

## Das Trennrohr

XIV. Die Trennschaukel. Thermodiffusions-Faktoren im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ <sup>1</sup>Von KLAUS CLUSIUS und MAX HUBER<sup>2</sup>

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Zürich

(Z. Naturforschg. **10a**, 230–238 [1955]; eingegangen am 3. Februar 1955)

Eine neue Vorrichtung — die Trennschaukel — wird beschrieben, mit der sich die Thermodiffusions-Faktoren  $\alpha$  innerhalb eines so kleinen Temperaturintervalls bestimmen lassen, daß man „wahre“ und nicht nur „mittlere“  $\alpha$ -Werte erhält. Bei der Trennschaukel ist ein System von Röhren durch Kapillaren hintereinandergeschaltet, wobei die Enden der Röhre abwechselnd auf höherer und tieferer Temperatur gehalten werden. Die Gleichgewichtseinstellung erfolgt in den Röhren durch Diffusion, bzw. Thermodiffusion und durch die Kapillaren hindurch mittels einer überlagerten periodischen Hin- und Herbewegung des Gasinhalts. Die Trennschaukel verstärkt die kleine durch Thermodiffusion bewirkte Entmischung in definierter Weise und ist zur Bestimmung von  $\alpha$  bei beliebigen Temperatur-, Druck- und Mischungsverhältnissen geeignet. Die Anwendbarkeit des neuen Meßverfahrens wird am System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  geprüft. Anschließend werden in diesem System wahre  $\alpha$ -Werte bei 220°, 294° und 387° abs. in Abhängigkeit vom Mischungsverhältnis ermittelt. Dabei finden wir eine erheblich größere Temperaturabhängigkeit als nach den bisherigen Angaben zu erwarten war.

Es ist nicht möglich, mit der ersten Näherung von Chapman unter Zugrundelegung des 6,12-Molekelmodells von Lennard-Jones die beobachteten  $\alpha$ -Werte richtig wiederzugeben. Dagegen lassen sich die Ergebnisse durch die höhere von Kihara angegebene Näherung mit der charakteristischen Temperatur  $\epsilon_{12}/k = 107^\circ$  für das Wechselwirkungspotential und dem relativen Stoßradius  $\sigma_{12} = 3,18 \text{ \AA}$  für die ungleichen Stoßpartner recht gut darstellen. Die entsprechenden Werte für die reinen Gase wurden Viskositätsmessungen entnommen. Die Übereinstimmung der verfeinerten Theorie mit dem Experiment ist hinsichtlich der Abhängigkeit von der Temperatur und vom Mischungsverhältnis für  $\alpha$  so befriedigend, daß der Ansatz von Kihara als ein bemerkenswerter Fortschritt in der theoretischen Behandlung der Thermodiffusion gelten darf.

## Prinzip der Trennschaukel

1. Kürzlich haben wir eine Gasschaukel beschrieben, die zum Gastransport bei hintereinander geschalteten Trennröhren dient<sup>3</sup>. Dieselbe Vorrichtung gestattet auch die genaue Messung von Thermodiffusions-Faktoren nach einer neuen Methode, worüber jetzt berichtet wird<sup>4</sup>. Eine ideale Methode zur quantitativen Bestimmung der Thermodiffusion sollte folgende Bedingungen erfüllen<sup>5</sup>:

a) Das Verfahren muß bei möglichst geringen Temperaturdifferenzen arbeiten, damit man „wahre“ Thermodiffusionsfaktoren erhält, die einer bestimmten Temperatur zugeordnet werden können. Die bisherigen Verfahren liefern dagegen meist nur

„mittlere“ Thermodiffusionsfaktoren über große Temperaturdifferenzen hinweg.

b) Es müssen hohe und tiefe Temperaturen der Messung zugänglich sein. Damit scheiden Hähne und ähnliche Schaltorgane innerhalb der Temperaturfelder aus, da diese nur in der Nähe der Raumtemperatur zuverlässig arbeiten.

c) Es müssen beliebige Druck- und Mischungsverhältnisse untersuchbar sein.

d) Die benötigte Gasmenge muß so geringfügig wie möglich sein.

e) Die Entmischung muß in einer analytisch bequem erfaßbaren Größenordnung liegen.

2. Unsere Arbeitsweise läuft auf eine Vervielfachung des Grundeffekts hinaus und ist auf

<sup>1</sup> Das Trennrohr XIII. Reindarstellung des schweren Kohlenstoffisotops  $^{13}\text{C}$ , Z. Naturforschg. **9a**, 775 [1954].

<sup>2</sup> Z. Zt. National Research Council, Ottawa, Canada.

<sup>3</sup> Das Trennrohr XIII, Z. Naturforschg. **9a**, 775 [1954].

<sup>4</sup> Mitgeteilt von M. H. am 3. 5. 1952 auf der Jahres-

versammlung der Schweiz. Physikalischen Gesellschaft in Baden (Aargau). S. a. Plenary Lectures XIII. Internationaler Chemiekongreß, Stockholm 1953, Beitrag Clusius, S. 69.

<sup>5</sup> Über den heutigen Stand des Problems unterrichtet die Monographie „Thermal Diffusion in Gases“ von K. E. Grew u. T. L. Ibbs, Cambridge Press 1952.



Abb. 1 schematisch veranschaulicht. Gleichartige Röhre 1, 2, 3, ...,  $z-1$ ,  $z$  enthalten das Gasgemisch und ragen mit ihren Enden in zwei Temperaturbäder. Vom warmen Ende eines jeden Rohres führt zu dem kalten des folgenden eine Kapillare, so daß alle Röhre hintereinander geschaltet sind. Das erste und letzte Rohr sind durch Kapillaren mit einem Zylinder Zy verbunden, in dem der Kolben K gasdicht hin- und hergleitet. Eine solche Vorrichtung bezeichnen wir als *Trennschaukel*.

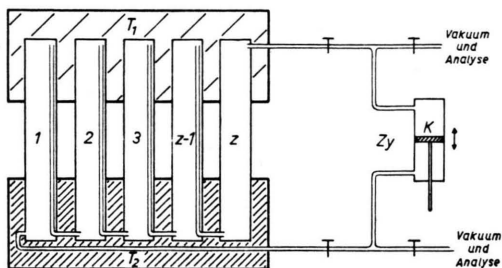


Abb. 1. Erläuterung des Prinzips der Trennschaukel. Eine Anzahl vertikaler Röhre, die oben auf die Temperatur  $T_1$  erwärmt und unten auf die Temperatur  $T_2$  gekühlt werden, sind durch Kapillaren hintereinandergeschaltet. Ein Kolben K in dem Zylinder Zy schaukelt die Gasmischung hin und her. Der durch Thermodiffusion hervorgerufene Trennfaktor  $q$  des Einzelrohres steigt bei  $z$  Röhren auf  $q^z$ .

Zunächst sei der Kolben in Ruhe. Dann gilt im Gleichgewichtszustand für jedes einzelne Rohr

$$-\text{grad } \gamma_1 = \text{grad } \gamma_2 = \alpha \gamma_1 \gamma_2 \text{ grad } \ln T \quad (1)$$

mit den Molenbrüchen  $\gamma_1$  und  $\gamma_2$ , dem Thermodiffusions-Faktor  $\alpha$  und der Temperatur  $T$ . Führt man noch definitionsgemäß den Trennfaktor

$$q = \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{T_1} / \left( \frac{\gamma_1}{\gamma_2} \right)_{T_2} \quad (2)$$

ein, so wird in jedem Rohr

$$\ln q = \alpha \ln \frac{T_1}{T_2}. \quad (3)$$

Nun lassen wir den Kolben dauernd ein wenig hin- und herpendeln. Dadurch tritt etwas Gas vom kalten Ende des Rohres 2 nach dem warmen Ende des Rohres 1 über und umgekehrt. Dasselbe findet sinngemäß bei den anderen Röhren statt. Die Gase werden also an den Rohrenden künstlich vermischt, so daß dem Gas am warmen Ende eines Rohres und dem am kalten Ende des benachbarten, mit ihm verbundenen Rohres die gleiche Zusammensetzung aufgezwungen wird. In dem nach einer gewissen Zeit eintretenden Gleichgewichtszustand unterscheidet sich die Zusammensetzung des

Gases an den kalten Enden benachbarter Röhre um die durch eine Trennstufe hervorgerufene Entmischung. Dabei ist zu beachten, daß nach Eintritt des Gleichgewichts der Inhalt des warmen Endes eines Rohres von seinem kalten in der Zusammensetzung wieder um eine Trennstufe, vom kalten Ende des benachbarten linken Rohres daher um zwei Trennstufen verschieden ist, usw. Sind  $z$  Röhre hintereinandergeschaltet, so ist der zwischen dem kalten Ende des ersten Rohres und dem warmen Ende des  $z$ -ten Rohres wirksame totale Trennfaktor  $Q$  gegenüber dem Einzeleffekt  $q$  verstärkt auf

$$Q = q^z = \left( \frac{T_1}{T_2} \right)^{\alpha z}. \quad (4)$$

Man bemerkt sofort, daß es keine Rolle spielt, ob der Zylinder Zy eine von  $T_1$  und  $T_2$  verschiedene Temperatur hat oder nicht. Der Inhalt der beiden Zylinderkammern zeigt im Endzustand dieselbe Konzentration wie das kalte Ende des ersten, bzw. das warme Ende des letzten Rohres und wird am besten gleich zur Analyse benutzt. Eine verfälschende Thermodiffusion zwischen dem Zylinder und den verschiedenen temperierten Röhren 1 und  $z$  kann wegen des Hin- und Herströmens in den Verbindungs-Kapillaren nur in geringem Umfang wirksam werden, selbst wenn der Zylinder und die einzelnen Röhre sich auf sehr verschiedenen Temperaturen befinden. Es fehlen alle Absperrorgane innerhalb der eigentlichen Trennvorrichtung. Soweit Hähne nötig sind, dürfen sie sich in der Nähe des Zylinders auf Zimmertemperatur befinden, während die Trennröhre bei beliebig gewählten Temperaturen, z. B. bei Rotglut oder im Bereich der flüssigen Luft arbeiten. Auch kann ein beliebiger Gasdruck vorgegeben werden, und der Materialbedarf ist minimal.

3. Wie B. L. van der Waerden in einer unveröffentlichten Untersuchung gezeigt hat, lassen sich die Vorgänge in der Trennschaukel mathematisch behandeln, so daß der Einfluß der verschiedenen Parameter, wie Größe des Pumphubes, Diffusion in den Kapillaren und Schaukelfrequenz, auf das Meßergebnis quantitativ erfaßt werden kann. Der eine von uns (Cl) prüft gegenwärtig mit Herrn A. Fischer diese theoretischen Aussagen experimentell, worauf wir in einer späteren Arbeit zurückzukommen hoffen.

Im folgenden sind die Versuchsbedingungen so gewählt, daß die genannten Parameter nur einen

geringen Einfluß auf das Ergebnis haben. Dies wurde durch Blindversuche eingehend geprüft, worauf weiter unten eingegangen ist.

4. Für die richtige Wahl der Größenverhältnisse einer Trennschaukel ist ihre *Einstellzeit* von Interesse. Sie wird von zwei Faktoren bestimmt: von der Diffusionsgeschwindigkeit innerhalb der Rohre und der Vermischungsgeschwindigkeit zweier benachbarter Rohre. Wir schätzen für beide Möglichkeiten die charakteristische Einstellzeit näherungsweise ab; der jeweils langsamere Vorgang ist naturgemäß zeitbestimmend.

Der *Diffusionsstrom*  $J_1$  einer Komponente in  $\text{g/cm}^2 \text{ sec}$  in der Rohrachse ist

$$-J_1 = D \varrho (\text{grad } \gamma_1 - \alpha \gamma_1 \gamma_2 \text{ grad } \ln T). \quad (5)$$

Bei einem linearen Temperaturgradienten im Einzelrohr von der Länge  $l$  wird mit

$$\frac{dT}{dz} = \frac{\Delta T}{l} \quad (6)$$

$$J_1 = \frac{D \varrho \Delta T}{l T} \left( \alpha \gamma_1 \gamma_2 - T \frac{\Delta \gamma_1}{\Delta T} \right). \quad (7)$$

Das erste Glied der rechten Seite stellt den Anfangstransport pro  $\text{cm}^2$  dar. Hat der Apparat  $z$  Stufen, so ist seine Gesamtlänge  $zl$  und die Verschiebung des Molenbruchs  $z \Delta \gamma_1$ , wenn  $\Delta \gamma_1$  die Änderung im Einzelrohr bedeutet. Die Gasmenge  $n'$ , die verschoben werden muß, um den Endzustand zu erreichen, läßt sich aus Abb. 2 ablesen. Auf der Ordinate ist die Länge des Apparats, auf der Abszisse der Molenbruch aufgetragen. Die senkrechte Strecke veranschaulicht den Anfangs-, die geneigte den Endzustand. Die Fläche des schraffierten Dreiecks ist der Gasmenge  $n'$  proportional, die verschoben werden muß; es ist also:

$$n' = \frac{1}{2} \cdot \frac{z \Delta \gamma_1 \varrho}{2} \cdot \frac{zl}{2} = \frac{z^2 l \Delta \gamma_1 \varrho}{8}. \quad (8)$$

Die charakteristische Einstellzeit  $\tau_D$  für die Diffusion ist  $n'$  dividiert durch den Anfangstransport. Nach Gl. (7) und (1) folgt dann:

$$\tau_D = \frac{n' l T}{D \varrho \Delta T \alpha \gamma_1 \gamma_2} = \frac{z^2 l^2}{8 D} \text{ sec}. \quad (9)$$

Zur Abschätzung der *Vermischungsgeschwindigkeit* überlegt man, daß mit jedem Schaukelzug das Gas im einzelnen Rohr  $a$  cm hin- und hergeschoben wird. Der Anfangstransport der betrachteten Komponente ist dann  $a \Delta \gamma_1 \varrho$ . Dauert ein Hin- und Hergang des Kolbens  $t$  Sekunden, so wird die charakteristische Zeit  $\tau_v$  für die Vermischung:

$$\tau_v = \frac{n' t}{a \Delta \gamma_1 \varrho} = \frac{z^2 l t}{8 a} \text{ sec}. \quad (10)$$

Unter optimalen Bedingungen wird  $\tau_D$  gleich  $\tau_v$  werden, wodurch die Apparatedimensionen festgelegt sind:

$$l_{\text{opt}} = \frac{D t}{a}. \quad (11)$$

5. Berücksichtigt man, daß  $a$  nur etwa 3–10% von  $l$  betragen darf, sagen wir  $a \approx l/20$ , so erhält man aus (11)  $l_{\text{opt}} \approx \sqrt{20 D t}$  cm. Bei  $0^\circ \text{ C}$  beträgt der Diffusionskoeffizient des untersuchten Gaspaars  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ : 0,54  $\text{cm}^2/\text{sec}$ . Die Dauer  $t$  eines Hin- und Herganges des Kolbens war bei unserer Ausführung 20 Sekunden; man erhält dann  $l \approx 15$  cm. Tieferen Temperaturen verlangen jedoch kürzere Rohre, da  $D$  etwa proportional  $T^{3/2}$  verläuft. Wir wählten daher eine Länge von 9 cm, da auch unterhalb der Raumtemperatur gemessen werden sollte. Für sechs Rohre ergibt sich bei  $0^\circ$   $\tau_D$  zu 11,3 Minuten und  $\tau_v$  zu 27 Minuten. Bei unserer Anordnung ist also der Vermischungsvorgang zeitbestimmend. Erfahrungsgemäß reicht eine Versuchsdauer von  $5 \tau_v \approx 2 \frac{1}{2}$  Stunden aus, um praktisch den Gleichgewichtszustand zu erreichen; theoretisch sollte er nach dieser Zeit zu über 99% eingestellt sein. Der Apparat erhält somit handliche Dimensionen und die Versuchsdauer bleibt in erwünschten Grenzen.

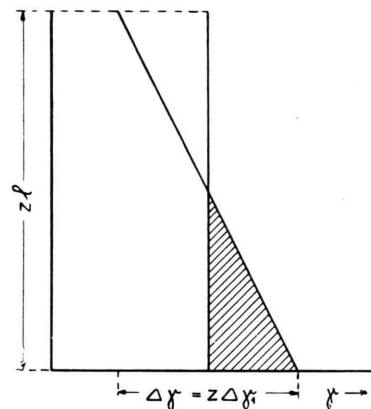


Abb. 2. Zum Entmischungsvorgang längs der Trennschaukel.

6. Das Prinzip der Trennschaukel läßt sich mutatis mutandis auch bei Flüssigkeitsgemischen anwenden, worauf hier nur kurz hingewiesen sei.

### Versuchsanordnung

1. Um unsere Überlegungen zu prüfen, wählten wir das Gaspaar  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Bei ihm ist in einem größeren Temperaturintervall die Entmischung so beträchtlich, daß sich der Trennfaktor schon mit einer Stufe recht genau messen ließ. Man konnte dann feststellen, ob der Effekt bei  $z$  Stufen wirklich  $q^z$ -fach gefunden wurde, wie es unsere Meßmethode verlangt.

In zwei Messingbüchsen nach dem Schema von Abb. 1 waren sechs dünnwandige Neusilberrohre von 9 cm Länge und 2 cm Durchmesser hart eingelötet. Sie

waren durch 1 mm weite Kapillaren aus Neusilber in der beschriebenen Weise hintereinandergeschaltet. Vom kalten Ende des ersten und warmen Ende des letzten Rohres führte je eine Kapillare über einen Schliff zu den gläsernen Leitungen der übrigen Apparatur. Die Messingbüchsen dienten als Siedebäder und waren mit Heizwicklungen aus Nichromband und einer Asbestisolation versehen. Der entweichende Dampf wurde in Rückflußkühlern kondensiert und seine Temperatur durch Thermometer gemessen. Diese waren untereinander geeicht, da für die Auswertung die genaue Kenntnis der Temperaturdifferenzen wichtiger ist als die der absoluten Temperatur.

Folgende Temperaturbäder wurden benutzt:

- 77° C Methanol-Trockeneis,
- 29° C siedendes Difluordichlormethan (Freon 12),
- 9° C Leitungswasser,
- 34° C siedender Äther,
- 98° C siedendes Wasser,
- 129° C siedendes Chlorbenzol.

Anordnung mit zwei Behältern, von denen der heiße über dem kalten angebracht war. Ein Hahn war nicht vorhanden, und die Gasproben wurden mit Kapillaren, die bis in die Mitte der Behälter reichten, unmittelbar abgesaugt.

2. Zur *Analyse* wurde der Druck eines bestimmten Gasvolumens bei 0° C genau ermittelt, dann das Kohlendioxyd mit flüssigem Stickstoff ausgefroren, der Wasserstoff weggepumpt und der Restdruck des Kohlendioxyds wieder bei 0° C bestimmt. Es wurden stets Gasproben von der leichten und von der schweren Seite der Anordnung analysiert. Die Ergebnisse lieferten nach Gl. (2) und (4) unmittelbar den Trennfaktor  $q$ .

*Kohlendioxyd* erhielt man durch Erhitzen von Natriumhydrogencarbonat und trocknete es durch Umsublimieren bei — 78° C. *Wasserstoff* wurde einer Stahlflasche entnommen und von 0,5% N<sub>2</sub>, die er noch enthält, durch Adsorptionskohle bei der Temperatur des flüssigen Stickstoffs befreit.

	$T_2$	$T_1$	$p_{\text{mm Hg}}$	$\gamma_{\text{H}_2}$	$\Delta \gamma_{\text{H}_2}$	$q_{\text{gemessen}}$	$\bar{\alpha}_g$	$\bar{\alpha}_{\text{kor}}$ für $\gamma_{\text{H}_2} = 0,600$
1-Stufen-Apparat	10,2	129,5	568	0,5845	0,0265	1,119	0,321	0,326
	10,2	129,5	695	0,6000	0,0281	1,124	0,332	0,332
	10,2	129,5	664	0,6000	0,0276	1,122	0,326	0,326
	10,5	129,2	633	0,6000	0,0280	1,123	0,331	0,331
								0,329 (Mittel)
6-Stufen-Apparat	10,7 <sub>5</sub>	127,1	681	0,6012	0,1607	1,969	0,329	0,329
	9,9 <sub>5</sub>	127,1	633	0,5996	0,1616	1,975	0,327	0,327
	10,8 <sub>0</sub>	127,5	680	0,5983	0,1613	1,970	0,328	0,329
	10,3 <sub>5</sub>	127,2	632	0,5966	0,1602	1,959	0,326	0,327
								0,328 (Mittel)

Tab. 1. Mittlerer Thermodiffusions-Faktor  $\bar{\alpha}_g$  für CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> bei  $\gamma_{\text{H}_2} = 0,600$  zwischen 10° und 129° C.

Versuche bei noch höherer Temperatur (190° C) lieferten keine brauchbaren Werte, da wohl unter dem Einfluß des Nickelgehaltes des Neusilbers das Kohlendioxyd langsam hydriert und die Zusammensetzung der Mischung chemisch verändert wurde. Leider gelang es nicht, diesen störenden katalytischen Effekt mit Thiophen, Schwefelkohlenstoff oder Phosphorwasserstoff ausreichend zu vergiften. Es bleibt übrigens die Frage offen, wie weit ältere Messungen oberhalb von 200° C durch einen derartigen chemischen Umsatz verfälscht sind.

Als Schaukelpumpe diente ein quecksilbergefülltes U-Rohr, dessen Schenkel denselben Durchmesser wie die Trennglieder (2 cm) aufwiesen und in der Krümmung durch einen Hahn mit 5 mm Bohrung verschließbar waren. Auf diese Weise konnte unter Berücksichtigung der Temperaturverhältnisse die Verschiebung  $a$  unmittelbar abgelesen werden; sie betrug gewöhnlich 0,5 cm. Das U-Rohr war an einer Achse senkrecht zu seiner Ebene drehbar befestigt. Die Hubhöhe wurde durch einen Hebel vorgeschrieben, der von einem rotierenden Exzenter geeigneter Kurvenform gesteuert wurde. Dünne, flexible Kupferkapillaren verbanden die Schaukel und den Trennapparat.

Die zur Kontrolle des ganzen Verfahrens so wichtige Messung des Einzeleffektes geschah in einer gläsernen

## Ergebnisse

1. Zunächst wurden die mittleren  $\bar{\alpha}$ -Werte zwischen 10° und 129° C einmal im 1-Stufenapparat und dann im 6-Stufenapparat gemessen und die erhaltenen Werte miteinander verglichen. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 angeführt. Im gläsernen 1-Stufenapparat bestand zwischen dem Siedekolben und dem Kühler eine Temperaturdifferenz von 2° C. Da sich der heiße Vorratsbehälter mit dem Gas dazwischen befand, nahmen wir für ihn die Mitteltemperatur als verbindlich an. Das ursprüngliche Gemisch enthielt ~60% H<sub>2</sub>. Bei dieser Konzentration durchläuft das Thermodiffusionsverhältnis  $k_T = \alpha \gamma_1 \gamma_2$  ein Maximum und ist deshalb wenig empfindlich gegen das Mischungsverhältnis. Ändert sich  $\gamma$  um 0,01, so ändert sich  $\alpha$  um 0,0031 Einheiten. Diese Abhängigkeit haben wir durch eine entsprechende, übrigens geringfügige Korrektur berücksichtigt und so in Tab. 1 die letzte Kolonne  $\alpha_{\text{kor}}$  erhalten, die für *genau* 60% H<sub>2</sub> im Ausgangsgemisch gilt. Man sieht, daß die Mittelwerte



von  $\alpha_{\text{kor}}^{\text{r}}$  aus je vier Versuchen für den 1-Stufenapparat 0,329 und für den 6-Stufenapparat 0,328 betragen, also übereinstimmen.

Durch weitere Versuche haben wir uns davon überzeugt, daß die Entmischung unabhängig war von 1. einer Änderung der Versuchszeit innerhalb von 2 bis 6½ Stdn.; 2. einer Änderung der Verschiebung  $a$  von 0,5 auf 0,3 cm; 3. einer Änderung der Schaukelfrequenz von drei auf fünf Schwingungen pro Minute und 4. einer Variation des Druckes zwischen 300 und 650 mm Hg. Damit ist zunächst die Anwendbarkeit des neuen Meßprinzips dargestellt.

2. Wir gingen darauf dazu über, verschiedene Mischungsverhältnisse bei verschiedenen Tempera-

durchgeführten Versuche 5, 6, 7 und 8 zeigen, daß es sich dabei nicht um einen trivialen Realitätseffekt handelt, der auch schon wegen des kleinen, stets unterhalb von einer Atmosphäre liegenden Drucks unwahrscheinlich ist. Bei der tiefsten Meßtemperatur und hoher  $\text{CO}_2$ -Konzentration, also unter möglichst „realen“ Bedingungen, zeigt  $\alpha$  keinerlei merkliche Druckabhängigkeit zwischen 0,3 und 0,7 Atmosphären. Die Werte dürften mit keinem größeren mittleren Fehler als 2–3% behaftet sein.

Diese starke Temperaturabhängigkeit erschwert übrigens einen Vergleich unserer Ergebnisse mit denen früherer Autoren, die fast ausschließlich mittlere  $\alpha$ -Werte gemessen und sich teilweise mit graphischen Darstellungen begnügt haben<sup>6</sup>.

Nr.	Mitteltemp. $\frac{t_1 + t_2}{2} \text{ } ^\circ\text{C}$	$^\circ\text{K}$	$t_1 \text{ } ^\circ\text{C}$	$t_2 \text{ } ^\circ\text{C}$	$p_{\text{mm Hg}}$	$\gamma_0 \text{ H}_2$	$\gamma_{\text{H}_2}$	$q_{\text{gem}}$	$\alpha_g$
1	—52,9	220	—29,8	—76,1	553	0,8370	0,0519	1,467	0,303
2	—53,2		—29,8	—76,6	525	0,8370	0,0554	1,495	0,314
3	—53,2		—29,8	—76,7	553	0,4960	0,0666	1,306	0,208
4	—53,5		—29,8	—77,2	525	0,4945	0,0684	1,315	0,211
5	—53,5		—29,8	—77,2	553	0,1765	0,0315	1,242	0,167
6	—53,5		—29,8	—77,2	529	0,1750	0,0313	1,257	0,178
7	—53,4		—29,8	—77,0	239	0,1770	0,0319	1,245	0,170
8	—53,4		—29,8	—77,0	239	0,1770	0,0319	1,246	0,170
9	20,2	294	33,8	6,6	657	0,8170	0,0306	1,227	0,383
10	20,1		33,2	7,0	621	0,8160	0,0323	1,240	0,399
11	20,7		32,8	8,7	558	0,4026	0,0305	1,135	0,257
12	21,0		33,5	8,6	635	0,4056	0,0338	1,151	0,276
13	21,0		33,5	8,4	592	0,4031	0,0336	1,150	0,272
14	20,6		33,8	7,5	624	0,1850	0,0181	1,128	0,224
15	20,4		33,5	7,3	592	0,1844	0,0190	1,135	0,227
16	114,8	387	130,6	99,0	695	0,8150	0,0336	1,250	0,455
17	114,8		130,7	99,0	646	0,8140	0,0323	1,239	0,437
18	114,9		130,7	99,1	629	0,6040	0,0433	1,199	0,370
19	114,7		130,4	99,0	586	0,6020	0,0426	1,195	0,366
20	114,3		129,8	98,9	622	0,3995	0,0359	1,162	0,314
21	114,4		130,0	98,9	580	0,3980	0,0361	1,163	0,315
22	114,7		130,4	99,0	587	0,1910	0,0208	1,144	0,277
23	114,7		130,5	99,0	550	0,1910	0,0206	1,143	0,275

Tab. 2. Gemessener wahrer Thermoeffusions-Faktor  $\alpha_g$  für  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ .

turen zu untersuchen. Die Temperaturdifferenzen sind dabei verhältnismäßig klein, so daß die gemessenen  $\alpha_g$ -Werte durchaus als wahre Thermoeffusions-Faktoren dem Temperaturmittel zugeordnet werden können. Die Ergebnisse sind in Tab. 2 zusammengestellt.

Die Temperaturabhängigkeit von  $\alpha_g$  ist größer, als man nach den bisherigen Literaturangaben erwartet hätte. Die bei verschiedenen Drucken

### Theoretische Auswertung

1. Zur theoretischen Auswertung griffen wir auf die Formeln von Chapman zurück<sup>7</sup>. Danach wird der wahre Thermoeffusions-Faktor in erster Näherung durch folgenden Ausdruck geliefert:

$$[\alpha]_1 = 5 (C - 1) g \quad (12)$$

mit

$$g = \frac{\gamma_1 S_1 - \gamma_2 S_2}{\gamma_1^2 Q_1 + \gamma_2^2 Q_2 + \gamma_1 \gamma_2 Q_{12}} \quad (13)$$

<sup>6</sup> T. L. Ibbs, K. E. Grew u. A. A. Hirst, Proc. Phys. Soc., Lond. **41**, 456 [1929]; R. E. Bastick, H. R. Heath u. T. L. Ibbs, Proc. Roy. Soc., Lond. A **173**, 543 [1939]; — E. W. Becker u. A. Schulzeff, Naturwiss. **35**, 219 [1948]; E. W. Becker, Z. Naturforsch. **5a**, 457 [1950].

<sup>7</sup> S. Chapman, Proc. Roy. Soc. A **177**, 38 [1940]. S. a. S. Chapman u. T. G. Cowling, The Mathematical Theory of Non-uniform Gases, Cambridge Press 1953.

Der Faktor 5 ( $C-1$ ) tritt in allen Näherungen für  $\alpha$  und damit stets in  $\alpha$  selbst auf; er hängt nicht vom Mischungs- und Massenverhältnis, jedoch von dem beim Stoß geltenden Kraftgesetz und der Temperatur ab. Nur wenn das Gesetz für die Wechselwirkung einem „inverse-power law“ folgt, ist  $C$  unabhängig von  $T$  (s. Anm. 8). Die Größen  $S$  und  $Q$  sind Funktionen, die von den Stoßradialen  $r$ , der Tiefe  $\varepsilon$  der Potentialkurve, die während des Stoßes durchlaufen wird, und den Molekülmassen  $M$  abhängen.

Wir beschränken uns im folgenden auf das Molekelmodell von Lennard-Jones. Eine ganze Reihe von gaskinetischen Eigenschaften, wie die Viskosität, die Diffusion, der zweite Viralkoeffizient der Zustandsgleichung, lassen sich nicht nur qualitativ, sondern in guter Näherung quantitativ erfassen, wenn nach diesem Autor die Wechselwirkungsenergie zweier einfacher Moleküle zu

$$\varepsilon(r) = 4\varepsilon \left[ - (r_0/r)^6 + (r_0/r)^{12} \right] \quad (14)$$

angesetzt wird<sup>9</sup>. Hierbei bedeuten  $r$  den Abstand der Moleküle,  $r_0$  den Durchmesser für zentralen Stoß und  $\varepsilon$  die Energiedifferenz zwischen den getrennten Molekeln und der Konstellation, in der maximale Anziehung herrscht. Dabei ist die zugrunde gelegte 6. Potenz-Form für die Anziehungsenergie quantenmechanisch wohl begründet, während die 12. Potenz für den Abstoßungsanteil nur eine grobe, durch Rücksicht auf die mathematischen Schwierigkeiten bestimmte Näherung darstellt. Die Quantenmechanik fordert hier eigentlich ein exponentielles Gesetz, wie es in dem Buckingham-, bzw. Buckingham-Corner-Potential berücksichtigt ist. Da jedoch die Thermodiffusion wesentlich vom Attraktionsglied abhängt, das bei Lennard-Jones exakt eingesetzt ist, ist der benutzte Ansatz (14) ausreichend.

2. Wir schließen uns mit den Bezeichnungen an Hirschfelder und Mitarbb. an, deren Arbeitsgruppe man weitgehend die mühsamen numerischen Rechnungen verdankt, die eine quantitative Prüfung des Lennard-Jones Modells überhaupt erst möglich machen. Das Verdienst dieser entscheidungsvollen Kleinarbeit kann kaum hoch genug

eingeschätzt werden<sup>10</sup>. Wir teilen den Index 1 den schwereren ( $\text{CO}_2$ ), den Index 2 den leichteren Molekeln ( $\text{H}_2$ ) zu und den Index 12 allen Größen, bei denen es auf das Zusammenwirken ungleicher Molekeln ankommt. Dann wird

$$S_1 = \frac{M_1}{5} \left( \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} \right) \left( \frac{2(M_1 + M_2)^3}{M_2} \right)^{1/2} \left[ \frac{W^{(2)}(2; kT/\varepsilon_1)}{W^{(1)}(1; kT/\varepsilon_{12})} \right] - 3M_2(M_2 - M_1) - 4AM_1M_2 \quad (15a)$$

und  $S_2$  ein entsprechender Ausdruck (15b), bei dem Index 1 gegen 2 vertauscht ist. Weiter wird

$$Q_1 = \frac{1}{5} \left( \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} \right) \left( \frac{2(M_1 + M_2)}{M_2} \right)^{1/2} \left[ \frac{W^{(2)}(2; kT/\varepsilon_1)}{W^{(1)}(1; kT/\varepsilon_{12})} \right] \cdot [6M_2^2 + (5 - 4B)M_1^2 + 8AM_1M_2] \quad (16a)$$

und  $Q_2$  entsprechend (16b) mit vertauschten Indices 1 und 2. Schließlich ergibt sich

$$Q_{12} = 3(M_1 - M_2)^2(5 - 4B) + 4AM_1M_2(11 - 4B) + \frac{4}{25} \left( \frac{\sigma_1^2 \sigma_2^2}{\sigma_{12}^4} \right) \left( \frac{(M_1 + M_2)^3}{(M_1M_2)^{1/2}} \right) \cdot \left[ \frac{W^{(2)}(2; kT/\varepsilon_1)W^{(2)}(2; kT/\varepsilon_2)}{(W^{(1)}(1; kT/\varepsilon_{12}))^2} \right]. \quad (17)$$

Hierbei bedeuten die  $W^l(n)$  „Stoßintegrale“, die Hirschfelder als Funktion von  $kT/\varepsilon$  tabelliert hat, während  $A$  und  $B$  ebenso wie  $C$  in Gl. (12) gleichfalls tabellierte Abkürzungen für Relationen verschiedener dieser Integrale untereinander sind. Mit  $\sigma$  sind schließlich die gaskinetischen Wirkungsradialen bezeichnet.

Wir haben diese Funktionen für verschiedene Fälle des 6,12-Modells ausgewertet, wobei versucht wurde, durch Variation der  $\varepsilon$ - und  $\sigma$ -Werte eine möglichst gute Anpassung an unsere Beobachtungen zu erzielen. *Dies ist letzten Endes nicht gelungen, und es dürfte überhaupt unmöglich sein, mit der ersten Näherung für  $\alpha$  und dem 6,12-Modell eine befriedigende Beschreibung der Thermodiffusion im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  zu erreichen.*

3. *Erste Näherung für  $\alpha$ .* Der Nachweis dafür ist leicht zu erbringen. Betrachtet man nämlich Gl. (13), so sieht man, daß diese für den Grenzfall  $\gamma_2 \rightarrow 0$ , d. h.  $\gamma_1 = 1$ , in

$$g = S_1/Q_1, \text{ falls } \gamma_1 = 1 \quad (18)$$

<sup>8</sup> Es sei am Rande bemerkt, daß die starke Temperaturabhängigkeit von  $\alpha$  im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  natürlich a priori das Versagen des Potentialansatzes  $\varphi(r) = dr^{-6}$  bedeutet.

<sup>9</sup> J. E. Lennard-Jones, *Physica* 4, 941 [1937].

<sup>10</sup> J. O. Hirschfelder, R. B. Bird u. E. L. Spotz, *J. Chem. Phys.* 16, 968 [1948]. The American Soc. of Mechanical Engineers 1949, 921; siehe vor allem J. O. Hirschfelder, R. B. Bird u. Ch. F. Curtiss, „Molecular Theorie of Gases and Liquids“, Wiley and Sons, 1954.

übergeht. Eine eingehendere Analyse von  $S_1$  zeigt nun, daß die zwei letzten Glieder gegenüber dem ersten unter allen Umständen klein sind und daher zunächst fortgelassen werden dürfen. Damit wird, falls  $\gamma_1 = 1$ :

$$g = \frac{S_1}{Q_1} \approx \frac{M_1 (M_1 + M_2)}{6 M_2^2 + (5 - 4 B) M_1^2 + 8 A M_1 M_2} \quad (19)$$

Die  $A$  und  $B$  sind ebenso wie  $C$  Funktionen von  $kT/\varepsilon_{12}$ . In unserem Meßbereich kann dieser Quotient für alle vernünftigen Werte von  $\varepsilon_{12}/k$ , die in der Größenordnung von 100 liegen, nur zwischen 4 und 2 schwanken. Hirschfelders Tabellen zeigen, daß in diesem Bereich  $A$  sich nur von 0,4374 bis 0,4391 und  $B$  sich nur von 0,671 bis 0,657 ändert. Daher kann in (19)  $A \approx 0,438$  und  $B \approx 0,664$  gesetzt werden. Der Ausdruck (19) ist danach praktisch temperaturunabhängig und nimmt mit  $M_1 = 44$  und  $M_2 = 2$  den numerischen Wert 0,409 an. Nach (12) sollte also gelten

$$[\alpha]_1 = 5 \cdot 0,409 (C - 1) \text{ für } \gamma_1 = 1. \quad (20)$$

Diese Beziehung läßt sich prüfen, wenn wir die  $\alpha_g$ -Werte für  $\gamma_1 = 1$  durch eine Extrapolation gewinnen. Da auf der  $\text{CO}_2$ -Seite die  $\alpha_g$ -Werte nur eine verhältnismäßig schwache Konzentrationsabhängigkeit aufweisen, läßt sich diese Auswertung recht sicher durchführen. Die so erhaltenen  $\alpha_g$ - bzw.  $C$ -Werte gestatten unmittelbar, die Tiefe der Potentialmulde  $\varepsilon_{12}/k$  anzugeben. Dies ist in Tab. 3 geschehen. Man sieht, daß  $\varepsilon_{12}/k$  für die erste Näherung zwischen  $69^\circ$  und  $92^\circ$  liegt, also einen starken Gang von etwa 30% zeigt. Dieses Ergebnis veranschaulicht die Unmöglichkeit, die Thermodiffusion im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  mit der ersten Näherung allein befriedigend darzustellen, und ein solcher Versuch muß als aussichtslos aufgegeben werden.

$T [^\circ\text{K}]$	$\alpha_g$ extrapoliert für $\gamma_1 = 1$	Erste Näherung $\varepsilon_{12}/k$ [Gl. (20)]	Kiharas Näherung $\varepsilon_{12}/k$ [Gl. (20 K)]
387	0,250	$69^\circ$	$106^\circ$
294	0,202	$90^\circ$	$110^\circ$
220	0,155	$92^\circ$	$106^\circ$
			Mittel $107^\circ$

Tab. 3. Wechselwirkungspotential von  $\text{CO}_2$  und  $\text{H}_2$  nach verschiedenen Näherungen.

4. *Höhere Näherung von  $\alpha$  nach Kihara.* Schon die zweite Näherung für  $\alpha$  führt im allgemeinen zu so umfangreichen und verwickelten Ausdrücken, daß sich bei der Auswertung an ihnen die Geduld

eines einzelnen Rechners erschöpfen kann. Unseres Wissens ist eine Prüfung dieser analytisch an sich bekannten Ausdrücke bisher auch noch nicht erfolgt, was kaum verwunderlich ist.

Bei dieser Sachlage ist es von größtem Interesse, daß Kihara eine neue Methode entwickelt hat, um die höheren Näherungen zu erfassen<sup>11</sup>. Nach Chapman und Cowling können die Transportgrößen eines Gases als die Quotienten unendlicher Determinanten ausgedrückt werden. Die Näherungen wachsender Ordnung ersetzt Kihara durch endliche Determinanten sukzessiv wachsender Größe; er bemerkt ferner, daß die Nicht-Diagonalelemente klein gegen die Diagonalelemente sind und entwickelt diese daher nach Potenzfunktionen. Nach ihm sind die Ausdrücke (15a) bis und mit (17) durch folgende zu ersetzen:

$$S_1^{(\text{Kihara})} = \frac{2}{5} \left( \frac{M_1}{M_2} \right) \left( \frac{2 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \left( \frac{\Omega_1^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} - \frac{8}{5} \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} A^* - \frac{3 M_2 (M_2 - M_1)}{(M_1 + M_2)^2} \quad (15aK)$$

$S_2$  ist ein entsprechender Ausdruck (15bK), nur sind die Indizes 1 und 2 für die beiden Molekelsorten vertauscht.

$$Q_1^{(\text{Kihara})} = \left( \frac{2}{5} \right) \frac{2}{(M_1 + M_2) M_2} \left( \frac{2 M_2}{M_1 + M_2} \right)^{1/2} \left( \frac{\Omega_1^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \frac{\sigma_1^2}{\sigma_{12}^2} \cdot \left[ 3 M_2^2 + M_1^2 + \frac{8}{5} M_1 M_2 A^* \right] \quad (16aK)$$

$Q_2$  ist derselbe Ausdruck (16bK), wieder nach Vertauschung der Indizes 1 und 2 für die beiden Molekelsorten.

$$Q_{12}^{(\text{Kihara})} = \frac{2}{5} \left[ \frac{15 (M_1 - M_2)^2}{(M_1 + M_2)^2} + \frac{32 M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} A^* + \frac{8}{5} \cdot \frac{M_1 + M_2}{(M_1 M_2)^{1/2}} \left( \frac{\Omega_1^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \left( \frac{\Omega_2^{(2,2)*}}{\Omega_{12}^{(1,1)*}} \right) \frac{\sigma_1^2 \sigma_2^2}{\sigma_{12}^4} \right] \quad (17K)$$

Die Omegaintegrale und  $A^*$  finden sich in Hirschfelders Buch als Funktion von  $kT/\varepsilon$  tabelliert; sie sind im übrigen engstens verknüpft mit den oben eingeführten  $W^{(n)}$ -Funktionen. Der fünfzackige Stern deutet ebenso wie bei  $A^*$  an, daß diese Größen durch Division durch die bei Chapman-Cowling für starrelastische Molekeln auftretenden entsprechenden Funktionen normiert worden sind.

<sup>11</sup> T. Kihara, Unvollkommene Gase. Original japanisch (Asakusa Bookstore, Tokyo 1949). Ins Englische übertragen durch United States Office of Air

Research, Wright-Patterson Air Force Base. Auszugsweise enthalten in Hirschfelders Buch l. c. S. 608 ff.

Man geht nun wieder genau wie vorher vor, indem man nachweist, daß in (15aK) die beiden letzten Glieder von  $S_1$  klein gegen das erste sind. Sie betragen nur 0,8% von ihm und können zunächst für  $\gamma_1 = 1$  fortgelassen werden. Dann wird, falls  $\gamma_1 = 1$ :

$$g_K = \frac{S_1}{Q_1} \approx \frac{M_1 (M_1 + M_2)}{3M_2^2 + M_1^2 + \frac{8}{5} M_1 M_2 A^*} \quad (19K)$$

Dieser Ausdruck ist nun numerisch erheblich verschieden von (19). In dem ganzen bei uns in Frage kommenden Funktionsbereich von  $kT/\varepsilon_{12}$  weicht  $A^*$  vom Wert 1,094 um weniger als 0,5% ab. Damit wird ebenso wie zuvor bei hoher  $\text{CO}_2$ -Konzentration der  $g_K$ -Faktor fast ausschließlich durch die Molekelmassen bestimmt und unabhängig von den Omegaintegralen und Wirkungsquerschnitten. Er ergibt sich nach (19K) bei Kihara zu 0,482, also um 17,8% größer als bei der ersten Näherung, für die 0,409 gefunden wurde. Dieser Unterschied erweist sich als entscheidend. Denn damit wird

$$\text{für } \gamma_1 = 1: \alpha^{(\text{Kihara})} = 5 \cdot 0,482 (C - 1) \quad (20K)$$

und  $C$ , bzw.  $\varepsilon_{12}/k$  für die höhere Näherung bestimmbar. Und hier zeigt sich nach der letzten Vertikalspalte von Tab. 3, daß die charakteristischen Temperaturen  $\varepsilon_{12}/k$  für die verschiedenen Versuchstemperaturen recht gut übereinstimmen. Im folgenden kann daher mit einem Mittelwert von  $107^\circ$  für  $\varepsilon_{12}/k$  gerechnet werden.

Nachdem die Frage des passenden  $\varepsilon_{12}$ -Wertes erledigt ist, wenden wir uns der Wasserstoff-Ecke des Diagramms Abb. 3 zu. Bei einer numerischen Auswertung stellt sich heraus, daß  $S_2$  wesentlich durch das dritte reine Massenglied bestimmt wird, während das zweite nur mit 2,6% und der die Wirkungsraden und Omegaintegrale enthaltende Addend nur mit 0,7% beteiligt sind. Deshalb kann  $S_2$  als praktisch temperaturunabhängig gelten und mit dem konstanten Wert  $-2,67_4$  in Rechnung gestellt werden. Für  $Q_2$  liegen die Ausdrücke, welche die Massen enthalten, von vornherein fest. Setzen wir ferner für die reinen Gase für  $\varepsilon$  bzw.  $\sigma$  die Daten ein, welche aus Viskositätsmessungen folgen, so sind auch die Omegaintegrale bestimmt. Es bleibt daher lediglich noch  $\sigma_{12}$  zu ermitteln. Dabei zeigt sich, daß ein durchschnittlicher Stoßparameter von 3,18 Å den Experimenten recht gut gerecht wird. Damit sind alle Größen ermittelt (Tab. 4).

Die mit diesen Werten nach den Gln. (12) und (13) berechneten Kurven sind auf Abb. 3 wiedergegeben, auf der unsere Meßpunkte gleichzeitig

$T [^\circ\text{K}]$	$S_1$	$S_2$	$Q_1$	$Q_2$	$Q_{12}$
387	5,331	} -2,674	10,98	2,541	} 10,53
294	5,490		11,33	2,453	
220	5,711		11,80	2,353	

Tab. 4. Konstanten zur Berechnung der Thermodiffusion im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . (Graphische Darstellung siehe Abb. 3.)

$\text{CO}_2$ :  $\varepsilon_1/k = 190^\circ$ ,  $\sigma_1 = 3,99 \text{ Å}$ ,  
 $\text{H}_2$ :  $\varepsilon_2/k = 33,5^\circ$ ,  $\sigma_2 = 2,97 \text{ Å}$ ,  
 Mischg.:  $\varepsilon_{12}/k = 107^\circ$ ,  $\sigma_{12} = 3,18 \text{ Å}$ .

eingetragen sind. Es verdient dabei Beachtung, daß lediglich nur zwei Parameter angepaßt wurden, nämlich  $\varepsilon_{12}$  und  $\sigma_{12}$ . Trotzdem kommt man so zu einer recht befriedigenden Darstellung der Thermodiffusion im System  $\text{CO}_2/\text{H}_2$ . Auch die Konzentrationsabhängigkeit wird gut wiedergegeben. Dieser Erfolg dürfte damit zusammenhängen, daß die Näherung von Kihara für den Fall  $M_1 \gg M_2$  und  $\gamma_1 \gg \gamma_2$  überhaupt exakte Gültigkeit beansprucht. Der benutzte Wert für  $\varepsilon_{12}/k = 107^\circ$  liegt allerdings näher am arithmetischen Mittel für die reinen Gase ( $117^\circ$ ) als am geometrischen ( $80^\circ$ ),

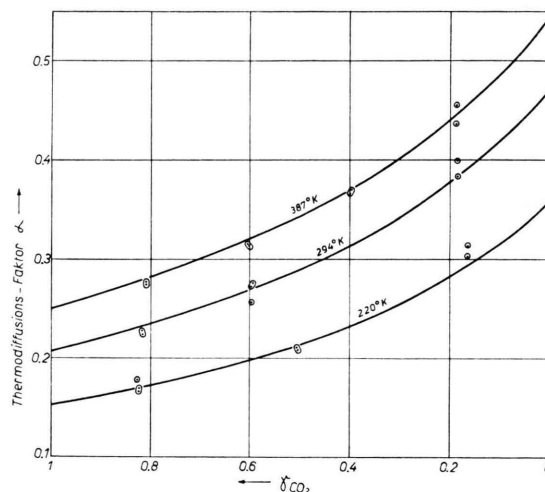


Abb. 3. Die Meßpunkte entsprechen Thermodiffusions-Faktoren  $\alpha_g$ , die mit der Trennschaukel für  $\text{CO}_2/\text{H}_2$  gemessen wurden (Tab. 2). Die Kurven sind Isothermen nach Gl. (12) und (13), berechnet mit den Konstanten von Tab. 4 nach Kiharas Näherung.

das herkömmlicherweise als repräsentativ für das Wechselwirkungspotential verschiedener Molekeln angesehen wird, ohne daß für diese Regel eine zwingende Begründung gegeben werden kann. Auch für den mittleren Stoßdurchmesser muß mit 3,18 Å ein um 10% kleinerer Wert als das arithmetische Mittel (3,48 Å) eingesetzt werden. In Anbetracht der „Weichheit“ der Kohlendioxydmolekel, die dem „harten“ Wasserstoff ein erhebliches



Eindringen in die Elektronenhülle gestattet, ist dieser Befund wohl verständlich. Immerhin ist es überraschend, daß die Abweichung des Kohlendioxyds von der Kugelform und ein etwaiger Formfaktor nur von untergeordneter Bedeutung zu sein scheinen.

5. Zusammenfassend ist also festzustellen, daß die Näherung von Kihara einen bedeutenden Fortschritt in der theoretischen Behandlung der Thermodiffusion darstellen dürfte. Im vorliegenden Fall wurde das Eindringen in die numerische Behandlung des Problems sehr glücklich erleichtert, indem zunächst die Funktion  $S_1/Q_1$  sich auf einen Ausdruck reduzieren ließ, der nur noch die genau bekannten Molekelmassen enthielt. Dadurch konnte die Temperaturfunktion  $C$  unabhängig von der Kenntnis der Omegaintegrale und

Wirkungsquerschnitte gleich zu Anfang festgelegt und die Anwendbarkeit der Kihara-Näherung geprüft werden. Anschließend stellte sich heraus, daß  $S_2$  praktisch temperaturunabhängig ist, worauf die Bestimmung der übrigen Größen sich fast von selbst ergab.

Eine so einfache Analyse ist jedoch nicht bei allen Gaspaaren durchführbar. Eine Prüfung anderer Stoffpaare bleibt indessen dringend erwünscht, wobei man aber von vornherein die Messung *wahrer* und nicht nur *mittlerer* Thermodiffusions-Faktoren ins Auge zu fassen hat. Ebenso wie die Messung wahrer spezifischer Wärmen die Behandlung kalorischer Probleme seinerzeit gefördert hat, wird erst die Kenntnis der *wahren* Thermodiffusions-Faktoren die ausstehenden Probleme der Gaskinetik lösen helfen.

## The Determination of Meson Multiplicity at about 20 BeV

C. B. A. McCUSKER

Dublin Institute for Advanced Studies

(Z. Naturforschg. 10a, 238—242 [1955]; eingegangen am 2. Februar 1955)

Die bei der Bestimmung der Multiplizität von solchen Mesonen, die bei Zusammenstößen von Nucleonen mit Energien von ungefähr 20 BeV entstehen, auftretenden Schwierigkeiten werden diskutiert. Es ergibt sich, daß es notwendig ist, bei dieser Untersuchung,

a) Wasserstoff zu verwenden, um Verwechslung mit Kaskaden innerhalb des Kernes zu vermeiden,

b) dünne Schichten zu benutzen, um die Zahl der Kaskaden nach dem ursprünglichen Stoß möglichst klein zu halten,

c) die Empfindlichkeit des Geräts gegen Ereignisse mit wenigen oder nicht geladenen Teilchen soweit als möglich zu reduzieren.

Nimmt man an, daß viele der geladenen Teilchen, welche bei Zusammenstößen mit Kohlenstoff und schwereren Elementen erzeugt werden, die Folge von Kaskaden innerhalb des Kernes sind, so scheint es derzeit möglich, unter Beachtung der obigen Punkte das ganze experimentelle Material in Einklang zu bringen. Die Multiplizität von Mesonen, welche in Zusammenstößen von Nucleonen mit Nucleonen erzeugt werden, scheint etwas kleiner zu sein, als sie in den Theorien von Fermi und Heisenberg vorausgesagt wurde.

Recently many experiments have been carried out to determine the multiplicity of meson production in nucleon-nucleon encounters at about 20 BeV. Many of the experimenters<sup>1-6</sup> have agreed that at this energy the multiple production of me-

sons does not predominate and that in carbon and heavier elements many of the shower particles are due to cascading within the nucleus. Others however have come to a different conclusion<sup>7-10</sup>. Because of this disagreement it seems worth while

<sup>1</sup> E. O. Salant, J. Hornbostel, C. B. Fisk, and J. E. Smith, Phys. Rev. **79**, 184 [1950].

<sup>2</sup> C. B. A. McCusker and D. D. Millar, Proc. Phys. Soc., Lond. A **65**, 758 [1952].

<sup>3</sup> W. D. Walker, N. M. Duller, and J. D. Sorrels, Phys. Rev. **86**, 865 [1952].

<sup>4</sup> A. B. Weaver, Phys. Rev. **90**, 86 [1953].

<sup>5</sup> C. B. A. McCusker, N. A. Porter, and B. G. Wilson, Phys. Rev. **91**, 384 [1953].

<sup>6</sup> N. M. Duller and W. D. Walker, Phys. Rev. **93**, 215 [1954].

<sup>7</sup> O. Haxel and H. Schultz, Z. Naturforschg. **9a**, 178 [1954].

<sup>8</sup> H. Schultz, Z. Naturforschg. **9a**, 419 [1954].

<sup>9</sup> G. Bertolino, C. Cini, P. Colombino and G. Wataghin, Nuovo Cim. **9**, 407 [1952].

<sup>10</sup> P. Colombino, S. Ferroni and G. Wataghin, Nuovo Cim. **11**, 572 [1954].