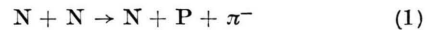
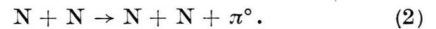


- c) α type events that interact in Σ_1 but do not send an ionizing particle through E. When an interaction occurs near the top of the tank the probability of this happening may be considerable.
- d) Events produced by neutrons crossing Σ_1 not in the direction of Σ_2 or protons crossing in any direction, which interact in Σ_1 so as to send a neutron (which suitably interacts) into Σ_2 without sending an ionizing particle into E. This effect obviously increases with the thickness of Σ_1 .
- e) α type events that interact as $N + N \rightarrow N + N + \pi^0$, the γ -rays from which do not materialize until after crossing E. Since this type of event is very important in the difference produced by deuterium the consequences of a lack of detection need careful study.

Suppose x neutrons cross Σ_1 and Σ_2 per hour and that with $\Sigma_1=0$ a fraction α interact in Σ_2 . Suppose that at these energies plural production predominates so that the possible interactions are



and



Suppose (1) is detected with 100% efficiency and (2) is not detected and that a fraction β of the x particles interact in Σ_1 . These are very simplifying assumptions but they are probably not too far out for most primary energies and Σ_1 not too thick. Then the number of such events per hour producing A B C₂ D—E is

$$\alpha \left[x(1-\beta) + \frac{\beta x}{2} \left\{ \alpha(2-\alpha) \right\} \right]$$

i. e.

$$\alpha x \left\{ 1 - \frac{\alpha}{2} \cdot \beta \right\}$$

instead of the result $\alpha x(1-\beta)$ which is obtained assuming 100% detection efficiency for all interactions. The effect is obviously considerable and such as to reduce the observed cross section.

It is obvious that many of these criticisms also apply to Rollossons experiment.

Eine direkte Bestimmung von Thermodiffusionskoeffizienten in Flüssigkeiten*

Von HORST KORSCHING

Aus dem Max-Planck-Institut für Physik, Göttingen

(Z. Naturforschg. 10a, 242—244 [1955]; eingegangen am 25. Februar 1955)

Es wird eine neue Anordnung beschrieben, die es gestattet, Thermodiffusionskoeffizienten nach der Methode der optischen Ablenkung zu bestimmen. An einigen organischen Substanzen werden Messungen durchgeführt.

Die Konzentrationsänderungen von Flüssigkeitsgemischen in einem Temperaturgradienten sind durch Ludwig und Soret seit langem bekannt. Die Übertragung des Clusius-Dickelischen Prinzips auf Flüssigkeiten gestattet eine bequeme Messung¹ der Trenneffekte, und mit Hilfe der Theorie läßt sich hieraus der Elementareffekt berechnen. Jedoch gehen dabei viele Näherungen ein, deren Auswirkungen schwer quantitativ abzuschätzen sind. Deshalb erscheint eine direkte Messung des Elementareffektes wünschenswert.

Zur Messung des Thermodiffusionskoeffizienten wurde die Methode der optischen Ablenkung benutzt. Eine starke Lichtquelle wird durch ein Filter auf eine Lochblende von einigen hundertstel Millimeter Durchmesser abgebildet. Im Abstand ihrer Brennweite ist die Kollimatorlinse angeordnet, so daß aus ihr paral-

les Licht austritt. Das Lichtbündel durchquert die mit zwei Fenstern versehene Meßzelle und wird darin bei Vorhandensein eines Temperaturgradienten abgelenkt. Die Größe der Ablenkung wird durch ein dahinter befindliches Fernrohr mit Okularmikrometer gemessen.

Tanner² und später Thomaes³ haben bereits auf diese Weise eine Reihe von Soret-Koeffizienten bestimmt. Die Meßzellen beider Apparaturen sind aber verhältnismäßig groß, ungefähr 50 cm. Dadurch ergibt sich die Möglichkeit von störenden Konvektionsströmungen bei nicht ganz gleichmäßiger Temperatur der heißen oder der kalten Seite. Es wurde deshalb eine Meßzelle entwickelt, die ein sehr kleines Volumen, etwa 0,25 cm, hat und die durch ihre Schmalheit strömungserwerbend war. Zusätzlich wirkt sich das kleine Volumen substanzsparend aus.

* Zum Teil vorgetragen auf der Physikertagung in Goslar am 23. 4. 1954.

¹ H. Korsching, Naturwiss. 31, 348 [1943].

² C. C. Tanner, Trans. Faraday Soc. 23, 75 [1927].

³ G. Thomaes, Physica 17, 885 [1951].

Abb. 1 gibt einen Längs- und Querschnitt des Apparats. Betrachten wir zunächst den Querschnitt. Zwei Platten aus Nickerleisen, die in der Mitte eine flache Rinne haben, sind mit Cu-Ag-Legierung, Schmp. 780°, zusammengelötet worden (unter Wasserstoff), so daß in der Mitte ein streifenförmiges Volumen Sp von etwa 0,3 mm Breite und 1 cm Höhe gebildet wird. Zum Durchleiten der Thermostatenflüssigkeiten sind oben und unten Einfräsungen F vorgesehen, die, wie im Längsschnitt ersichtlich, durch eingelötete Messingdeckel mit je zwei Stützen abgeschlossen sind. Die Endflächen des Metallblocks sind eben geschliffen und vernickelt. Zwei optisch plane Glasplatten liegen auf den Endflächen auf und begrenzen das Meßvolumen. Auf der Innenseite der Glasplatte G ist eine O-förmige Vertiefung eingeztzt. In diese münden zwei Durchbohrungen der Platte. Auf der Außenseite der Bohrungen liegen kleine Gummiringe, die durch das Hilfs-

ein Temperaturabfall von etwa 0,015° in der Längsrichtung.

Dann wird das zu untersuchende Flüssigkeitsgemisch in das streifenförmige Meßvolumen gesaugt, wobei darauf zu achten ist, daß es keine Luftblasen enthält, da sie durch Destillationseffekte stören können. Kurze Zeit danach ist Temperaturgleichgewicht erreicht, und die Ablesung der jetzt vorhandenen Ablenkung des Lichtes ergibt den Anteil, der von der Temperaturabhängigkeit des Brechungsindex des ungetrennten Gemisches herrührt. Dann setzt langsam eine weitere Ablenkung des Lichtes ein, die von der sich aufbauenden teilweisen Entmischung der beiden Stoffe herrührt. Alle halben Stunden werden Ablesungen gemacht und graphisch wird auf das Endgleichgewicht für unendlich lange Zeit extrapoliert.

Wenn in der Meßzelle der Gleichgewichtszustand erreicht ist, wird der Thermodiffusionsstrom, der die Trennung bewirkt, gerade kompensiert durch den Rückdiffusionsstrom, der die Wiedervermischung anstrebt. Es ist also

$$D \frac{\partial c}{\partial x} = - D' c (1 - c) \frac{\partial T}{\partial x}.$$

Hierin ist D der gewöhnliche, D' der thermische Diffusionskoeffizient, c ist die Konzentration, $\partial T / \partial x$ der Temperaturgradient. Hierfür kann τ/h gesetzt werden. τ ist die Temperaturdifferenz und h die Höhe des Meßvolumens.

Ferner hat man für den Ablenkungswinkel α des die Meßzelle durchsetzenden Lichtbündels auf Grund des Gradienten des Brechungsindex n auf eine Länge l der Zelle:

$$\alpha = l \cdot \frac{dn}{dx}.$$

Wegen der Kleinheit der Winkel wird $\alpha = \delta/f$ gesetzt, wobei f die Brennweite des Ablesefernrohrs und δ die Ablenkung des Lichtbündels in der Brennebene ist. Aus beiden Beziehungen folgt für den Soret-Koeffizienten:

$$-\frac{D'}{D} = \frac{\delta \cdot h}{f \cdot l} \cdot \frac{1}{\tau \cdot c_0 \cdot (1 - c_0) dn/dc},$$

c_0 ist die Anfangskonzentration der betrachteten Komponente der Mischung.

In der Tabelle sind für mehrere Stoffpaare die gemessenen Werte für D'/D aufgeführt.

Für einige Substanzen liegen Messungen mit anderen Apparaturen vor. So erhält Thomaes (l. c.) für Cyclohexan-Tetrachlorkohlenstoff den Wert

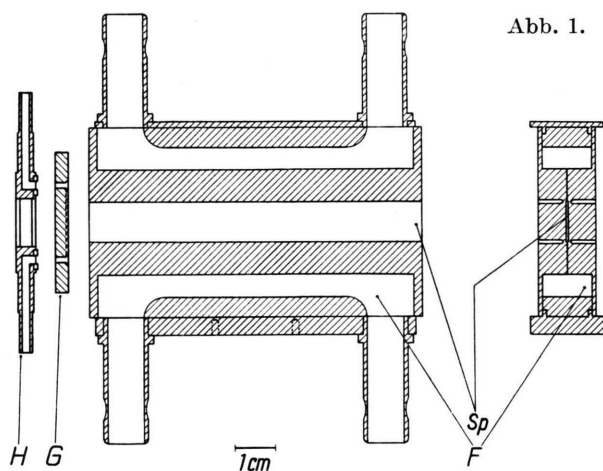


Abb. 1.

stück H federnd angedrückt werden. Quecksilber wird durch Hilfsstück und Bohrung in die O-förmige Vertiefung der Glasplatte gedrückt und bewirkt die Abdichtung des Meßvolumens. Dieses kann durch zwei Metallkapillaren gefüllt werden, die während der Messung durch Schraubverschlüsse mit Bleidichtung geschlossen sind. Die Meßzelle läßt sich um zwei zueinander senkrechte, konisch gelagerte Achsen drehen und kann so parallel zum einfallenden Licht justiert werden.

Um nun eine Messung durchzuführen, werden beide Thermostaten in Gang gesetzt, und durch den oberen Teil der Meßzelle wird Flüssigkeit aus dem wärmeren Thermostaten und durch den unteren Teil kältere Flüssigkeit gepumpt. Dadurch entsteht in dem Nickerleisenblock ein Temperaturabfall, der auf die Höhe des streifenförmigen Meßvolumens etwa 5° beträgt. Durch das Aufrechterhalten des Temperaturgradienten im Metall geht der Thermostatenflüssigkeit etwas Wärme verloren. Unter Berücksichtigung von Wärmeleitfähigkeit und Pumpgeschwindigkeit errechnet sich

Substanzen		$D'/D \cdot 10^3$	Molare Konzentration von I	Mittlere Temperatur
I	II			
Benzol	Phenanthren	7,4	0,954	33,4°
Octan	1,1, 2,2-Tetra- chloräthan	19,4	0,497	
Decan	1,1, 2,2-Tetra- chloräthan	16,6	0,500	
Cyclohexan	Tetrachlor- kohlenstoff	6,2	0,647	
Benzol	Tetrachlor- kohlenstoff	9,7	0,946	
Octan	Benzol	7,3	0,070	

Tab. 1. Substanz I geht zur wärmeren Seite.

$D'/D = 5,2 \cdot 10^{-3}$ (Temperatur etwas geringer: $26,1^\circ$). Saxton und Drickamer⁴ messen mit einer Apparatur, die nach dem zuerst von Riehl⁵ angewandten Prinzip arbeitet. Hierbei werden zwei verschieden temperierte Volumen durch eine Wand getrennt, die Diffusion, aber keine Vermischung durch Konvektion erlauben soll. Sie erhalten für Octan-Tetrachloräthan $D'/D = 12,53 \cdot 10^{-3}$ (umgerechnet). Die Meßfehler werden bei der optischen Methode nicht so sehr durch die Ablesegenauigkeit

⁴ R. L. Saxton u. H. G. Drickamer, J. Chem. Phys. **22**, 1287 [1954].

⁵ N. Riehl, Z. Elektrochem. **49**, 306 [1943].

bestimmt (dies würde wenige Prozent betragen) als durch systematische Fehler, hervorgerufen durch Ungleichmäßigkeiten im Temperaturfeld.

Da die Einstellung des größten Teils der Konzentrationsverschiebung einige Stunden dauert, muß man verlangen, daß eine eventuelle Zirkulationsströmung in der Zelle wesentlich länger dauert, eine Anforderung, die allerdings sehr streng ist.

Der in dieser Untersuchung verwendete Meßspalt wirkt stark strömungser schwerend, und deshalb haben auch Vibrationen, die von den Pumpen her durch das Wasser übertragen werden, weniger Einfluß. Diese Störmöglichkeiten haben bei der Messung der Stoffpaare noch verschiedenes Gewicht, je nach der Größe des Ausdehnungskoeffizienten der Mischung, der Zähigkeit und der Dichte der beiden Komponenten, würden aber immer die Tendenz haben, den Effekt zu verkleinern.

Ein Teil der verwendeten Substanzen (Reinheitsgrad p. A.) wurde von den Firmen Merck, Darmstadt, und Riedel de Haen, Seelze, bezogen. Das Octan ($n_D^{20} = 1,3980$) wurde aus Butylbromid mittels Wurtzscher Reaktion hergestellt. Die Endreinigung geschah mit einer Rektifizierkolonne. Das Decan ($n_D^{20} = 1,4122$) wurde aus Capronsäure durch Kolbesche Synthese gewonnen, gereinigt und bei vermindertem Druck fraktioniert.

Die Schwingungsstruktur des Naphthalin-Fluoreszenzspektrums

II. Naphthalin in Durolo

VON HANS CHRISTOPH WOLF

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Technischen Hochschule München

(Z. Naturforsch. **10a**, 244—248 [1955]; eingegangen am 31. Januar 1955)

Die Analyse der Schwingungsstruktur des Fluoreszenzspektrums von Naphthalin in symmetrisch substituiertem Tetramethyl-Benzol (Durolo), also in einem dem Naphthalin chemisch verwandten und kristallographisch ähnlichen Stoff, zeigt, daß das Spektrum von dem im Naphthalinkristall und in Äthanol wesentlich verschieden ist. Die Wirkung des Durolokrystals auf das Naphthalinspektrum besteht in einer „unspezifischen“ Verschiebung (gegenüber dem Dampfspektrum) um etwa den gleichen Betrag wie im Naphthalinkristall, und zusätzlich in einer Aufhebung des Übergangs-Verbotens für den ersten Elektronen (-Singulett)-Übergang. Zu einem Verständnis dieser „spezifischen“ Wirkung des Kristalls auf das Naphthalinmolekül und zu Aussagen über die Lage der Übergangsmomente im Molekül fehlt noch die Kenntnis der Orientierung des Naphthalins in den (echten) Mischkristallen. Dagegen ist jetzt schon eine eindeutige Zuordnung der meisten Fluoreszenzbanden zu den stärksten Raman-Frequenzen und ihren Kombinationen möglich.

Die Einwirkung der Umgebung auf die Energierterme eines Moleküls besteht zunächst und in allen Fällen aus einer Verschiebung der Terme nach höheren oder niedrigeren Energiewerten. Diese

Verschiebung soll als unspezifisch bezeichnet werden, im Gegensatz zu spezifischen Änderungen der Spektren, wie sie infolge der Wechselwirkung mit gleichartigen Molekülen in Gittern geeigneter Sym-