

Abb. 4. Schichtdickenabhängigkeit der Thermokraft von Aluminiumschichten.

men qualitativ gut mit denjenigen von JUSTI und Mitarbb. überein. (Ein direkter Vergleich läßt sich nicht durchführen, da diese Autoren die Schichtdicke aus dem elektrischen Widerstand nach der FUCHS-SONDHEIMERSchen Formel berechnet haben.) Unsere Messungen erstrecken sich bis herunter zu Schichtdicken von 50 Å, bei denen sogar ein Vorzeichenwechsel der absoluten Thermokraft beobachtet wird. Die gleiche Erscheinung wurde an Nickelschichten dünner als 40 Å beobachtet. Bei Nickel beginnt der Abfall bei 400 bis 500 Å — ein Wert, der ebenfalls in der Größenordnung der mittleren freien Weglänge der Leitungselektronen liegt. Demgegenüber zeigen Kupferschichten, für die man eine mittlere freie Weglänge der gleichen Größenordnung zu erwarten hat, keinerlei Änderung der

Thermokraft. (Die geringen beobachteten Thermokräfte stellen wilde Thermospannungen im Meßkreis dar.) Die absolute Thermokraft wird nach BORELIUS⁶ zu $E_{\text{abs, Cu}} = +1,93 \mu\text{V/grad}$ angenommen, was die in Abb. 3 gestrichelt eingezeichnete Lage des absoluten Nullpunktes der Thermokraft ergibt. Die von SAVORNIN und COUCHET an Al-Schichten beobachtete Schichtdickenunabhängigkeit der Thermokraft bis herunter zu 130 Å ließ sich ebenfalls bestätigen (Abb. 4).

Abschließend läßt sich an Hand dieses experimentellen Materials sagen, daß der reine Weglängeneffekt, dem nach einer Zusammenfassung von MAYER⁷ besondere theoretische Bedeutung zukommt, offenbar durch andere Störeffekte völlig überdeckt wird. Als solche wären zu nennen: Veränderung der Bandstruktur bei abnehmender Schichtdicke (vornehmlich bei Bi zu erwarten, worauf schon JUSTI und Mitarbb.³ hinwiesen), Änderung der Zahl der freien Leitungselektronen, innere Spannungen und Oxydation der Schichten (letzteres wird vor allem bei den dünnsten Aluminiumschichten mitspielen, da Al selbst im Hochvakuum sofort dünne Oxydschichten bildet). Es wird daher kaum möglich sein, diese Einflüsse alle zu trennen, vor allem solange noch nicht einmal eine quantitative Theorie der Thermokraft des kompakten Materials vorliegt. Möglicherweise haben Messungen der Thermokraft an Alkalischichten besseren Erfolg. Diese würden aber ein höheres Vakuum erfordern, was das anfangs skizzierte Ziel dieser Untersuchungen überschreiten würde.

⁶ G. BORELIUS, Handbuch der Metallphys., Akad. Verl.-Ges. Leipzig 1935.

⁷ H. MAYER, Physik dünner Schichten II, Wiss. Verl.-Ges. Stuttgart 1955.

Die Beweglichkeiten von NO_3 und Cl in einer geschmolzenen AgNO_3 - AgCl -Mischung

Von E. U. MONSE

Max-Planck-Institut für Chemie, Mainz

(Z. Naturforschg. **12 a**, 526—528 [1957]; eingegangen am 16. Mai 1957)

SCHWARZ hatte sich in seinen letzten Lebensjahren mit der Bestimmung von Überföhrungszahlen in geschmolzenen Salzgemischen befaßt und hatte dafür Diffusionspotentialmessungen empfohlen¹. Um diese Methode zu demonstrieren, publizierte er eine Versuchsreihe an geschmolzenen AgNO_3 - AgCl , AgNO_3 - AgBr und AgNO_3 - AgJ -Gemischen². Dabei kam er zu dem sonderbaren Ergebnis, daß in diesen Mischungen das Nitrat-Ion durchwegs beweglicher sei als das Halogenid-Ion^{2a}. Zweifel an diesem Ergebnis waren der Anlaß zu folgenden Überföhrungsmessungen:

Das zu untersuchende Salzgemisch (65,9 Mol-% AgNO_3 + 34,1 Mol-% AgCl) wurde in der Kette $\text{Ag (Anode)}/\text{AgNO}_3 + \text{AgCl}/\text{AgNO}_3/\text{LiNO}_3/\text{V}_2\text{A-Stahl} + 2 \text{NO}_2 + \text{O}_2$ (Kathode)

in einem Apparat aus Jenaer Geräte-Glas nach Abb. 1 elektrolysiert. Das Meß-Rohr hatte 5 mm Innendurchmesser und enthielt kein Diaphragma, so daß die Stromdichte bei einer Stromstärke von 150 mA 770 mA pro cm^2 betrug. Die Anode wurde als ein Ag-Zylinder von 10 mm Durchmesser ausgebildet, weil nur bei genügend niedriger Stromdichte an der Anode keine Gasentwicklung, sondern lediglich Auflösung von Silber erfolgt. An der bereits früher erprobten Kathode³ geht eine äquivalente Menge NO_3 ionisiert in Lösung. Zur Beheizung diente der früher beschriebene⁴ durchsichtige Ofen mit längsgespannten Heizbändern.

Nach Einschalten des Stromes zeigte sich alsbald, daß die Grenze zwischen AgNO_3 - und AgNO_3 + AgCl -Gemisch während der Elektrolyse schärfer wurde, wor-

¹ K. E. SCHWARZ, Z. Elektrochem. **45**, 740 [1939].

² K. E. SCHWARZ, Z. Elektrochem. **47**, 144 [1941].

^{2a} A. n. m. b. d. K. O. R. R.: S. HILL u. F. S. W. WETMORE (Can. J. Chem. **32**, 864 [1954]) glauben dies durch Überföhrungsmessungen bestätigt zu haben.

³ J. I. HOOVER u. C. E. HOLLOWAY, NRL-Report 3897 [1951]. — A. LUNDÉN, C. REUTERSWÄRD u. N. SJÖBERG, Z. Naturforschg. **10 a**, 279 [1955]. — A. LUNDÉN, E. U. MONSE u. N. SJÖBERG, Z. Naturforschg. **11 a**, 75 [1956].

⁴ A. KLEMM u. E. U. MONSE, Z. Naturforschg. **12 a**, 319 [1957].



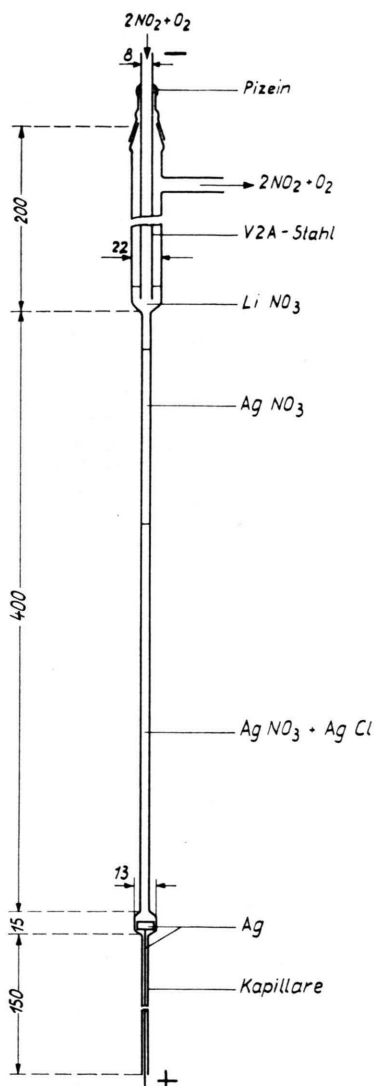


Abb. 1. Versuchsanordnung (Maße in mm).

aus zu schließen war, daß die Cl-Ionen entgegen der Behauptung von SCHWARZ schneller wandern als die NO_3 -Ionen. (Aus der Schärfe der Grenze zwischen

LiNO_3 und AgNO_3 war ebenso zu schließen, daß Li^+ schneller wandert als Ag^+ .)

Zur quantitativen Bestimmung der Beweglichkeiten im Gemisch wurde das Rohr nach ein- bis zweistündiger Elektrolyse und Erstarren der Schmelze an einer Stelle A geteilt, in deren Umgebung noch die ursprüngliche Zusammensetzung der Mischung ohne Vorhandensein eines Konzentrationsgradienten herrschte. Zwischen A und der Anode mögen sich N_1 Mole AgNO_3 und N_2 Mole AgCl befinden (Zuordnung der Indizes: 1 = NO_3 , 2 = Cl, 3 = Ag). Dann ist die Beweglichkeit⁴ von 1 gegen 2:

$$b_{12} = \frac{Q}{\kappa} \left(\frac{N_1}{c_1} - \frac{N_2}{c_2} \right).$$

c_1 und c_2 sind die Molkonzentrationen von AgNO_3 und AgCl in der ursprünglichen Mischung, κ die Leitfähigkeit der Mischung und Q die durchgegangene Elektrizitätsmenge.

Die Formel läßt sich entsprechend auf den Kathodenraum anwenden, jedoch sind dann von N_1 , der Zahl der Mole AgNO_3 zwischen Kathode und der Stelle A, noch die zu Beginn des Versuches auf die Mischung geschichtete Silbernitratmenge N_1' und Q/F , die Zahl der Mole Silber, welche an der Anode in Lösung gingen, abzuziehen (F = FARADAY-Konstante).

Die Beweglichkeiten b_{13} und b_{23} von NO_3 und Cl relativ zu Ag sind:

$$b_{13} = A/F + (1 - \alpha_1) b_{12},$$

$$b_{23} = A/F - \alpha_1 b_{12}$$

$[A = \kappa / (c_1 + c_2) = \text{Äquivalentleitfähigkeit der Mischung, } \alpha_1 = c_1 / (c_1 + c_2) = \text{Äquivalentbruch } \text{NO}_3]$.

Die von SCHWARZ¹ definierte Überföhrungszahl n steht mit der Beweglichkeit b_{23} in folgendem Zusammenhang:

$$n = \frac{F c_2 b_{23}}{\kappa}.$$

In Tab. 1 sind die Ergebnisse zweier Überföhrungsversuche und das Ergebnis von SCHWARZ zusammengestellt. Die Tabelle enthält auch eigene Leitfähigkeitsmessungen, aus denen hervorgeht, daß die Leitfähigkeit des AgNO_3 - AgCl -Gemisches größer ist als die von reinem AgNO_3 ($\kappa = 0,92 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ bei 280°C).

Die Überföhrungsmessungen zeigen, daß die NO_3 -Ionen im untersuchten AgNO_3 - AgCl -Gemisch um

	Temperatur °C	Q Coulomb	κ $\Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$	α_1	N_1	N_2	N_1'	n	b_{13}	b_{23}	b_{12}
					Millimol			$10^4 \cdot \text{cm}^2 \text{ s}^{-1} \text{ V}^{-1}$			
1. Versuch Kathodenraum	280	660	1,01	0,659	59,7	27,03	0	0,359	3,92	4,21	-0,29
2. Versuch Kathodenraum	250	750	0,88	0,659	58,1	13,73	23,10	0,367	3,40	3,71	-0,31
Anodenraum	250	750	0,88	0,659	25,10	13,25	23,10	0,364	3,42	3,68	-0,26
Nach SCHWARZ	228	—	0,8	0,660	—	—	—	0,047	4,45	0,435	+4,01

Tab. 1. Meßergebnisse.

7,4% langsamer und nicht, wie SCHWARZ behauptet hat, um den Faktor 10 schneller relativ zum Ag^+ wandern als die Cl^- -Ionen. Die Diffusionspotentialmessungen waren offenbar durch das Auftreten weiterer Potentialdifferenzen im Meßkreis gefälscht. Auch war die verwendete Theorie der Diffusionspotentiale unzureichend.

Die Arbeit wurde durch Mittel des Bundesministeriums für Atomfragen gefördert.

Herrn Dr. A. KLEMM danke ich für die Anregung und für wertvolle Ratschläge bei der Durchführung der Arbeit.

Blitzlichtphotolyse mit dem Einrohrsystem

Von H. SCHÜLER und E. KRIMMEL

Forschungsstelle für Spektroskopie
in der Max-Planck-Gesellschaft Hechingen

(Z. Naturforschg. **12 a**, 528—529 [1957]; eingegangen am 20. Mai 1957)

Bei der von NORRISH und PORTER¹ beschriebenen Photolyseanordnung wird in einem Quarzrohr mit niedrigem Edelgasdruck ein Lichtblitz durch eine Kondensatorentladung erzeugt. Dieser bewirkt in einem zweiten, parallel zum ersten liegenden Reaktionsrohr aus Quarz die Dissoziation der Untersuchungssubstanz. Das Verhalten der entstandenen Radikale wird in Absorption untersucht. Viele Substanzen erfordern aber zur Dissoziation kurzwelligeres Licht als der Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes entspricht. Dieses Problem versuchten NELSON und RAMSAY² dadurch zu lösen, daß sie das Blitzlichtrohr statt aus Quarz aus Saphir herstellten und es direkt in das Reaktionsgefäß einbauten. Damit kann der UV-Bereich des ausnutzbaren Lichtes prinzipiell bis auf 1450 Å ausgedehnt werden.

Die störende Absorption durch Zwischenwände läßt sich jedoch grundsätzlich umgehen, wenn man Blitzlichtrohr und Reaktionsgefäß zu einem einzigen Raum, „Einrohrsystem“, vereinigt (s. Abb. 1). Es handelt sich dabei nur um die Frage, wie groß der Abstand d_{12} der Achse des Reaktionskanals Q_1 von der Achse des Blitzkanals Q_2 gewählt werden muß, damit keine Elektronen der Entladung eine echte Photolyse stören. Bei den in der Abbildung angegebenen Maßen dürfte diese Forderung ausreichend erfüllt sein, da die Entladung sowohl durch ein koaxiales Magnetfeld der Spule M als auch durch den in dem Rohr herrschenden hohen Argondruck von 1 Atm. in radialer Richtung eingeschnürt wird. Wegen des hohen Rekombinations-Querschnitts der entstandenen Radikale muß nämlich in den

Reaktionsraum zusätzlich ein Inertgas, zum Beispiel Argon mit einem Druck von ungefähr 700 mm Hg gefüllt werden (PORTER und WRIGHT³). Die Entladung läßt sich nun ohne Schwierigkeiten auch bei Elektrodenabständen von $d=17$ cm und mehr und einer Elektrodenspannung von 10 kV zünden, wenn man die Elektroden E' und E'' durch einen sehr dünnen Draht verbindet. Dieser Draht explodiert nach Anlegen der Spannung und leitet dadurch die Zündung des Blitzes ein. Ohne Magnetfeld und bei Verringerung des Argondruckes dehnt sich die Entladung so stark aus, daß bei den angegebenen Maßen Elektronen aus der Entladung in den Reaktionskanal gelangen und dort durch Energieabgabe an die Muttermoleküle die echte Photolyse mehr oder weniger stören.

Bei der Untersuchung von Benzol (C_6H_6) mit einem Druck von 2 mm Hg ohne Argonzusatz und ohne koaxiales Magnetfeld läßt sich C_2 (SWAN-Banden) mit dem großen HILGER-Quarzprismenspektrograph in Absorption nachweisen; der Benzolring wird also durch die aus dem Funkenkanal in den Reaktionskanal gelangenden Elektronen zerstört. Es liegen hier offensichtlich ähnliche Bedingungen wie bei Versuchen von NELSON und RAMSAY⁴ vor. Wird jedoch ein koaxiales Magnetfeld angelegt und dem Benzol noch Argon von Atmosphärendruck zugegeben, so verschwindet die C_2 -Absorption, und es treten bis jetzt noch nicht zugeordnete Banden in Absorption auf, deren stärkste bei 4592 Å liegt und nach Rot abgeschattiert erscheint. Daraus ist wohl zu entnehmen, daß bei hohem Argondruck und bei einem koaxialen Magnetfeld Bedingungen gegeben sind, die den Voraussetzungen zur Beobachtung einer echten Photolyse sehr nahe kommen. In demselben Sinne spricht bei Versuchen mit Toluol ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$) und Benzylchlorid ($\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{Cl}$) das Ausbleiben einer C_2 -Absorption und das Auftreten der von PORTER und WRIGHT⁵ angegebenen Benzylradikalabsorption bei 3053 Å.

Bei Wasserdampf von 6 mm Hg Druck, ohne Argon und ohne Magnetfeld, werden die 0,0-, 1,0-, 2,0- und 3,0-Banden des $\text{A}^2\Sigma^+ \leftarrow \text{X}^2\Pi$ -Überganges beobachtet. Die Rotationstemperatur beträgt etwa 2000 °K. Dagegen ist mit Magnetfeld und Argon von Atmosphärendruck nur die 0,0-Schwingung dieses Überganges zu sehen; das Maximum der Rotationslinien liegt bei $K=1$ oder 2, was einer sehr niedrigen Temperatur entspricht.

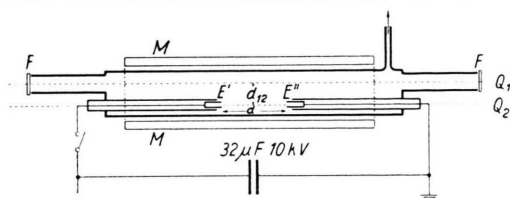


Abb. 1. E' E'' Wolfram-Hohlelektroden, F Quarzfenster, M Magnetfeldspule, Q_1 Achse des Reaktionskanals, Q_2 Achse des Entladungskanals, $d_{12}=5,5$ cm, $d=17$ cm.

¹ R. G. W. NORRISH u. G. PORTER, Nature, Lond. **164**, 658 [1949].

² L. S. NELSON u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **25**, 272 [1956].

³ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1205 [1955].

⁴ L. S. NELSON u. D. A. RAMSAY, J. Chem. Phys. **25**, 272 [1956].

⁵ G. PORTER u. F. J. WRIGHT, Trans. Faraday Soc. **51**, 1469 [1955].