmung der Druckabhängigkeit des Selbstdiffusionskoeffizienten von CO₂ 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. $D^* \varrho$ 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) Kohlendioxyd¹¹

Zunächst wurde die Druckabhängigkeit von $Dk \equiv D^* \varrho$ für CO₂ 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 Dichten¹² und die damit gebildeten Produkte $D^* \varrho$ aufgeführt, die nach der elementaren Gaskinetik druckunabhängig sein sollten. Abb. 3 zeigt $D^* \varrho$ in Abhängigkeit vom Druck. Demnach ist $D^* \varrho$ 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.

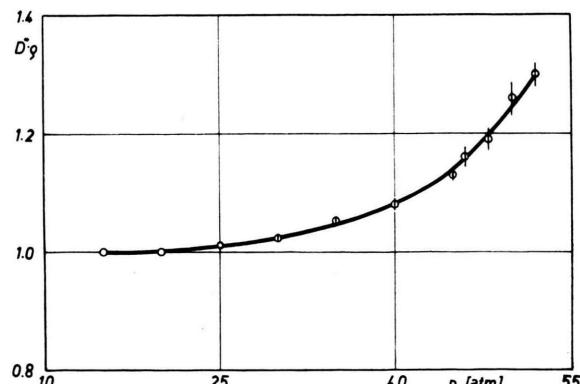


Abb. 3. $D^* \varrho$ in Abhängigkeit vom Druck für CO₂. $D^* \varrho$ wurde für 15 atm auf 1 normiert.

¹¹ Die Druckabhängigkeit der Selstdiffusion des CO₂ wurde im Bereich von 10 bis 150 atm bereits von Robb und Drickamer (J. chem. Physics **19**, 1504 [1951]) mit ¹⁴C untersucht. Das mit verhältnismäßig großer Fehlgrenze gewonnene Ergebnis stimmt qualitativ mit den hier vorliegenden Resultaten überein. Die Autoren vergleichen ihre Meßwerte mit dem Ergebnis der Enskogschen „Dense-Gases-Theory“, wobei sie die Größe χ allerdings aus einer nur für niedrige Drücke gültigen Näherung berechnen. Als Ursache für die Abweichungen ihrer experimentellen Daten von den Ergebnissen der Theorie diskutieren sie u. a. eine gegenseitige Orientierung der CO₂-Moleküle.

¹² Die ϱ -Werte wurden oberhalb von 35 atm den Isothermenmessungen von Amagat (C. R. hebd. Séances

Da ein solcher Anstieg grundsätzlich durch Konvektionsströmungen vorgetäuscht werden kann, wurde $D^* \varrho$ in weiteren 13 Versuchen nochmals mit einem anderen Konvektionshindernis — und zwar einer Füllung aus Stahlkugeln von 3 mm \varnothing — abwechselnd für 20 atm und 48 atm bestimmt. Das Verhältnis der $D^* \varrho$ -Werte bei 48 atm und 20 atm ergab sich dabei zu $1,17_4 \pm 0,03$ in Übereinstimmung mit dem entsprechenden, aus Tab. 1 erhaltenen Wert $1,18_9 \pm 0,02$.

Außerdem waren bei den Vorversuchen einige Ergebnisse mit höheren ¹³C-Konzentrationen der unteren Gasfüllung beobachtet worden. Infolge des größeren Dichteunterschiedes der diffundierenden Gase hätte eine etwa vorhandene Konvektion hierdurch gedämpft werden müssen. Da jedoch auch diese Messungen nicht aus dem allgemeinen Verlauf der übrigen herausfielen, konnte als sicher angenommen werden, daß der gefundene Anstieg von $D^* \varrho$ bei hohen Drucken nicht auf Konvektion beruht.

2) Stickstoff

Für N₂ wurde die Druckabhängigkeit von $D^* \varrho$ im Bereich von 20 bis 90 atm mit der Stahlkugelfüllung als Konvektionshindernis bestimmt. Bei 90 atm ist die Teilchendichte des N₂ etwa so groß wie die des CO₂ bei 52 atm. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 in der gleichen Weise wie beim CO₂ zusammengestellt¹³. Die Gasdichten wurden nach der empirischen Zustandsgleichung von Michels und Mitarbeitern¹⁴ berechnet. $D^* \varrho$ ist in Abb. 4 in Abhängigkeit von p aufgetragen. In dem untersuchten Druckbereich ist $D^* \varrho$ beim Stickstoff innerhalb der Fehlergrenze vom Druck unabhängig.

Diskussion der Ergebnisse

Stickstoff. Ein Vergleich der experimentellen Ergebnisse mit der Enskogschen Theorie setzt vor-

Acad. Sci. **114**, 1093 [1882]) entnommen, während sie für die niedrigen Drücke, 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.

¹³ Die Einheiten von $D^* \varrho$ für N₂ und CO₂ in Tab. 1 und 2 lassen sich nicht unmittelbar vergleichen, da außer verschiedenen Konvektionshindernissen auch verschiedene Auftragungen bei der Auswertung verwendet wurden.

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

Vers. Nr.	p [atm]	ϱ [g cm $^{-3}$]	$\gamma_2 \cdot 10^2$	D^* [Zeit $^{-1}$]	\bar{D}^* [Zeit $^{-1}$]	$\bar{D}^* \varrho$
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 N₂ bei 20° C. Wegen der Einheit von D^* vgl. Unterschrift zu Tab. 1. $D^* \varrho$ wurde bei 20 atm auf 1 normiert¹³.

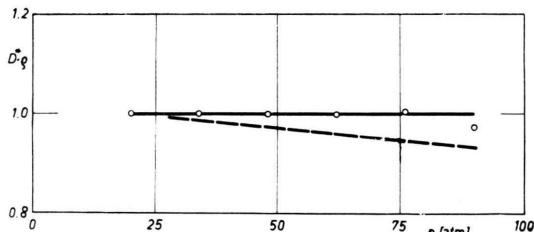


Abb. 4. $D^* \varrho$ in Abhängigkeit vom Druck für N₂. $D^* \varrho$ wurde für 20 atm auf 1 normiert. Der nach der Enskog-schen „Dense-Gases-Theory“ zu erwartende Verlauf von $D^* \varrho$ ist gestrichelt eingezeichnet.

aus, daß die Größe χ bekannt ist. Eine Absolutberechnung von χ für den gesamten untersuchten Druckbereich ist nicht möglich, da diese Funktion nur für niedrige Drucke bekannt ist¹⁵. χ 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 durchgeführt¹⁶ (Tab. 3). Der aus (2) und Tab. 3 folgende Verlauf von $D^* \varrho$ ist in Abb. 4 gestrichelt eingezeichnet.

¹⁵ S. Chapman u. T. G. Cowling, I. c.², S. 275.

¹⁶ 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
χ	1,00	1,01	1,02	1,03	1,04	1,06	1,08	1,11

Tab. 3. Die Größe χ für N₂ bei 25° C in Abhängigkeit vom Gasdruck p nach Botzen¹⁶.

Wenn man die geringfügige Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment als reell ansieht, würde sich eine schwache Absättigbarkeit der anziehenden Kräfte des N₂ folgendermaßen ergeben: Die Additivität der anziehenden Kräfte liegt bei der Berechnung von Botzen in der Annahme begründet, daß die Größe a in der Enskogschen Zustandsgleichung³

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

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 χ 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 CO₂.)

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 CO₂ ergibt sich im Bereich von 15–52 atm ein Anstieg von $D^* \rho$ um etwa 30%, der sicher außerhalb der Fehlgrenze liegt. Da eine positive Druckabhängigkeit von $D^* \rho$ mit der Enskogschen Theorie inkonsistent ist, verzichten wir auf eine Untersuchung von χ 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 Doppelmolekülen zurückzuführen, wie sie aus Untersuchungen der Lichtstreuung¹⁷ und der Temperaturabhängigkeit des 2. Virialkoeffizienten¹⁸ hervorzugehen scheint. Im folgenden soll gezeigt werden, daß eine Bildung von Doppelmolekülen den Tatbestand erklärt, wenn bei der Zusammenlagerung der Einzelmolekülen eine teilweise Absättigung der zwischenmolekularen Kräfte eintritt.

Da die Bildung der Doppelmoleküle von der ¹³C-Konzentration unabhängig ist, wird der Diffusionsvorgang in dem aus Einzel- und Doppelmolekülen bestehenden Gemisch wieder durch Gl. (3) mit einem vom ¹³C-Molenbruch unabhängigen Diffusionskoeffizienten beschrieben. Jedoch hängt D von dem räumlich konstanten, druckabhängigen Anteil der Doppelmoleküle ab, weil diese eine andere Masse, einen anderen Wirkungsquerschnitt und eine andere Persistenz als die Einzelmoleküle 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 Einzelmoleküle in der Volumeneinheit mit n_1 , ihre mittlere freie Weglänge mit λ_1 und ihre mittlere Geschwindigkeit mit w_1 und die entsprechenden Größen für die Doppelmoleküle mit n_2 , λ_2 und w_2 , so folgt auf Grund einer elementaren Rechnung für den Diffusionskoeffizienten des Gemisches¹⁹

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

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

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

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

Die Werte für die Persistenzen ergeben sich im vorliegenden Fall zu²⁰

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

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

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

setzt²¹.

Nach Abb. 5, Kurve A, nimmt jedoch das mit den Gln. (8), (9) und (10) berechnete Produkt $D\rho$ mit steigendem Molenbruch der Doppelmoleküle 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 Moleküle 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.

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

¹⁷ H. Volkmann, Z. Elektrochem. 54, 224 [1950].

¹⁸ K. E. MacCormack u. W. G. Schneider, J. Chem. Physics 19, 849 [1951].

¹⁹ 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 Gasmischung (vgl. A. Eucken, I. c.¹², Bd. II/1 Gl. 145).

²⁰ 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 CO₂-Moleküle 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 $D\varrho$, wenn man eine teilweise Absättigung der Kraftwirkungen bei der Zusammengelagerung voraussetzt.

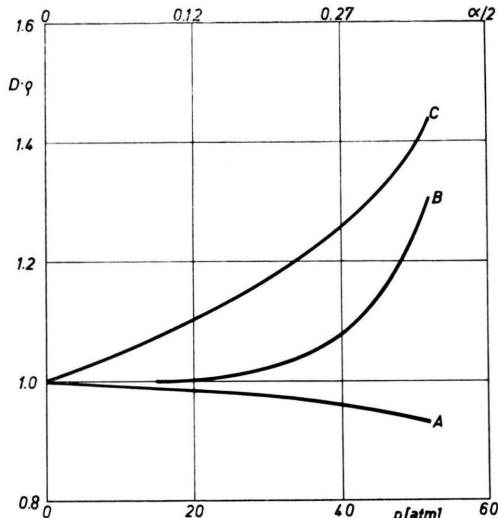


Abb. 5. Die Druckabhängigkeit von $D\varrho$ für CO₂ nach der elementaren Gaskinetik bei Doppelmolekelbildung. Kurve A: Kugelverschmelzung mit additiven Kräften. Kurve C: Sutherland-Modell mit vollständiger Absättigung der Anziehungskräfte und Kugelverschmelzung der starr-elastischen Kerne. Kurve B: Experimenteller Verlauf gemäß Abb. 3.

Eine obere Grenze des entsprechenden Effektes erhält man, wenn man die Wechselwirkung der CO₂-Moleküle durch das Sutherland-Modell beschreibt²² und annimmt, daß sich die *anziehenden* Kräfte bei der Zusammengelagerung *vollständig* absättigen, während die starr-elastischen Kerne entsprechend Gl. (10) verschmelzen. Bezeichnet man den Durchmesser des starr-elastischen Kerns mit σ_0 , so gilt nach der Sutherland'schen Vorstellung

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

²² A. Eucken, I. c.¹², Bd. II/1 S. 308.

Im untersuchten Temperaturbereich ist die Sutherland-Konstante des Kohlendioxyds $C = 240^0$ K²³, und es folgt für σ_0^2 bei 293° K

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

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

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

Die obere Grenze für den Bruchteil der im CO₂ vorhandenen Doppelmolekülen folgt aus der Annahme, daß die Realität des CO₂ *vollständig* auf Doppelmolekülen beruht, daß sich das CO₂ also wie ein Gemisch aus „idealen“ Einzel- und Doppelmolekülen verhält²⁴. Unter dieser Voraussetzung berechnet man nach den Gl. (8), (9) und (11) mit dem in Tab. 1 gegebenen Zusammenhang zwischen p und ϱ den in Abb. 5, Kurve C gezeigten Verlauf von $D\varrho$ 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 $D^* \varrho$ zwangsläufig 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 Moleküle 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 Drücken ergeben, wo wesentliche Beiträge zum Virial auch noch durch Molekellkonfigurationen mit größeren Entfernungen geliefert werden.

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

²³ S. Chapman u. T. G. Cowling, I. c.², S. 225.

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