

3. Diskussion der Ergebnisse

Bemerkenswert ist der streng lineare Bereich der Flußkennlinie, der bei allen Charakteristiken vorkommt, auch bei solchen, die im Verlaufe des Temperaturzyklus ihre Schleusenspannung irreversibel änderten¹⁶. Die Größe der Schleusenspannung ist von der Störstellendichte abhängig, und zwar haben hochohmige Schichten mit geringer Störstellendichte meist höhere Werte der Diffusionsspannung, was nach Abb. 3 unverständlich ist. Ob die Kontaktfläche in die Größe der Schleusenspannung eingeht, soll noch geklärt werden. Um so mehr überrascht der richtige Gang des Temperaturkoeffizienten der Schleusenspannung, der für hochohmige Gleichrichter im allgemeinen größer ist und für die meist untersuchten niederohmigeren Exemplare (vgl. die Kennlinien der Abb. 1 u. 2) in der Größe zwischen 0,7 und 0,9 mV/°C liegt. Die daraus errechneten Störstellendichten können nur als eine erste Orientierung gewertet werden. Ihre richtige Größenordnung spricht allerdings für die Vorstellung, die wir der Temperaturänderung der Schleusenspannung zugrunde legten.

Bei der Betrachtung der Sperrkennlinie für hohe Sperrspannungen ist die weite Gültigkeit des

¹⁶ Die Neigung der Bahnwiderstandsgeraden wird im allgemeinen durch solche sprunghaften Änderungen nicht wesentlich beeinflusst. Sprünge von bisweilen 50 mV und größere Fehlbeträge in der Schleusenspannung entsprechen bei Zimmertemperatur nach Abb. 3 Änderungen der Störstellendichte um eine Zehnerpotenz. Da sich diese Änderungen im Bahnwiderstand nicht zeigen, sind sie vermutlich nur auf den Sperrschichtbereich beschränkt.

$i \sim e^{\text{const} \sqrt[4]{U}}$ -Gesetzes bemerkenswert. Dabei soll nicht verschwiegen werden, daß die einzelnen Geraden für verschiedene Temperaturen nicht bei allen durchgemessenen Exemplaren so schön parallel verlaufen wie in Abb. 5. Hervorzuheben ist noch, daß dieser Teil der Sperrkennlinie ohne Zuhilfenahme der Tunneleffekte beschrieben werden kann. Der höhere Wert der Störstellendichte, der sich aus dem Sperrkennlinienverlauf ergibt, kann verschiedene Ursachen haben. Einmal werden lokale Schwankungen der Störstellendichte an der Oberfläche das Schwergewicht nach höheren Störstellendichten verlagern, weil die Feldemission zum größten Teil über diese „Täler“ erfolgt². Andererseits werden zur Vermeidung allzu hoher Paßleitfähigkeiten Kristallgleichrichterschichten einer Oberflächenbehandlung unterworfen, die eine Verminderung der Störstellendichte dicht unter der Oberfläche zum Ziele haben. Diese chemischen Sperrschichten könnten eine solche Ausdehnung haben, daß die Sperrschicht im Flußteil der Kennlinie innerhalb ihres Bereiches liegt, nicht aber im Sperrgebiet großer Ströme. Eine Erhöhung der Randfeldstärke wäre dadurch zu erwarten. Der Korrektionsfaktor für die Störstellendichte dürfte allerdings bei plausiblen Dichteanstiegen meist unter 10 liegen.

Hrn. Prof. Dr. W. Schottky möchte ich für eine briefliche kritische Stellungnahme zu den vorstehenden Überlegungen meinen verbindlichsten Dank aussprechen. Ebenso danke ich Hrn. Prof. Fues und Hrn. Prof. Jaumann sowie Hrn. cand. phys. Fröschle für anregende Diskussionen.

Über das Verhalten von Eisenoxyd-Aerosolen

VON OTTO ERICH SCHWECKENDIEK *

(Z. Naturforsch. 5a, 397—399 [1950]; eingegangen am 2. Juni 1950)

Es wird über eine „gerichtete“ Aggregation von Eisenoxyd-Aerosolen berichtet, welche auf pyrogenem Wege erzeugt worden sind. An Hand von Übermikroskop-Aufnahmen werden die im Ultramikroskop beobachteten Erscheinungen bestätigt und auf Grund ihres Verhaltens im elektrischen Feld eines Kondensators die Ursachen für diese gerichtete Aggregation angegeben.

Die gerichtete Koagulation ist nicht allein auf Sole organischer und anorganischer Verbindungen beschränkt, sie ist auch bei Aerosolen anzutreffen. So aggregiert z. B. Zinkoxyd in Faserform aus dem Aerosolzustand. Bei Eisenoxyd-Aerosolen wurde ebenfalls eine Art „gerichteter“ Koagulation beobachtet.

Hierüber soll im folgenden berichtet und eine Erklärung für diese Erscheinung auf Grund der durchgeführten Beobachtungen gegeben werden.

Herstellung des Aerosols

Eisenpentacarbonyl, $\text{Fe}(\text{CO})_5$, wird in einem CO-Strom in Luft verbrannt. Dabei bilden sich wahrscheinlich neben den Eisenoxyd- auch noch Eisencarbonat-Teilchen.

* Eystруп a. d. Weser, Behring-Institut.



Das so erzeugte Aerosol ist bräunlich und äußerst dispers.

Abb. 1 zeigt schematisch die Anordnung der Herstellungsapparatur. Ein CO-Strom (a) wird über ein Rotameter (A) mit einer Strömungsgeschwindigkeit von ungefähr 1,3 l/Min. durch eine oder mehrere hintereinandergeschaltete Gaswaschflaschen (B) geleitet. Die Flaschen sind ungefähr zu $\frac{1}{3}$ ihres Volumens mit flüssigem $\text{Fe}(\text{CO})_5$ gefüllt und werden in einem Wasserbad (C) bei 0°C gehalten. Der Gasstrom belädt sich so mit $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -Dämpfen und strömt dann in das innere Rohr (1) eines doppelwandigen Brenners (D) aus Quarzglas (inneres Rohr ~ 7 bis $10\text{ mm } \varnothing$, äußeres Rohr ~ 14 bis $16\text{ mm } \varnothing$, Länge beider Rohre $\sim 100\text{ mm}$). In das äußere Rohr (2) des Brenners tritt ein zweiter CO-Gasstrom (b) mit gleicher Geschwindigkeit wie a, durch ein Rotameter (E) überwach, ein. Beide Gasströme (a + b) verbrennen nach dem Zünden mit einer einfachen Gasflamme beim Austreten aus dem Brenner in der Luft. Änderungen der Strömungsgeschwin-

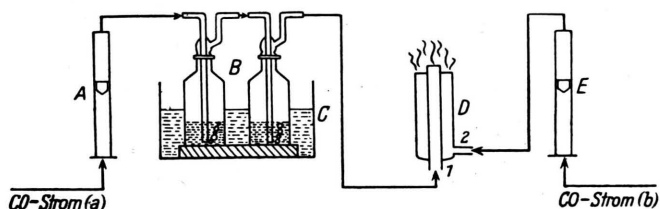


Abb. 1. Skizze der Herstellungsapparatur.

digkeit des Gasstromes b und der Badtemperatur der Waschflaschen machen sich auf den Dispersitätsgrad des erzeugten Aerosols deutlich bemerkbar.

Verhalten des Aerosols

Das Aerosol zeigt eine nicht so gute Stabilität, wie sie von Chlorsulfonsäure- und Zinkchlorid-Aerosolen her bekannt ist. Bei der visuellen Beobachtung in der ultramikroskopischen Kammer¹ erscheinen innerhalb der ersten 30 Min. nach der Herstellung nur Einzelteilchen als leuchtende Punkte im Gesichtsfeld. In den darauf folgenden weiteren 30 Min., also bei einem Alter des Aerosols von 40–60 Min., tauchen neben den Einzelteilchen auch solche auf, die aus 2–3 leuchtenden Punkten bestehen. Ihre Zusammengehörigkeit zu einem Aggregat erkennt man an der gemeinsamen Fallstrecke während eines bestimmten Zeitintervalls.

Nachdem der Nebel ein Alter von rund 120 Min. erreicht hat, erscheinen im Gesichtsfeld neben den erwähnten Teilchen auch Gebilde, welche oft bis zu 7 und noch mehr leuchtende Punkte aufweisen. Auch ringförmige und traubenförmige Gebilde wurden, wenn auch selten, beobachtet.

¹ O. E. Schweckendieck, Z. Naturforschg. 5a, 153 [1950].

Die Anzahl der mehrteiligen Aggregate steigt mit zunehmendem Alter des Aerosols. Zu diesem Zeitpunkt, etwa 120 Min. nach der Herstellung, wurden in üblicher Weise präparierte Objektträger für Übermikroskop-Aufnahmen in den 100 m^3 fassenden Versuchsraum gebracht und einige Zeit dort belassen.

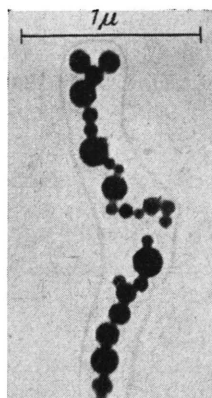


Abb. 2.

Abb. 2. Eisenoxyd-Aerosol, 120 Min. alt, 30 000-fach vergrößert (Elektronenmikroskop), Objektträger mit zweitem Cellulosehäutchen versehen.

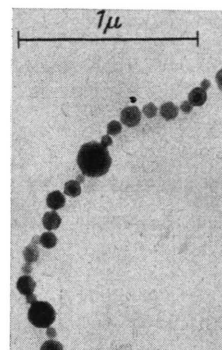


Abb. 3.

Abb. 3. Eisenoxyd-Aerosol, wie oben, jedoch ohne zweites Cellulosehäutchen.

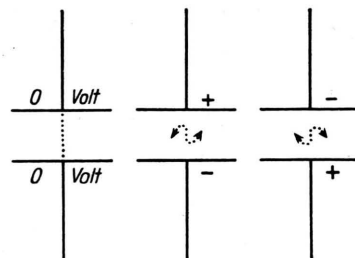


Abb. 4. Schematische Darstellung der Bewegung der Eisenoxyd-Aggregate im elektrischen Wechselfeld.

Damit die auf den Objektträgern sedimentierten Teilchen auch im magnetischen Feld des Objectives des Mikroskopes — es wurde mit dem Siemens-Elektronen-Mikroskop gearbeitet — ihre ursprüngliche Lage behalten sollten, wurde ein zweites frisches, noch feuchtes Häutchen unmittelbar nach der Exposition im Versuchsraum auf die Objektträger gebracht. Die sedimentierten Teilchen waren so in eine durchsichtige Hülle eingebettet und durch deren Festtrocknen in ihrer Lage fixiert. In Abb. 2 ist eine Aufnahme bei 30 000-facher Vergrößerung wiedergegeben.

Die im Ultramikroskop beobachteten kettenförmigen Aggregate werden dadurch bestätigt. Gleichzeitig

erhält man Aufschluß über den Dispersitätsgrad der einzelnen, ursprünglichen Teilchen. Abb. 3 stellt eine weitere Aufnahme dar, jedoch ohne das zweite Häutchen. Die Umrisse der Teilchen sowie ihre feine Struktur sind sehr schön zu erkennen. Die Gleichteiligkeit ist erstaunlich, trotz der recht rauen Herstellungsmethode. Die sechseckige Kristallform deutet auf Fe_2O_3 und FeCO_3 hin, beide Substanzen gehören zu diesem System. Da das Aerosol braun gefärbt ist, wird es hauptsächlich aus Fe_2O_3 -Teilchen bestehen¹. Auf diese Weise lassen sich auch größere Mengen eines sehr feindispersen Eisenoxys herstellen.

Die Aggregate bestehen aus gut hintereinander angeordneten Teilchen. Daß sich dabei eines oder mehrere Teilchen übereinander lagern, ist nicht beobachtet worden. Die einzelnen Teilchen haben sich demzufolge während des Schwebens nach und nach aneinander gelagert, und zwar so, daß sich hauptsächlich an das endständige Teilchen immer wieder ein weiteres Teilchen anlagerte. Verzweigungen in größeren Längen, nach rechts oder links von der „Hauptrichtung“, sind nicht beobachtet worden. Die erwähnten traubenförmigen Gebilde sind wahrscheinlich parallele Anlagerungen mehrerer bereits gebildeter Ketten-Aggregate.

Das Aerosol wurde bei diesem Alter von rund 120 Min. auch im elektrischen Wechselfeld zwischen

den in der Küvette angebrachten Elektroden untersucht.

Das Wechselfeld wurde durch einen mechanischen Kommutator, dessen Frequenz kontinuierlich zwischen 0,5 und 3 Hz variiert werden konnte, erzeugt. Die Feldstärke betrug ungefähr 440 V/cm.

Dabei zeigt sich folgende interessante, für den Beobachter an sich unerwartete Erscheinung: die leuchtenden Ketten des Aerosols bewegen sich schlangenförmig im Rhythmus der Frequenz. Die gut beobachtbare Erscheinung ist in einigen Phasen in Abb. 4 schematisch wiedergegeben.

Die Ursache dieser Bewegung ist demnach *magnetischen* Ursprungs. Elektrische Ladungen entgegengesetzten Vorzeichens, welche sich an den Enden der Kettchen befinden müßten, sind recht unwahrscheinlich, da sie sich nach einer so langen Schwebedauer sicherlich ausgeglichen haben dürften, sei es durch eine vorhandene, wenn auch geringe Leitfähigkeit der einzelnen Kriställchen selbst oder durch Ionen aus der Luft.

Die auf pyrogenem Wege erzeugten Eisenoxyd-Teilchen sind danach kleine Magnete, welche sich im Verlauf ihrer Schwebedauer zu Ketten zusammenlagern, und so einer „gerichteten“ Aggregation unterliegen!

NOTIZEN

Zur Kinetik von Isotopenaustauschreaktionen

Von Ludwig Waldmann

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforsch. 5 a, 399—400 [1950]; eingeg. am 3. Juli 1950)

Gegeben sei ein chemisch homogenes Molekülgas, z. B. Methan, welches u. a. zwei Isotope einer Atomsorte, z. B. Wasserstoff und Deuterium, enthält. Physikalisch liegt also allgemein ein polynäres Gemisch vor. Dieses Gas werde einem Temperaturgradienten ausgesetzt. Dadurch entstehen Konzentrationsunterschiede, Diffusionsströme, Störungen des Austauschgleichgewichts. Nun werde angenommen, daß sich das lokale Austauschgleichgewicht jederzeit rasch einstellt. (In dem Beispiel trifft dies freilich nicht ohne weiteres zu.) Dann kann man, wie im folgenden gezeigt wird, den aus Diffusion (einschl. Thermodiffusion) und Reaktion bestehenden, verwinkelten Vorgang in dem wirklichen, polynären Molekülgas reduzieren auf einen einfachen Diffusionsprozeß in einem gedachten, binären „Atomgas“.

Die Massen (zugleich Symbole) der beiden Isotope seien M und M' , ihre orts- und zeitabhängigen Teilchenkonzentrationen N und N' (Isotope/cm³). Die Isotope sollen nur

gebunden in Molekülen auftreten. Jedes Molekül enthalte A Atome der interessierenden Sorte. Ein Molekül ist charakterisiert durch die Anzahl i seiner Isotope M ; es enthält dann $A-i$ Isotope M' . n_i sei die orts- und zeitabhängige Molekülkonzentration (Moleküle „ i “/cm³). Zum Beispiel: CHD_3 ; $A=4$, $i=1$. Offensichtlich ist

$$N = \sum_{i=0}^A i n_i, \quad N' = \sum (A-i) n_i; \quad N + N' = A \sum n_i = A n. \quad (1)$$

Unter Benutzung der Relativkonzentrationen der Isotope und Moleküle

$$\Gamma = \frac{N}{N+N'} = \frac{N}{An}, \quad \Gamma' = \frac{N'}{An}; \quad \gamma_i = \frac{n_i}{n}$$

lauten die Relationen (1)

$$\Gamma = \frac{1}{A} \sum i \gamma_i = 1 - \Gamma'. \quad (2)$$

Die Vorgänge in dem Gasgemisch werden beschrieben durch die Gleichungen

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div } n_i \mathbf{v}_i = \dot{n}_i \quad (i = 0, \dots, A). \quad (3)$$