

Elektrokinetik flüssiger Metalle

Von A. KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie in Mainz
(Z. Naturforsch. 13 a, 1039—1043 [1958]; eingegangen am 16. September 1958)

Flüssiges Quecksilber wird bei Elektroendosmose-Versuchen in Glasapparaturen zur Kathode überführt. Die elektrokinetische Beweglichkeit ist $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Eine Analyse des Vorganges zeigt, daß der Effekt im wesentlichen darauf beruht, daß die Leitungselektronen bei der diffusen Reflexion an der Wand ihre Driftgeschwindigkeit verlieren, und daß deshalb in Wandnähe die an den Ionen angreifende Feldkraft die Elektronenreibungskraft überwiegt.

In der Literatur ist über die Elektrokinetik metallischer Flüssigkeiten nichts zu finden mit Ausnahme einer Bemerkung QUINCKES¹, daß er sich vergeblich bemüht habe, bei Quecksilber Elektroendosmose nachzuweisen. Unser Interesse für dieses Gebiet erwuchs aus dem Bestreben, neue Erscheinungen kennenzulernen, die möglicherweise mit der Isotopenüberführung in flüssigen Metallen² im Zusammenhang stehen. Wir stellten deshalb einfache elektrokinetische Experimente an, und diese zeigten sofort eine überraschend große Elektroendosmose beim Quecksilber. Man muß daraus schließen, daß alle flüssigen Metalle elektrokinetisch aktiv sind.

Zur Erklärung der Vorgänge kann man zunächst mit Hilfe einer ONSAGERSchen Reziprozitätsbeziehung³ und eines für den Fall nichtleitender fester Wände gültigen Satzes von SMOLUCHOWSKI⁴ eine Phänomenologie der Elektrokinetik aufstellen, die es gestattet, aus den Messungen die elektrokinetische Beweglichkeit α zu entnehmen. Diese ist eine Eigenschaft der Grenzschicht, und es läßt sich diskutieren, wie α mit dem kinetischen Verhalten der Ionen und Leitungselektronen in der Nähe der Wand zusammenhängt. Es zeigt sich, daß die Elektroendosmose des Quecksilbers hauptsächlich durch die diffuse Reflexion der Leitungselektronen an der Wand bedingt ist.

1. Phänomenologie der Elektrokinetik

Man denke sich ein mit einer Flüssigkeit erfülltes Diaphragma, an dem eine Druckdifferenz Δp und eine elektrische Potentialdifferenz $\Delta\varphi$ liege. Dann fließt durch das Diaphragma im allgemeinen ein

Volumenstrom W und ein elektrischer Strom J , und die Entropieerzeugungsrate ϑ ist

$$\vartheta = - \frac{1}{T} (W \Delta p + J \Delta\varphi). \quad (1)$$

Sind die Ströme (W und J) genügend klein, dann können sie als lineare Funktionen der Kräfte (Δp und $\Delta\varphi$) dargestellt werden oder auch umgekehrt:

$$\begin{aligned} -\Delta p &= a_{11} W + a_{12} J, \\ -\Delta\varphi &= a_{21} W + a_{22} J, \end{aligned} \quad (2 \text{ a, b})$$

und es besteht, wenn das Diaphragma zylindrisch ist, nach ONSAGER die Reziprozitätsbeziehung

$$a_{12} = a_{21}. \quad (3)$$

Aus (2 a, b) und (3) folgen die Beziehungen

$$a_{11} = - \left(\frac{\Delta p}{W} \right)_{J=0}, \quad (4)$$

$$a_{12} = - \left(\frac{\Delta p}{J} \right)_{W=0} = - \left(\frac{\Delta\varphi}{W} \right)_{J=0}, \quad (5 \text{ a, b})$$

$$a_{22} = - \left(\frac{\Delta\varphi}{J} \right)_{W=0}, \quad (6)$$

$$\frac{a_{12}}{a_{11}} = - \left(\frac{W}{J} \right)_{\Delta p=0} = \left(\frac{\Delta\varphi}{\Delta p} \right)_{J=0}, \quad (\text{s. Ann. } 5) \quad (7 \text{ a, b})$$

$$\frac{a_{12}}{a_{22}} = - \left(\frac{J}{W} \right)_{\Delta\varphi=0} = \left(\frac{\Delta p}{\Delta\varphi} \right)_{W=0}, \quad (8 \text{ a, b})$$

$$\frac{a_{12}}{a_{11} a_{22}} \approx \left(\frac{J}{\Delta p} \right)_{\Delta\varphi=0}. \quad (9)$$

a_{11} ist der Strömungswiderstand, a_{12} der elektrokinetische Beiwert, a_{22} der elektrische Widerstand, $(\Delta\varphi)_{J=0}$ das Strömungspotential und $(J)_{\Delta\varphi=0}$ der Strömungsstrom.

³ L. ONSAGER, Phys. Rev. 37, 405; 38, 2265 [1931].

⁴ M. v. SMOLUCHOWSKI, Bull. Int. Acad. Polon. Cl. math. natur. 1903, 182.

⁵ Diese Beziehung ist im Fall wäßriger Sulfatlösungen von V. SAXÉN (Wied. Ann. 47, 46 [1892]) experimentell bestätigt worden.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

Der Satz von SMOLUCHOWSKI besagt nun, daß unter den Voraussetzungen:

- 1) Stationäre Strömung,
- 2) Flüssigkeit gutleitend,
- 3) Wandmaterial nichtleitend,
- 4) Grenzschicht dünn gegen Porenweite bzw. Wand-Krümmungsradien,
- 5) Schleichende Strömung,
- 6) $\Delta p = 0$,

für den Strömungsgeschwindigkeitsvektor v gilt

$$v = -\alpha \operatorname{grad} \varphi. \quad (10)$$

Zum Beweis bedenke man, daß die Feldstärke E wegen der Stationarität ($\vec{V} = -\operatorname{rot} E = 0$) ein Potential φ besitzt. Da die Flüssigkeit ein Leiter und die Wand ein Isolator ist, sind der Strom und die Feldstärke an der Wand tangential gerichtet. Das Feld an der Wand hat eine Strömung zur Folge, die an der der Flüssigkeit zugewandten Seite der Grenzschicht durch

$$v = -\alpha \operatorname{grad} \varphi$$

gegeben ist. Das ist wegen der Dünne der Grenzschicht die Randbedingung für die Strömung. Im Inneren der Flüssigkeit gilt wegen der guten Leitfähigkeit

$$\operatorname{div} \operatorname{grad} \varphi = 0,$$

und wegen der Langsamkeit der Strömung ($\eta = \text{Viskosität}$)

$$\operatorname{grad} p = \eta \operatorname{div} \operatorname{grad} v.$$

Eine der Lösungen dieser unvollständigen Randwertaufgabe heißt offenbar

$$p = \text{const}, \quad v = -\alpha \operatorname{grad} \varphi.$$

Dies ist die gesuchte Lösung, denn sie erfüllt auch die Bedingung $\Delta p = 0$.

Für die Stromdichte i gilt

$$i = -\alpha \operatorname{grad} \varphi. \quad (11)$$

Setzt man (10) und (11) in (7 a) ein, so ergibt sich

$$a_{12}/a_{11} = \alpha/\alpha. \quad (12)$$

α ist die elektrokinetische Beweglichkeit und α die spez. elektrische Leitfähigkeit. Mittels (12) und (4) bis (9) läßt sich α aus den Experimenten bestimmen.

2. Experimente und Ergebnisse

Wir haben 1 m lange Glaskapillaren von 1,5 mm Innendurchmesser U-förmig gebogen und mit Glas-Kugeln von 0,1 mm Durchmesser gefüllt. Die Kugeln

wurden durch beiderseits eingeschmolzene grobkörnige Glasfilterplatten von 6 mm Durchmesser fixiert, und diese Diaphragmarohre in Apparaturen nach Abb. 1 eingebaut. Die Apparaturen wurden unter Vakuum mit Quecksilber gefüllt. Als Stromzuführungen dienten 3 mm starke Kovardrähte.

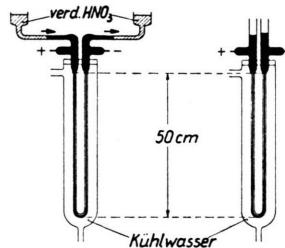


Abb. 1. Elektroendosmose-Apparaturen für Quecksilber. Typ a (links) zur Strömungsmessung, Typ b (rechts) zur Druckmessung. Diaphragma: Länge 100 cm, Durchmesser 1,5 mm, Körnung 0,1 mm.

Es zeigte sich, daß Gleichstrom (z. B. 10 A) einen Transport des Quecksilbers zur Kathode hin bewirkt. In Apparaturen vom Typ a (Abb. 1) war dies an der Verschiebung der durch verdünnte HNO_3 völlig beweglich gemachten Quecksilbermenisken zu erkennen. Wegen der großen HNO_3 -Oberflächen gegen die Luft riefen diese Verschiebungen praktisch keinen Gegendruck her vor, so daß die Verschiebungsgeschwindigkeiten (z. B. 3 mm/h) zeitlich nahezu konstant waren. In Apparaturen vom Typ b (Abb. 1) entstand ein schließlich stationärer Höhenunterschied der Quecksilbermenisken (z. B. 2 mm), der mit einem Kathetometer gemessen werden konnte.

Das Ergebnis der Versuche vom Typ a war

$$(\Delta p/J)_{\Delta p=0} = 2,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^3/\text{As}, \quad (13)$$

das der Versuche vom Typ b:

$$(\Delta p/J)_{W=0} = 2,4 \cdot 10^{-1} \text{ Torr/A}. \quad (14)$$

Außerdem wurde gemessen

$$-(\Delta p/W)_{J=0} = 9,5 \cdot 10^5 \text{ Torr s/cm}^3, \quad (15)$$

$$-(\Delta \varphi/J)_{W=0} = 2,2 \Omega. \quad (16)$$

Aus diesen Ergebnissen ist nebenbei zu schließen, daß das Strömungspotential und der Strömungsstrom äußerst klein und schwer meßbar sein werden, denn mit

$$1 \text{ cm}^3/\text{A s} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ V/Torr} \quad (17)$$

folgt aus (13) und (7)

$$(\Delta \varphi/\Delta p)_{J=0} = 3,4 \cdot 10^{-11} \text{ V/Torr}, \quad (18)$$

und aus (13), (16), (6), (7 a) und (9)

$$(J/\Delta p)_{\Delta \varphi=0} = 1,5 \cdot 10^{-11} \text{ A/Torr}. \quad (19)$$

Bei der geschätzten Temperatur des Diaphragmas (80°C) ist

$$\alpha = 9,8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}. \quad (20)$$

Aus (12) und (20) sowie (13) und (7 a) oder (14), (15), (4) und (5 a) folgt

$$\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}. \quad (21)$$

Die hier zusammengestellten Zahlen sollen zur ersten Orientierung dienen. Über genauere Messungen bei varierten Versuchsbedingungen wird später noch zu berichten sein.

3. Elektronen- und Ionendrift in der Grenzschicht

Die im folgenden angewandte Methode zur Berechnung der Elektronendrift in der Grenzschicht entnehmen wir einer Arbeit von FUCHS⁶.

Wir betrachten einen Punkt in der Flüssigkeit im Abstand z von einer ebenen Wand und machen diesen zum Ursprung der Richtungscoordinaten Θ und Φ . Θ sei der Winkel gegen die z -Achse und Φ das Azimut. Die x -Achse und die mittlere Elektronendriftgeschwindigkeit v^- legen wir in die Richtung $\Theta = \pi/2$, $\Phi = 0$. Dann ist

$$v^- = \int u_x (n - n_0) dV = \int u (n - n_0) \sin \Theta \cos \Phi dV. \quad (22)$$

u ist die Elektronengeschwindigkeit, n die Elektronendichte im Geschwindigkeitsraum, $n_0 = n$ für $v^- = 0$ und

$$dV = u^2 du \sin \Theta d\Theta d\Phi. \quad (23)$$

Die Integration in (22) ist über den Geschwindigkeitsraum zu erstrecken. Wenn Elektronen der Geschwindigkeit u_x , u_y , u_z die mittlere Driftgeschwindigkeit Δu_x besitzen, dann ist an dieser Stelle des Geschwindigkeitsraumes

$$n - n_0 \approx \frac{\partial n_0}{\partial u_x} \Delta u_x = \sin \Theta \cos \Phi \frac{\partial n_0}{\partial u} \Delta u_x. \quad (24)$$

Es wird nun diffuse Reflexion der Elektronen an der Wand und isotrope Streuung im Inneren der Flüssigkeit angenommen. Dann ist die mittlere abgelaufene Flugzeit τ der aus der Richtung Θ , Φ kommenden Elektronen

$$\begin{aligned} \tau &= \frac{\lambda_\infty}{u_F} \left\{ 1 - \exp \left(-\frac{z}{\lambda_\infty \cos \Theta} \right) \right\} \text{ für } \Theta < \pi/2, \\ \tau &= \frac{\lambda_\infty}{u_F} \text{ für } \Theta > \pi/2. \end{aligned} \quad (25)$$

λ_∞ ist die mittlere freie Weglänge der Elektronen im Inneren der Flüssigkeit und u_F die Geschwindigkeit der Elektronen an der Oberfläche der FERMII-

⁶ K. FUCHS, Proc. Cambr. Phil. Soc. 34, 100 [1938].

Verteilung. Ist e die Elektronenladung, m die Elektronenmasse und E die elektrische Feldstärke, so ist

$$\Delta u_x = \frac{e E}{m} \tau. \quad (26)$$

(23), (24), (25) und (26) in (22) eingesetzt ergibt

$$v^- = \frac{e E}{m} \frac{\lambda_\infty}{u_F} \int_0^\infty u^3 \frac{\partial n_0}{\partial u} du \int_0^{2\pi} \cos^2 \Phi d\Phi \cdot \int_0^{\pi/2} \sin^3 \Theta \left\{ 2 - \exp \left(-\frac{z}{\lambda_\infty \cos \Theta} \right) \right\} d\Theta. \quad (27)$$

Mit $v_\infty^- = v^-$ für $z = \infty$ und $\zeta = z/\lambda_\infty$ folgt aus (27)

$$1 - \frac{v^-}{v_\infty^-} = \frac{\int_0^{\pi/2} \sin^3 \Theta \exp \left(-\frac{\zeta}{\cos \Theta} \right) d\Theta}{2 \int_0^{\pi/2} \sin^3 \Theta d\Theta}. \quad (28)$$

Durch partielle Integrationen in (28) erhält man

$$1 - \frac{v^-}{v_\infty^-} = \frac{1}{8} [4 + \zeta - \zeta^2] e^{-\zeta} - (6\zeta - \zeta^3) \{-\text{Ei}(-\zeta)\}. \quad (29)$$

Bei dieser Rechnung konnten wir die Ionendrift vernachlässigen, denn in Hg ist die Elektronenbeweglichkeit ($1,5 \text{ cm}^2/\text{V s}$) viel größer als die elektrokinetische Beweglichkeit ($2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}$). Ein Mangel der Theorie ist es, daß die in der Nähe der Wand vorhandene Strukturänderung der Flüssigkeit nicht berücksichtigt ist.

Für die Driftgeschwindigkeit v der Ionen gilt die Differentialgleichung

$$\frac{d}{dz} \left(\eta \frac{dv}{dz} \right) = -\varrho E \quad (30)$$

mit den Randbedingungen $v = 0$ für $z = 0$ und $dv/dz = 0$ für $z = \infty$. η ist die Viskosität und ϱE die Volumenkraft infolge der Feldstärke E . η und ϱ sind Funktionen von z :

$$\eta = \eta_\infty / \gamma(z/z_\eta), \quad (31)$$

$$\varrho = c F \beta(z/z_\eta). \quad (32)$$

z_η und z_η sind charakteristische Längen, η_∞ ist die Viskosität im Inneren der Flüssigkeit, c die Molkonzentration der Ionen und F die FARADAYSche Konstante. Das Integral von (30) heißt mit (31) und (32) unter Berücksichtigung der Randbedin-

gungen:

$$v = \frac{c F z_\varrho^2 E}{\eta_\infty} \int_0^{z/z_\varrho} \gamma \left(\frac{z_\varrho}{z_\eta} \zeta' \right) \int_{\zeta'}^\infty \beta(\zeta'') d\zeta'' - d\zeta'. \quad (33)$$

Es ist nun das eigentliche physikalische Problem, die Funktionen β und γ nebst z_ϱ und z_η anzugeben. Die elektrokinetische Beweglichkeit ist

$$\alpha = v_{z=\infty}/E. \quad (34)$$

Für die Selbstdiffusion der Ionen in der Nähe einer Wand gibt es eine Theorie von FIXMAN⁷, in der angenommen ist, daß die Bewegungen der Ionen akustische Wellen auslösen, die an der Wand diffus reflektiert werden und Wechselwirkungen zwischen den Ionen vermitteln. Nach diesem Modell verschwinden die Selbstdiffusionskoeffizienten D_z und D_x für Diffusion senkrecht und parallel zur Wand mit kleiner werdendem Wandabstand, und zwar D_z rascher als D_x . Die Strukturänderungen in der Nähe der Wand bleiben in der Theorie unberücksichtigt. Trotzdem wollen wir die Resultate der Theorie probeweise verwenden. Da in einatomigen Flüssigkeiten die Viskosität umgekehrt proportional zum Selbstdiffusionskoeffizienten ist, und da unser Bewegungsvorgang der Diffusion in x -Richtung entspricht, setzen wir $\eta \sim 1/D_x$. Dann ist nach Ann.⁷ in (31) zu setzen:

$$\gamma(\zeta) = (96 \zeta^4 + 12 \zeta^2) / (96 \zeta^4 + 24 \zeta^2 + 1), \quad (35)$$

$$z_\eta = l_0 = \frac{9 \eta_\infty}{2 \nu} \sqrt{\frac{M}{R T}}; \quad (36)$$

v = Massendichte, M = Molekulargewicht, R = Gaskonstante, T = abs. Temperatur.

Für die Volumenkraft ϱE kommen verschiedene Ursachen in Frage. Wir wollen zunächst die folgende betrachten: Während im Inneren der raumladungsfreien Flüssigkeit die auf die Ionen einwirkende Feldkraft durch die Elektronenreibungskraft genau kompensiert wird, ist dies in der Grenzschicht nicht der Fall, weil dort die Elektronenreibungskraft um den Faktor v^-/v_∞^- vermindert ist. Es resultiert so eine Volumenkraft, für die Einwertigkeit der Ionen vorausgesetzt, zufolge (29) und (32) gilt:

$$\beta(\zeta) = \frac{1}{8} [(4 + \zeta - \zeta^2) e^{-\zeta} - (6 \zeta - \zeta^3) \{-\text{Ei}(-\zeta)\}], \quad (37)$$

$$z_\varrho = \lambda_\infty. \quad (38)$$

Wir können nun die Integrationen in (33) ausführen.

⁷ M. FIXMAN, J. Chem. Phys. **29**, 540 [1958].

ren. Mit (37) ist

$$\int_0^\zeta \beta(\zeta') d\zeta' = \frac{1}{32} [6 - (6 - 10 \zeta - \zeta^2 + \zeta^3) e^{-\zeta} - (12 \zeta^2 - \zeta^4) \{-\text{Ei}(-\zeta)\}], \quad (39)$$

$$\int_0^\zeta \int_0^{\zeta''} \beta(\zeta'') d\zeta'' d\zeta' = \frac{1}{160} [-16 + 30 \zeta + (16 - 14 \zeta + 18 \zeta^2 + \zeta^3 - \zeta^4) e^{-\zeta} - (20 \zeta^3 - \zeta^5) \{-\text{Ei}(-\zeta)\}]. \quad (40)$$

Daraus ergibt sich mit (34) speziell für

$$l_0/\lambda_\infty = 0 : \quad \alpha = 0,1 c F \lambda_\infty^2 / \eta_\infty, \quad (41 \text{ a, b})$$

$$l_0/\lambda_\infty = \infty : \quad \alpha = 0.$$

Im allgemeinen kann die zweite in (33) vorgeschriebene Integration nicht auf tabellierte Funktionen zurückgeführt werden, sondern man ist z. B. auf graphische Integration angewiesen. So ergibt sich für

$$l_0/\lambda_\infty = 1 : \quad \alpha = 0,0538 c F \lambda_\infty^2 / \eta_\infty. \quad (41 \text{ c})$$

Abb. 2 zeigt v^-/v_∞^- und v/v_∞ nach diesen Rechnungen in Abhängigkeit von z/λ_∞ .

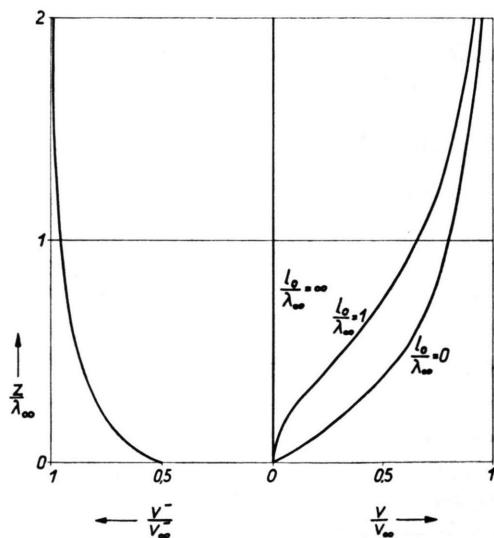


Abb. 2. Driftgeschwindigkeiten v^- und v der Elektronen und Ionen in Abhängigkeit vom Wandabstand z nach (29) und (33) nebst (35) und (37).

Wir wollen nun das theoretische Ergebnis (41) mit dem experimentellen Ergebnis (21) vergleichen. Für Hg mit $M = 200,6 \text{ g/Mol}$ ist bei $T = 353 \text{ }^\circ\text{K}$ $\eta_\infty = 0,013 \text{ erg s/cm}^3$ und $M c \nu = 13,40 \text{ g/cm}^3$. Mit $R = 8,315 \cdot 10^7 \text{ erg/Mol}$ ergibt sich daraus nach (36) :

$$l_0 = 3,62 \cdot 10^{-7} \text{ cm}.$$

Aus ANDREWS⁸ Widerstandsmessungen an dünnen Hg-Drähten bei tiefen Temperaturen hat DINGLE⁹ entnommen, daß $\lambda_\infty/\alpha = 3,6 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2$. Daraus schließen wir durch Einsetzen von α gemäß (20)

$$\lambda_\infty = 3,56 \cdot 10^{-7} \text{ cm}.$$

Es liegt also praktisch der Fall $l_0/\lambda_\infty = 1$ vor. Die angegebenen Werte von c , λ_∞ und η_∞ zusammen mit $F = 96\,500 \text{ A s/Mol}$ und $1 \text{ V A s} = 10^7 \text{ erg}$ in (41 c) eingesetzt ergeben

$$\alpha_{\text{theor}} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V s}.$$

Dagegen ist nach (21) :

$$\alpha_{\text{exp}} = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V s}.$$

Die Diskrepanz um den Faktor 10 zwischen Theorie und Experiment ist nicht erstaunlich, denn in der Theorie war angenommen worden, daß die Flüssigkeit bis zur Wand hin homogen sei, während in Wirklichkeit an der Wand eine erhöhte molekulare Ordnung vorhanden ist, was die Viskosität an der Wand zusätzlich erhöhen und die Elektronendrift modifizieren muß. Jedenfalls kann man sagen, daß die kinetische Wechselwirkung der Leitungselektronen mit den Ionen und der Wand in der Grenzschicht Kräfte hervorbringt, die vorläufig zur Erklärung der beobachteten Elektrokinetik ausreichen.

Demgegenüber fallen die Bewegungen, die durch Selbstüberführung verursacht werden, nicht ins Gewicht. Die Selbstüberführung besteht darin, daß sich unter dem Einfluß eines elektrischen Feldes E die Gesamtheit der Ionen mit der Geschwindigkeit $U^+ \alpha E/c F$ relativ zu den sogenannten unbeweglichen Ionen verschiebt. Diese unbeweglichen Ionen bilden die Käfige im Käfigmodell der Flüssigkeiten, und es ist anzunehmen, daß diese Käfige relativ zur Wand

in Ruhe bleiben, wenn andere Kräfte ausgeschaltet sind. Dann würde diese Vorstellung ein α der Größe $U^+ \alpha/c F$ geben. Nun ist die Selbstüberführungszahl U^+ für Quecksilber aus Isotopenüberführungsversuchen abgeschätzt worden¹⁰. Es ergab sich $U^+ \approx -10^{-4}$, woraus $\alpha \approx -1,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V s}$ folgt. Demnach ist die durch Selbstüberführung verursachte elektrokinetische Beweglichkeit der gesamten entgegengerichtet und dem Betrag nach 17-mal kleiner.

Schließlich wäre zu prüfen, ob zur Elektrokinetik der flüssigen Metalle das Berührungsintegral, also eine Raumladung in der Grenzschicht beiträgt. Wir haben versucht, das Berührungsintegral durch Variation des Wandmaterials zu ändern. Die Glas-Kugeln wurden z. B. mit dünnen Schichten von Pt oder Fe überzogen, etc. Diese Versuche sind nicht abgeschlossen, aber bisher zeigte sich kein auffallender Einfluß des Wandmaterials auf die Elektrokinetik.

Die Frage, ob die Elektrokinetik erheblich zur Isotopenüberführung beiträgt, muß wohl verneint werden; denn in geschlossenen Kapillaren entsteht zwar ein Gegenstrom, wobei die Flüssigkeit in den wandnahen Bereichen zur Kathode und im übrigen zur Anode fließt, aber das Verhältnis zwischen den Substanzmengen, die sich in der Grenzschicht und im Inneren der Flüssigkeit befinden, ist mit ca. 10^{-4} zu klein, als daß eine eventuell vorhandene Anreicherung eines Isotops in der Grenzschicht zu einem wesentlichen Isotransport führen könnte.

Einige der Experimente wurden von Herrn Dipl.-Phys. W. FISCHER und Herrn Dipl.-Phys. H. KNOF ausgeführt, wofür ich beiden Herren danken möchte.

⁸ E. R. ANDREW, Proc. Phys. Soc., Lond. **62**, 77 [1949].

⁹ R. B. DINGLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **201**, 545 [1950].

¹⁰ A. KLEMM, Z. Naturforsch. **9a**, 1031 [1954].