

Messung von Abklingzeiten der Lumineszenz mit der Phasenröhre*

Von FRIEDRICH ROHDE

Aus dem Physikalischen Institut der Justus-Liebig-Hochschule Gießen
(Z. Naturforsch. 8a, 156—161 [1953]; eingegangen am 5. Dezember 1952)

Für die Messung von Abklingzeiten wird eine neue Methode entwickelt. Die Lumineszenz wird durch Elektronen angeregt, deren Intensität hochfrequent moduliert ist. Das Lumineszenzlicht wird von einem Sekundärelektronenverstärker aufgenommen. Zwischen den Modulationen des anregenden Elektronenstromes und des Lumineszenzlichtes besteht eine Phasenverschiebung. Der Phasenunterschied der Modulation des Lumineszenzlichtes verschiedener Substanzen gegen eine Standardsubstanz wird mit einer Phasendetektoröhre gemessen und daraus der Abklingzeitunterschied berechnet. Es werden organische Verbindungen und Polystyrolfolien mit eingelagerten Farbstoffen und die Eignung der Folien als kornlose Leuchtschirme für Kathodenstrahlen untersucht. Bei einigen Verbindungen wird eine Abnahme der Abklingzeit mit der Bestrahlungsdauer festgestellt.

Für die Messung von Abklingzeiten der Lumineszenz bei Elektronenstoßanregung stehen je nach Energie der stoßenden Teilchen verschiedene Methoden zur Verfügung. Bei sehr schnellen Elektronen werden beim Auftreffen auf den Leuchtstoff Lichtblitze von solcher Helligkeit erzeugt, daß diese mit Hilfe eines Photosekundärelektronenverstärkers (PSEV) einzeln registriert werden können. Auf Grund dieser Tatsache wurden z. B. von Post und Shiren¹ und Liebson, Bishop und Elliot² Methoden zur Abklingzeitmessung entwickelt.

Für langsame Elektronen sind diese wegen der zu geringen Intensität der einzelnen Lichtblitze nicht anwendbar. Hier ist eine bereits von Gaviola³ und von Hanle und Maercks^{4, 5} für periodische Lichtanregung angegebene Methode geeignet, bei der die Phase zwischen Anregungslicht und Fluoreszenzlicht gemessen wird. Der Phasenwinkel φ zwischen der Grundfrequenz der periodischen Anregung und dem Fluoreszenzlicht ist mit der Abklingzeit τ bei einem exponentiellen Abklinggesetz, wie Duschinsky^{6, 7} gezeigt hat, durch die Beziehung

$$\varphi = \arctg 2\pi v \tau \quad (1)$$

verknüpft, wobei v die Frequenz der periodischen Anregung ist. Daraus ergibt sich die Abklingzeit zu

$$\tau = \frac{\operatorname{tg} \varphi}{2\pi v} \quad (2)$$

* Dissertation Gießen 1952.

¹ R. F. Post u. N. S. Shiren, Physic. Rev. 78, 81 [1950].

² S. H. Liebson, M. E. Bishop u. I. O. Elliot, Physic. Rev. 80, 907 [1950].

³ E. Gaviola, Ann. Physik 81, 681 [1926].

⁴ H. E. R. Becker, W. Hanle u. O. Maercks, Physik. Z. 37, 414 [1936].

oder für kleine Phasenwinkel φ näherungsweise zu

$$\tau \approx \frac{\varphi}{2\pi v}, \quad (3)$$

wo φ der Winkel im Bogenmaß ist.

Kotschak^{8, 9} hat das Fluorometer vom Typ Hanle-Maercks in geeigneter Weise für Kathodenstrahlanregung abgeändert. Er hat dabei photographisch den Phasenunterschied $\Delta\varphi$ der Lumineszenz des zu untersuchenden Leuchtstoffes gegen eine Bezugssubstanz gemessen und berechnete daraus nach Gl. (3) den Unterschied der Abklingzeiten $\Delta\tau$. Das photographische Meßverfahren erfordert eine relativ lange Bestrahlungsdauer des Leuchtstoffes. Dies ist aber unerwünscht, weil der Leuchtstoff durch Einwirkung des Elektronenbeschusses schnell verändert wird^{10, 11}.

Im folgenden wird eine *optisch-elektrische* Meßanordnung beschrieben, bei der durch eine elektrische Phasenmessung die Meßdauer und damit die Bestrahlungsdauer auf einige Sekunden abgekürzt ist. Außerdem werden durch Ausschaltung der Photoplatte die bei photographischer Registrierung auftretenden Fehler umgangen. Nach dieser Methode werden Abklingzeiten organischer Leuchtstoffe gemessen.

I. Die Versuchsanordnung

Abb. 1 zeigt das Blockschema der Versuchsanordnung. Ein quarzgesteuerter Sender, dessen Sende-

⁵ O. Maercks, Z. Physik 109, 685 [1938].

⁶ F. Duschinsky, Z. Physik 81, 7 [1933].

⁷ F. Duschinsky, Z. Physik 81, 23 [1933].

⁸ O. Kotschak, Dissertation Gießen 1951.

⁹ W. Hanle, O. Kotschak u. A. Scharmann, Z. Naturforsch. 6a, 202 [1951].

¹⁰ K. Hengst, Dissertation Gießen 1951.

¹¹ K. Hengst, Z. Naturforsch. 6a, 540 [1951].



frequenz 10,7 MHz beträgt, liefert die zur Modulation des Kathodenstrahls notwendige Hochfrequenzspannung. Diese wird über einen abstimmbaren Schwingungskreis dem Wehnelt-Zylinder des Kathodenstrahlrohrs zugeführt und steuert so den Kathodenstrahl im Takte der Hochfrequenz. Der intensitätsmodulierte Kathodenstrahl regt den Leuchtstoff zu periodischer

gitter der EQ 80 wird die Hochfrequenzspannung direkt vom Sender über einen abgestimmten Resonanzkreis zugeleitet. Abb. 2 zeigt das Schaltbild des optischen Empfängers, des Hochfrequenzverstärkers und des Phasenanzeigers einschließlich Netzteil. Das Ganze ist aus Gründen der Abschirmung als Einheit gebaut und in einem allseitig geschlossenen Metallgehäuse untergebracht. Der Anodenstrom der EQ 80 ist von dem Phasenunterschied der Wechselspannungen an den beiden Steuergittern der Röhre abhängig.

Ersetzt man jetzt den Leuchtstoff im intensitätsmodulierten Kathodenstrahl durch einen anderen, dessen Abklingzeit verschieden von der des ersten ist, dann treffen die Schwerpunkte der Emissionsintensität früher oder später auf die Photokathode des PSEV, je nachdem die Abklingzeit des zweiten Leuchtstoffes kürzer oder länger als die des ersten ist. Dadurch wird die Phasenlage der Hochfrequenzspannung am Schwingungskreis des PSEV bzw. an dem einen Steuergitter der Phasendetektorröhre geändert. Diese Phasenänderung kann als Anodenstromänderung der EQ 80 gemessen werden. Aus der Phasenänderung lässt sich der Unterschied der Abklingzeiten der beiden untersuchten Leuchtstoffe nach Gl. (3) bestimmen.

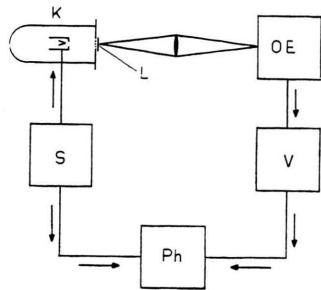


Abb. 1. Blockschema. K Kathodenstrahlrohr, L Lumineszenzschirm, OE Optischer Empfänger, V Verstärker, Ph Phasenanzeiger, S Sender.

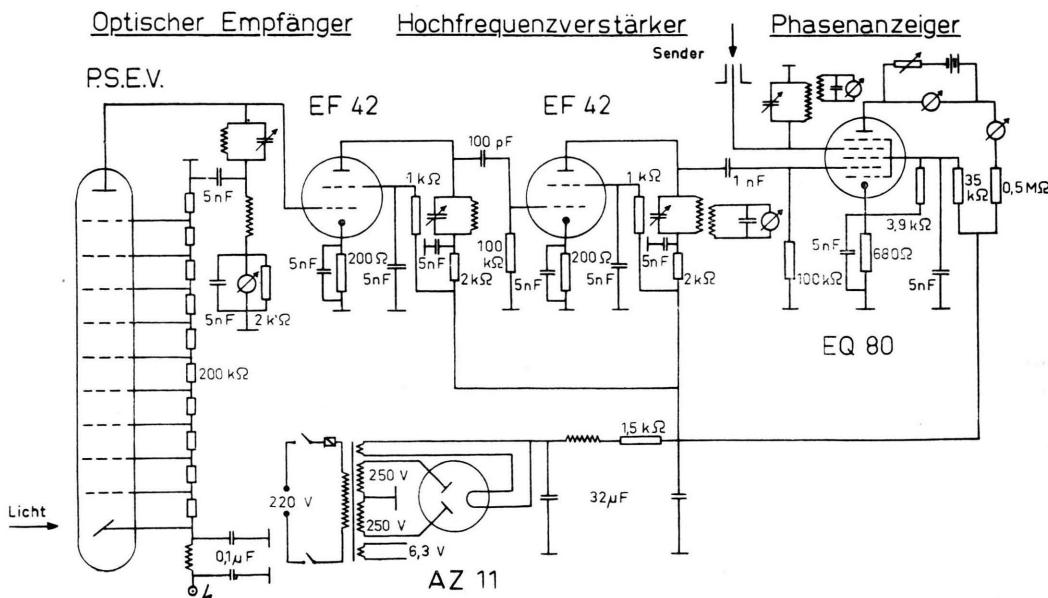


Abb. 2. Schaltbild.

Lichtaussendung an. Das modulierte Licht wird durch ein optisches System auf die Photokathode eines Sekundärelektronenvervielfachers vom Typ RCA 931 A konzentriert und dort in einen hochfrequent modulierten Photostrom umgewandelt. Dieser erzeugt am Arbeitswiderstand des PSEV, einem Hochfrequenzschwingungskreis, eine Hochfrequenzspannung. Sie wird anschließend in einem zweistufigen Resonanzverstärker verstärkt und dann dem einen Steuergitter einer Phasendetektorröhre vom Typ EQ 80 zugeführt, die das Kernstück des Phasenanzeigers ist. Dem zweiten Steuer-

Für eine Phasenmessung müssen die an den Steuergittern der EQ 80 liegenden Hochfrequenzspannungen eine Mindestgröße von etwa 8 Volt besitzen. Zur Kontrolle dieser Spannungen dienen zwei Meßinstrumente, die an die Eingangskreise der beiden Steuergitter angekoppelt sind. Beide Instrumente sind mit Hilfe eines Röhrenvoltmeters auf die effektive Wechselspannung an den zugehörigen Steuergittern geeicht. Die Phasenmessungen wurden immer bei einer Hochfrequenzspannung von 12 Volt effektiv an den Steuergittern der EQ 80 ausgeführt.

Beim Bau des Phasenanzigers muß auch darauf geachtet werden, daß die für die Phasenröhre vorgeschriebenen Gittergleichspannungen genau eingehalten werden. Eine Untersuchung der Phasenkennlinie zeigte, daß diese durch Abweichungen von den normalen Betriebsbedingungen verändert wird. Deshalb mußten die Festwiderstände des Potentiometers, von dem die Gittergleichspannungen für die EQ 80 abgegriffen werden, genügend groß dimensioniert werden, um Widerstandsänderungen durch Erwärmung zu vermeiden.

Wie aus Abb. 2 hervorgeht, liegen im Anodenstromkreis der Phasenröhre zwei Meßinstrumente. Das eine dient zur Kontrolle des Anodenstroms während der Messung, das andere wird in Kompensationsschaltung zur Messung der Anodenstromdifferenzen benutzt.

Um eine Reihe von Präparaten schnell hintereinander untersuchen zu können, werden diese über Löcher in einer runden Pertinaxscheibe angebracht, die auf einer Pertinaxachse vor dem Lenard-Fenster des Kathodenstrahlrohres drehbar angeordnet ist. Mit Hilfe dieser Anordnung können die Präparate bei eingeschalteter Hochspannung in den Kathodenstrahl gedreht werden.

Die Präparate wurden auf der dem Lenard-Fenster zugekehrten Seite durch eine Aluminiumfolie von $5\text{ }\mu$ Dicke abgedeckt, um die Photokathode des PSEV gegen das Lumineszenzlicht der durch Elektronenstoß angeregten Luftmoleküle zwischen Lenard-Fenster und Präparat abzuschirmen. Die aus einem einheitlichen Stoff bestehenden Präparate konnten direkt aus einer gesättigten Benzollösung auf die Abschirmfolie auskristallisiert werden.

II. Die Leistungsfähigkeit der Meßanordnung

Der Vorteil der oben beschriebenen Meßanordnung besteht darin, daß zu einer Messung nur wenig Zeit benötigt wird. Bei einiger Übung kann man eine Messung in etwa 10 Sekunden ausführen. Die kurze Meßdauer erlaubt es, die Abklingzeit eines Leuchtstoffes in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer zu untersuchen. Mit Hilfe des optischen Empfängers kann gleichzeitig die Lumineszenzintensität bestimmt werden, indem man den Photostrom des PSEV mißt.

Leuchtstoffe mit einem Lumineszenzlicht über $600\text{ m }\mu$ oder mit nur geringer Lumineszenzhelligkeit können der Messung nur unvollkommen oder gar nicht zugängig gemacht werden. Der Grund dafür liegt in der spektralen Empfindlichkeitsverteilung des PSEV und in der Tatsache, daß der Photostrom des PSEV mit einer Rauschkomponente behaftet ist, die mit abnehmender Signalhöhe immer spürbarer wird. Die Größe der Rauschkomponente ist gegeben durch

$$\bar{i^2} = 2e i_0 \Delta f. \quad (4)$$

Hierbei bedeuten $\bar{i^2}$ das mittlere Quadrat des Rauschstromes, e die Elementarladung, i_0 der mittlere Photostrom und Δf die Bandbreite. Die untere Grenze des durch das Lumineszenzlicht hervorgerufenen mittleren Signalstroms, der zu 100% moduliert ist und dessen Rauschkomponente gerade noch zu vernachlässigen ist, ergibt sich nach (4) zu etwa $1\text{ }\mu\text{A}$. Intensitätsschwache und rot fluoreszierende Leuchtstoffe liefern einen so geringen Signalstrom, daß der Rauschstrom nicht mehr klein gegen das Signal ist. Die an dem einen Gitter der EQ 80 liegende Steuerspannung setzt sich jetzt zusammen aus der Signalspannung, deren Phase fest ist, und der Rauschspannung, deren Phase sich fortwährend statistisch ändert. Ist aber die Rauschspannung nicht mehr vernachlässigbar klein gegen die Signalspannung, so ist der Anodenstrom der EQ 80 kein eindeutiges Maß für den Phasenunterschied der an den Steuergittern der Röhre liegenden Wechselspannungen. Die Voraussetzung für eine eindeutige Phasenmessung ist dann nicht mehr gegeben.

Die Genauigkeit der Phasenmessung hängt von der Genauigkeit ab, mit der der Verlauf der Phasenkennlinie angegeben werden kann. Nimmt man an, daß die Steigung der Phasenkennlinie in ihrem linearen Teil nicht mehr als um $\pm 5\%$ schwankt, was berechtigt ist bei Einhaltung der Betriebsspannungen auf 2%, so ergibt sich für einen gemessenen Phasenwinkel eine Unsicherheit von ebenfalls $\pm 5\%$.

Der Phasenwinkel φ in den Gln. (1) bis (3) bezieht sich auf den Phasenunterschied zwischen moduliertem Anregungslicht und Fluoreszenzlicht. Der mit der hier beschriebenen Anordnung gemessene Phasenwinkel $\Delta\varphi$ dagegen bezieht sich auf den Phasenunterschied zwischen Fluoreszenzlicht des Standardpräparates und Fluoreszenzlicht der untersuchten Substanz. Hätte das Standardpräparat eine verschwindend kleine Abklingzeit, so ließe sich nach (2) unmittelbar die Abklingzeit der untersuchten Substanz berechnen. Da aber das Standardpräparat selbst immer eine endliche Abklingzeit τ_0 mit einem zugehörigen, nicht bestimmbaren Phasenwinkel φ_0 besitzt, ist eine Berechnung der Abklingzeit mit Hilfe der nach (2) modifizierten Gl.

$$\tau = \operatorname{tg}(\varphi_0 \pm \Delta\varphi)/2\pi r \quad (5)$$

wegen der Unkenntnis von φ_0 nicht möglich.

Man kann also nur den Unterschied der Abklingzeit in erster Näherung nach (3) zu

$$\Delta\tau \approx \Delta\varphi/2\pi r \quad (6)$$

berechnen. Der in dieser Näherung auftretende Fehler ist um so größer, je größer $\Delta\varphi$ und je größer die absolute Abklingzeit der Standardsubstanz ist.

III. Ergebnisse

Mit der oben beschriebenen Meßanordnung wurde eine Anzahl organischer Leuchtstoffe auf Lumineszenz und Abklingdauer untersucht.

Als Standardsubstanz wurde chromatographisch gereinigtes Anthracen verwendet. Dieses ist spektroskopisch rein und zeigt während der Bestrahlung mit Elektronen keine Veränderung der Abklingzeit. Eine Messung der Abklingzeit bei Lichtanregung* ergab, daß der dem Elektronenbeschluß ausgesetzte Teil des Anthracenpräparates eine Abklingzeit von $0,54 \cdot 10^{-8}$ sec, der von den Elektronen nicht getroffene Teil dagegen eine Abklingzeit von $1,3 \cdot 10^{-8}$ sec zeigte. Offenbar ändert das Anthracen seine Abklingzeit gleich zu Beginn der Bestrahlung mit Elektronen sprunghaft, und diese Änderung der Abklingzeit kann wegen der Kürze ihrer Dauer von der hier beschriebenen Meßanordnung nicht erfaßt werden. Setzt man voraus, daß das mit Elektronen bestrahlte Anthracen bei Lichtanregung und Kathodenstrahlanregung die gleiche Abklingzeit $\tau_0 = 0,54 \cdot 10^{-8}$ sec besitzt, der ein Phasenwinkel von $\varphi_0 = 20^\circ$

* Nach bisher unveröffentlichten Messungen von A. Schmillen.

zugeordnet ist, so kann man nach (5) auch die absolute Abklingzeit der untersuchten Substanzen angeben.

In Tab. 1 sind die Ergebnisse der Untersuchung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und diesen nahestehenden Verbindungen eingetragen. Das unzureinigte Carbazol zeigt neben der blauen Fluoreszenz, für die hier die Abklingzeit angegeben ist, eine weißgelbe Phosphoreszenz mit einer Nachleuchtdauer von zirka 10 sec, die beim vorgereinigten Carbazol nicht auftritt.

Tab. 2 zeigt eine Anzahl Polystyrolfolien mit verschiedenen Farbstoffeinlagerungen, die mit dem Ziel hergestellt wurden, brauchbare kornlose Leuchtschirme für Elektronenstrahlen zu finden. Eine mikroskopische Untersuchung der Folien ergab, daß alle Folien mit Ausnahme derjenigen, in der 3-Amiophthalsäureimid eingelagert ist, eine kornlose Beschaffenheit besaßen. In Tab. 2 ist außerdem die Helligkeit der Lumineszenz der Folien angegeben. Sie wurde mit dem Auge geschätzt und klassifiziert. Für die beiden Folien mit der Helligkeit 4, die etwa der Helligkeit eines mit Silber aktivierten Zinksulfid-Leuchtschirmes entspricht, wurde die Lumineszenzintensität in Abhängigkeit von der Bestrahlungsdauer untersucht. Der Verlauf ist in Abb. 3 wiedergegeben. Bemerkenswert ist der Intensitätsverlauf der Pyren-Polystyrolfolie, bei der die Lumineszenzintensität innerhalb der ersten 8 Minuten ansteigt und dann langsam abfällt. Im Gegensatz

| Präparat | Fluoreszenzfarbe | Reinheitsgrad | $\Delta\varphi^0$ | $\Delta\tau (10^{-8} \text{ sec})$ | $\tau (10^{-8} \text{ sec})$ |
|------------------|------------------|-----------------------------|-------------------|------------------------------------|------------------------------|
| techn. Anthracen | grün | durch Tetracen verunreinigt | + 11 | + 0,29 | 0,88 |
| Phenanthren | blau | chemisch | + 7 | + 0,18 | 0,74 |
| Pyren | hellblau | rein, doch | + 30 | + 0,78 | 1,77 |
| Chrysen | blau | spurenweise, | + 15 | + 0,39 | 1,04 |
| Diphenyl | blau | meist durch | + 25 | + 0,65 | 1,48 |
| Fluoren | violett | Anthracen, | + 25 | + 0,65 | 1,48 |
| Acridin | blau | verunreinigt | + 3 | + 0,08 | 0,62 |
| Fluoranthen | grün | | + 36 | + 0,94 | 2,15 |
| Coronen | gelb | | + 21 | + 0,55 | 1,27 |
| Perylen | gelb | verunreinigt | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| Tolan | blau | | - 6 | - 0,16 | 0,37 |
| Carbazol | blau | | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| Carbazol | blau | chromato- | + 22 | + 0,58 | 1,33 |
| gereinigt | | graphisch | | | |

$\Delta\varphi$ = Phasendifferenz gegen Anthracen. $\Delta\tau$ = Differenz der Abklingzeit zwischen Anthracen und Substanz. τ = Absolute Abklingzeit unter Zugrundelegung der bei Lichtanregung gemessenen Abklingzeit des Anthracens.

Tab. 1. Ergebnisse der Untersuchung einiger aromatischer Kohlenwasserstoffe und diesen nahestehenden Verbindungen.

| Eingelagerter Farbstoff | Fluoreszenzfarbe | Helligkeit | $\Delta \varphi^0$ | $\Delta \tau [10^{-8} \text{ sec}]$ | $\tau [10^{-8} \text{ sec}]$ |
|--|------------------|------------|--------------------|-------------------------------------|------------------------------|
| 2·5-Diamino-terephthal-säure-dimethylester | gelbgrün | 3 | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| Dimethylnaphtheurhodin | rot | 2 | + 3 | + 0,08 | 0,62 |
| Diphenylbutadien | blau | 3 | - 4 | - 0,10 | 0,42 |
| 1·4-Dioxy-anthrachinon | orange | 3 | ± 0 | ± 0,00 | 0,54 |
| Rhodamin B | violett | 2 | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| <i>m</i> -Nitrodimethylamin | gelbgrün | 3 | + 8 | + 0,21 | 0,78 |
| Hydrochinondicarbon-säure-diäthylester | blaugrün | 4 | + 22 | + 0,58 | 1,32 |
| Acridin | blau | 1 | + 1 | + 0,02 | 0,57 |
| Diphenyl-octatetraen | grün gelb | 3 | + 7 | + 0,18 | 0,74 |
| 3-Amino phthalsäureimid | blau | 3 | + 20 | + 0,52 | 1,23 |
| <i>N</i> -Monomethylamino-pyrensulfonat | blau | 3 | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| 3-Aminopyren-5·8·10-trisulfonat | violett | 2 | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| Hydrochinondicarbon-säure | blau | 2 | + 18 | + 0,48 | 1,14 |
| Rhodamin | blau | 2 | + 11 | + 0,28 | 0,88 |
| Anthracen | blau | 3 | ± 0 | ± 0,00 | 0,54 |
| Fluoren | blau | 3 | + 14 | + 0,37 | 1,00 |
| Pyren | blau weiß | 4 | + 32 | + 0,84 | 1,88 |

Helligkeitsstufen: 1 = schwach, 2 = mäßig, 3 = kräftig, 4 = sehr hell.

Tab. 2. Polystyrolfolien mit eingelagerten Farbstoffen.

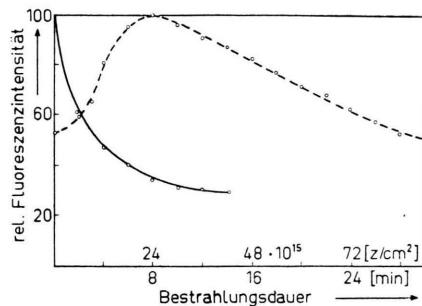


Abb. 3. Fluoreszenzintensität in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer. — Hydrochinondicarbon-säure-diäthylester in Polystyrol; - - - Pyren in Polystyrol; z Zahl der Elektronen.

zu diesem Befund nimmt bei allen anderen untersuchten Leuchtstoffen die Intensität mit der Bestrahlungsdauer ab.

In den Abb. 4a—d ist der Verlauf der Fluoreszenzintensität und der Abklingdauer von einigen Verbindungen in Abhängigkeit der Bestrahlungsdauer aufgetragen. Die Abklingzeiten sind wieder unter der für das Anthracen gemachten Voraussetzung berechnet. Alle untersuchten Leuchtstoffe zeigen eine schnelle Abnahme der Lumineszenzintensität mit wachsender Bestrahlungsdauer. Ebenso nimmt die Abklingzeit für Chrysen, Pyren und Carbazol monoton ab. Die Abnahme der Fluores-

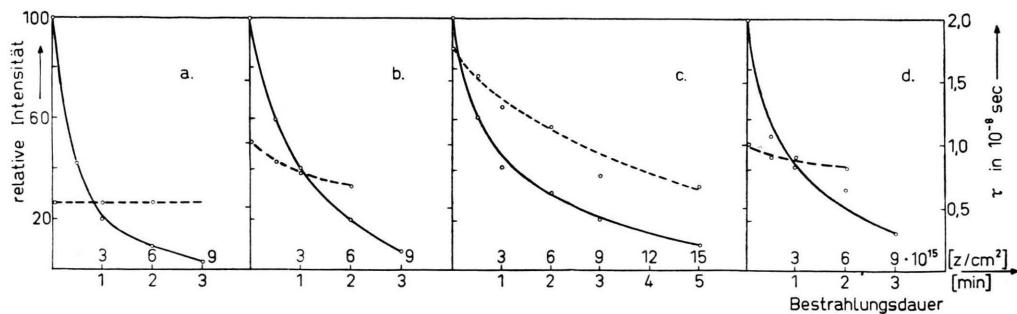


Abb. 4 a—d. Fluoreszenzintensität und Abklingdauer: a) für reines Anthracen, b) für Chrysen, c) für Pyren, d) für Carbazol. — Intensitätskurve; - - - Abklingzeitkurve; z Zahl der Elektronen; τ Abklingzeit.

zenzintensität könnte dadurch erklärt werden, daß infolge der Zerstörung des Leuchtstoffes durch Elektronenbeschuß elementarer Kohlenstoff gebildet wird, der einen Teil der Elektronen durch Absorption von der Anregung zu Lumineszenz ausschließt und einen Teil des ausgesandten Lichtes absorbiert. Tatsächlich werden alle dem Elektronenbeschuß ausgesetzten organischen Leuchtstoffe braun verfärbt, was auf fein verteilten elementaren Kohlenstoff schließen läßt. Natürlich kann dies keinen Ein-

fluß auf die gleichzeitig beobachtete, vorerst nicht deutbare Verkürzung der Abklingdauer während der Bestrahlung mit Elektronen haben.

Herrn Prof. Dr. W. Hanle und Dr. A. Schmillen danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und für ständige Förderung, Herrn Dipl. Phys. A. Scharmann für gemeinsame Diskussionen. Die Arbeit wurde durch Zuwendungen der Deutschen Forschungsgemeinschaft und der Firmen Leitz, Pfeiffer, Philips und Siemens Reiniger gefördert.

Raumbedarf und Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte in wäßriger Lösung

Von E. WICKE und M. EIGEN¹

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. **8a**, 161—167 [1953]; eingegangen am 20. Oktober 1952)

Der Konzentrationsverlauf der Aktivitätskoeffizienten starker Elektrolyte wird mit dem Zustandsverhalten realer Gase verglichen. Für die Verteilung stark hydratisierter Ionen in der Ionenwolke wird eine Beziehung abgeleitet, die den Einfluß der gegenseitigen Raumverdrängung berücksichtigt. Charakteristisch für diese Verteilungsfunktion ist die Annahme teilweiser Durchdringung der Hydrathüllen entgegengesetzt geladener Ionen. Durch Einführung dieser Verteilungsfunktion an Stelle der einfachen Boltzmann-Verteilung in die Debye-Hückelsche Theorie zweiter Näherung gelingt es, den Verlauf der Aktivitätskoeffizienten einschließlich des Minimums und des Wiederanstiegs bei höheren Konzentrationen wiederzugeben, wie an einigen Beispielen 1-1-wertiger, 1-2- und 1-3-wertiger Elektrolyte gezeigt wird. Für die in die Berechnung eingehende empirische Konstante a ergeben sich bei ihrer Deutung als „mittlerer Hydratradius“ Werte, die mit anderweitigen Erfahrungen über die Hydratation der Ionen in Einklang stehen. Auf weitere Anwendungen dieser Verteilungsfunktion wird hingewiesen.

1. Qualitative Deutung des Konzentrationsverlaufs der Aktivitätskoeffizienten

Die Eigenschaften wäßriger Lösungen starker Elektrolyte werden wesentlich bestimmt durch die zwischen den gelösten Ionen wirksamen weitreichenden Coulomb-Kräfte und durch die elektrostatische Ion-Dipol-Wechselwirkung zwischen den gelösten Ionen und den Wassermolekülen (Ionenhydratation). Im thermodynamischen Verhalten solcher Lösungen pflegt man die Konzentrationsabhängigkeit dieser Einflüsse formal dadurch zu berücksichtigen, daß man an Stelle der Ionenkonzentrationen c_i deren Aktivitäten a_i einführt:

$$c_i \cdot f_i(c_i) \equiv a_i. \quad (1)$$

Hierin bedeutet der Proportionalitätsfaktor $f_i(c_i)$ den Aktivitätskoeffizienten der Ionensorte i . Seine physikalische Bedeutung liegt darin, daß die Größe

$$\Delta \mu_i^{\text{el}} = RT \cdot \ln f_i(c_i) \quad (2)$$

den Arbeitsbetrag angibt, den die erwähnten elektrostatischen Kräfte je Mol der Ionensorte i leisten, wenn man eine Lösung des betreffenden Elektrolyten der Zusammensetzung $A_{\nu+}B_{\nu-}$ von der Konzentration c ($= c_i/v_i$) isotherm und reversibel in den ideal verdünnten Lösungszustand ($c \rightarrow 0$) überführt. Dieser Arbeitsbetrag tritt als additives Glied zum chemischen Potential der gelösten Partikeln hinzu. Der auf die Anionen und Kationen im Mittel entfallende molare Betrag dieser elektrostatischen Arbeitsleistung ist analog Gl. (2) mit dem mittleren Aktivitätskoeffizienten des betreffenden Elektrolyten verknüpft:

$$\Delta \bar{\mu}^{\text{el}} = RT \cdot \ln \bar{f}(c) = \frac{\nu^+}{\nu^+ + \nu^-} \cdot \ln f^+ + \frac{\nu^-}{\nu^+ + \nu^-} \cdot \ln f^-. \quad (3)$$

Nur bei 1-1-wertigen Elektrolyten gilt: $\bar{f} = f^+ = f^-$.

¹ Vorgetragen auf der Chemie-Dozenten-Tagung in Braunschweig am 26. 9. 1952. Vorläufige Mitteilung: Naturwiss. **39**, 545 [1952].