



Abb. 1.

der Gitteranteil der Thermokraft

$$Q_{i,g} \propto \frac{u_0^2 \tau_{ph}^{(1)}}{\mu_e T} \quad (7)$$

Die Proportionalitätskonstante hat die Größenordnung eins. Im  $\lim H=0$  ist nach dem oben Gesagten die mitt-

lere Relaxationszeit größer als in starken Feldern. Daraus resultiert eine negative Thermokraftänderung  $\Delta Q_{i,g}$ .

Die an p-Ge bei tiefen Temperaturen von ERDMANN<sup>5</sup> gemessene positive Thermokraftänderung ist nur durch die Bandstruktur zu erklären. Für die Transporterscheinungen in starken magnetischen Feldern sind ausschließlich die schweren Lochelektronen maßgebend. Daher gehen in den Sättigungswert der Thermokraft im  $\lim H=\infty$  nur die Parameter der schweren Lochelektronen ein. Die von diesen Parametern unabhängigen Faktoren bleiben ungeändert. Im Gegensatz dazu ändern sich die entsprechenden Faktoren im  $\lim H=0$ , weil in schwachen und mittleren Feldern auch leichte Lochelektronen am Transportprozeß beteiligt sind. Eine exakte Berechnung der magnetischen Thermokraftänderung von p-Ge für schwache magnetische Felder ist nur auf der Grundlage einer allgemeinen Formulierung des Transportproblems unter Berücksichtigung der speziellen Bandstruktur und der sich daraus ergebenden Konsequenzen für Stoßprozesse Lochelektronen – Phononen – dazu gehört die Streuung von leichten Lochelektronen in die Zustände schwerer Lochelektronen – möglich.

Für die Möglichkeit zur Durchführung dieser Arbeit in der O s r a m - Studiengesellschaft Augsburg danke ich Herrn Prof. KRAUTZ.

<sup>5</sup> J. ERDMANN, Z. Naturforschg. **13 a**, 650 [1958].

## Die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen der Alkalimetalle K, Rb und Cs

Von R. NOSSEK

Physikalisches Institut der Bergakademie Clausthal,  
Clausthal-Zellerfeld

(Z. Naturforschg. **14 a**, 840–841 [1959]; eingegangen am 29. Juli 1959)

Aus Widerstandsmessungen an dünnen Metallschichten, die unter sorgfältig kontrollierten Bedingungen durchgeführt werden, kann man Aufschlüsse zur Frage nach der effektiven Masse der Leitungselektronen erhalten. Dies soll im folgenden für die Alkalimetalle K, Rb und Cs gezeigt werden.

Diese wurden auf eine ebene, feuerpolierte, mit zweckentsprechenden Pt-Aufdampfelektroden versehene Glasoberfläche bei einem Druck von  $p \leq 5 \cdot 10^{-9}$  Torr als Schichten aufgedampft, deren elektrischer Widerstand in Abhängigkeit von der Schichtdicke bei 90 °K gemessen wurde.

Nach der Weglängentheorie läßt sich im Bereich dickerer Schichten ( $d \geq l$ ) der spezifische Widerstand durch<sup>1</sup>:

$$\varrho d = \varrho_{\infty} (d + \frac{3}{8} l)$$

darstellen ( $\varrho$  und  $\varrho_{\infty}$  = spez. Widerstand der Schicht bzw. des massiven Metalles gleichen Ordnungsgrades;  $d$  = Schichtdicke,  $l$  = mittlere freie Weglänge). Entsprechend dieser Beziehung wurde das Produkt der Meß-

größen  $\varrho d$  als Funktion von  $d$  aufgetragen und aus der Neigung der erhaltenen Geraden  $\varrho_{\infty}$  und aus ihrem Schnitt mit der Abszisse  $l$  bestimmt.

Der einfachen, im Temperaturbereich oberhalb der charakteristischen Temperatur gültigen Leitfähigkeitsformel<sup>2</sup> entnimmt man:

$$\varrho_{\infty} l = \frac{\sqrt{2} m^* \zeta}{\varepsilon^2 N}$$

( $m^*$ ,  $\varepsilon$  = effektive Masse bzw. Ladung des Elektrons,  $N$  = Elektronenkonzentration,  $\zeta$  = FERMIsche Grenzenergie). Das Produkt  $\varrho_{\infty} l$  läßt sich einerseits aus dieser Beziehung theoretisch berechnen, wenn man für  $m^*$  die Masse  $m$  des freien Elektrons und für  $N$  die Zahl  $N_a$  der Atome pro  $\text{cm}^3$  einsetzt, andererseits erhält man es aus den experimentell bestimmten Werten. Für den Quotienten ergibt sich demnach:

$$\frac{(\varrho_{\infty} l)_{\text{th.}}}{(\varrho_{\infty} l)_{\text{exp.}}} = \frac{N}{N_a} \sqrt{\frac{m}{m^*}} = A.$$

	K	Rb	Cs	
$l_{90^\circ\text{K}}$	1,22	0,67	0,40	$\cdot 10^{-5} \text{ cm}$
$(\varrho_{\infty} \cdot l)_{\text{exp.}}$	2,6	2,8	6,8	$\cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2$
$(\varrho_{\infty} \cdot l)_{\text{th.}}$	2,25	2,6	2,4	$\cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2$
$A$	<b>0,86</b>	<b>0,93</b>	<b>0,35</b>	

Tab. 1.

<sup>1</sup> E. H. SONDEIMER, Adv. Phys. **1**, 1 [1952].

<sup>2</sup> A. H. WILSON, The Theorie of Metals, Univ. Press, Cambridge 1953.



In Tab. I sind die experimentell bestimmten und die theoretisch berechneten Werte für K, Rb und Cs aufgeführt.

Man bemerkt, daß bei Berücksichtigung der hier erreichten Meßgenauigkeit von 15% das rProdukt der Quotienten  $(N/N_a) \cdot (\sqrt{m/m^*}) = A$  für K und Rb als gleich 1 angesehen werden kann, was soviel bedeutet, daß bei diesen beiden Metallen die Leitungselektronen als frei

anzusehen sind, in Übereinstimmung mit anderen Meßergebnissen<sup>3</sup>. Auffallend ist jedoch die starke Abweichung bei Cs, was zum Schluß zwingt, daß bei diesem Metall die Leitungselektronen schon stark vom Verhalten eines freien Elektronengases abweichen.

<sup>3</sup> E. KRAUTZ, Z. Naturforschg. **5a**, 13 [1950].

## Anomalous Proton Conductance and the Mechanism of Dipole Rotation in Water and Ice

By B. E. CONWAY

Department of Chemistry, University of Ottawa  
Ottawa, Canada

(Z. Naturforschg. **14a**, 841–842 [1959]; eingegangen am 29. Juni 1959)

In recent publications<sup>1</sup> EIGEN and DE MAEYER have examined the experimental data on anomalous proton mobility in relation to the various theories of proton conductance. Whilst we are in general agreement with the conclusions of these authors concerning the mechanism of proton conductance in aqueous solutions, several points have been raised<sup>1</sup> which require clarification, as below.

### 1. The rate-determining step and rotation of $H_2O$ molecules

By estimating the relative rates of  $H_2O$  dipole rotation between successive proton transfer events and of proton tunneling, we have sought to deduce the rate-determining step in proton mobility in aqueous acid solutions<sup>2</sup>. In this calculation, the dipole reorientation rate used was estimated from that found for relaxation in ice ( $c \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1}$ ). The choice of this figure has been questioned<sup>1</sup> and it has been suggested that a more appropriate rate might be that (viz.  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$ ) for relaxation in liquid water. However, in order to evaluate the rate-determining step in proton mobility, we require to know for a given proton flux, the probability that a given water molecule in a chain of hydrogen-bonded water molecules in water will be thermally reoriented into a configuration favourable for rapid proton transfer by tunneling, *between* the moment of passage of one proton along this chain and that of the next in the same direction. In ice, the heat of activation for dipole rotation is about<sup>3</sup> 13.3 kcal mole<sup>-1</sup>, yet for water it is only about<sup>4</sup> 3.9 kcal mole<sup>-1</sup> at 0°C. This difference is un-

likely to be due to any appreciable dissociation of hydrogen bonds in water compared with that in ice since the heat of fusion of ice is only about one tenth the heat of sublimation of ice and even at the boiling point, the proportion of hydrogen bonds broken can only be small. Owing to the much higher proton concentration in water than in ice<sup>5</sup> it is more reasonable to interpret the dielectric relaxation behaviour in pure ice as being governed by "libration"—"free rotation" transitions in the absence of proton fields, whilst in the case of water, as being determined mainly by rotations of water molecules induced by the fields of  $H_3O^+$  ions which have arrived as neighbours to these water molecules by successive proton transfer events. Field-induced rotations would tend to be more numerous in water than in ice on account of the higher proton concentration in water and aqueous acid solutions than in ice. The heat of activation for relaxation in water and acid solutions can then be lower because the strong fields of the migrating protons assist the rotation of water dipoles by the mechanism discussed previously<sup>2</sup>. The relaxation rate of  $10^{11} \text{ sec}^{-1}$  in water is therefore rather to be associated with these rotations induced by the fields of hydroxonium ions than with thermally induced rotations probably at non-ionic defect sites<sup>6</sup> which appear to occur in ice. It is, however, the rate of the thermally induced rotations, *i.e.*, those which occur *between* proton transfer events which is required for the purpose of evaluation of the *rate-determining step* in proton mobility in aqueous acid solutions. Although we have used the relaxation frequency for rotation of dipoles in ice, this does not imply that we regard the overall relaxation rate in water as the same as that in ice; experimentally, these rates differ in fact by a factor of about  $10^5$ .

The self-consistency of the proposed change of mechanism has been checked<sup>4</sup> by calculating the relative probabilities of relaxation by the field-induced mechanism, (I), and thermal reorientation mechanism, (II). Processes I and II can be shown<sup>4</sup> to have comparable rates at proton concentrations of the order of magnitude of  $10^{-5} \text{ g ion l}^{-1}$ , *i.e.*, similar to that for which the change of mechanism for proton mobility is indicated<sup>2, 7</sup>.

<sup>1</sup> M. EIGEN and L. DE MAEYER, Proc. Roy. Soc., Lond. A **274**, 505 [1958]; The Structure of Electrolyte Solutions, p. 64, Wiley, New York 1959.

<sup>2</sup> B. E. CONWAY, J. O'M. BOCKRIS and H. LINTON, J. Chem. Phys. **24**, 835 [1956].

<sup>3</sup> C. P. SMYTH, Dielectric Behaviour and Structure, McGraw Hill, New York 1955.

<sup>4</sup> B. E. CONWAY, Can. J. Chem. **37**, 613 [1959].

<sup>5</sup> L. DE MAEYER and M. EIGEN, Z. Elektrochem. **60**, 1037 [1956].

<sup>6</sup> H. GRÄNICH, C. JACCARD, P. SCHERRER and A. STEINMANN, Discussions of the Faraday Soc. **23**, 50 [1957].

<sup>7</sup> B. E. CONWAY and J. O'M. BOCKRIS, J. Chem. Phys. **28**, 354 [1958].