

$$\begin{aligned}
 (1 - \Omega_{12}) f(1, 2) &= (1 - \Omega_{12}) \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{k=i+1}^{\infty} b_{ik} [\varphi_i(1) \varphi_k(2) - \varphi_i(2) \varphi_k(1)] \\
 &= \sum_{i=N+1}^{\infty} \sum_{k=i+1}^{\infty} b_{ik} [\varphi_i(1) \varphi_k(2) - \varphi_i(2) \varphi_k(1)],
 \end{aligned}$$

d. h. $(1 - \Omega_{12})$ entfernt die Rumpfelektroneneigenfunktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ aus der Entwicklung des $f(1, 2)$.

Die Behandlung des Problems bei FOCK, WESSELOW und PETRASHEN unterscheidet sich von unserer Herleitung dadurch, daß dort im Energieausdruck (10) die Funktionen $\varphi_1, \varphi_2, \dots, \varphi_N$ mit der Funktion Φ gleichzeitig variiert werden. Dann ergeben sich für die φ_i kompliziertere Gleichungen als im

HARTREE-FOCKschen Verfahren, und für das $\Phi(1, 2)$ ergibt sich eine Gleichung, in der neben dem Operator

$$\left[H_1 + H_2 + (1 - \Omega_{12}) \frac{1}{r_{12}} \right]$$

noch weitere Operatoren auftreten, in bezug deren auf die Arbeit von FOCK, WESSELOW und PETRASHEN hingewiesen sei.

Die Temperaturabhängigkeit der Elektroendosmose von Quecksilber

VON HANS KNOF und ALFRED KLEMM

Aus dem Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz

(Z. Naturforschg. 14 a, 1020—1023 [1959]; eingegangen am 30. September 1959)

Die elektrokinetische Beweglichkeit α des Quecksilbers beträgt bei -20°C $1,7 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, durchläuft bei 165°C mit $4,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ein Maximum und fällt dann wieder auf $3,0 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 278°C ab. Der Verlauf stimmt mit einer Theorie überein, nach der α im wesentlichen proportional zu $\lambda_\infty^2/\eta_\infty$ ist (λ_∞ = mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen, η_∞ = Viskosität). Die theoretischen α -Werte sind aber um den Faktor 10 zu groß. α erweist sich als unabhängig vom Wandmaterial (Glas, Eisen, Platin, Germanium).

An der Grenze zwischen Quecksilber und einer festen Wand treten in einem tangential gerichteten äußeren elektrischen Feld Kräfte auf, die das Quecksilber zur Kathode transportieren¹. Als elektrokinetische Beweglichkeit α bezeichnet man die Geschwindigkeit des Quecksilbers relativ zur Wand, dividiert durch die Feldstärke. Vorläufige Messungen ergaben $\alpha = 2,5 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ bei 80°C . In der vorliegenden Arbeit wird über weitere und genauere Messungen von α berichtet, insbesondere über seine Abhängigkeit vom Wandmaterial und von der Temperatur.

Apparatur

Für die Messungen diente eine Apparatur nach Abb. 1. Sie enthält eine 100 cm lange U-förmig gebogene Kapillare aus Jenaer Geräteglas von 1,5 mm in-

nerem und 6 mm äußerem Durchmesser, die mit einem Diaphragmapulver von etwa 0,1 mm Korn-Durchmesser gefüllt ist. Das Pulver wird beiderseits durch eingeschmolzene grobkörnige Glasfilterplatten (6 mm Durchmesser) festgehalten. Das Diaphragma bestand für verschiedene Versuche aus Weichglaskugeln (Durchmesser 0,10 bis 0,12 mm), die auch allseitig mit Eisen im Vakuum schwachdurchsichtig bedampft oder durch Kathodenzerstäubung mit Platin lichtdurchlässig überzogen waren. Auch Germaniumpulver (p- und n-leitend gemischt) gleicher Größe und Splitter aus Jenaer Geräteglas (Durchmesser 0,12 bis 0,15 mm; in der Kapillare gesintert) wurden verwendet.

Oberhalb der Kapillare befanden sich weite Rohre, deren Durchmesser mit 12 mm so groß gewählt waren, daß die Kapillarkräfte keinen wesentlichen Einfluß auf die Messungen hatten. Die Oberfläche der beiden Kovarelektroden unterhalb der weiten Meniskenrohre wurden jeweils durch ein elektrochemisches Verfahren sorgfältig von Oxydschichten befreit.

Zum Füllen wurde die Apparatur auf 10^{-6} Torr ausgepumpt, die Kapillare mehrere Stunden lang bei 400°C ausgeheizt, das Quecksilber im Vakuum auf eine der Fritten gekippt und mit einseitigem Atmosphärendruck in die Kapillare gepreßt. Argon oder Stickstoff als Schutzgas über den Menisken verhütete eine Verunreinigung der spiegelnden Quecksilberkuppe.

¹ A. KLEMM, Z. Naturforschg. 13 a, 1039 [1958]. In dieser Arbeit sind folgende Berichtigungen vorzunehmen:

S. 1040, Gl. (12): $a_{12}/a_{11} = -\alpha/z$;

S. 1041, Gl. (24): $n_0 - n$ statt $n - n_0$;

Gl. (27): $-v^-$ statt v^- ;

S. 1042, Gl. (33): $d\zeta'' d\zeta''$ statt $d\zeta''' - d\zeta''$.



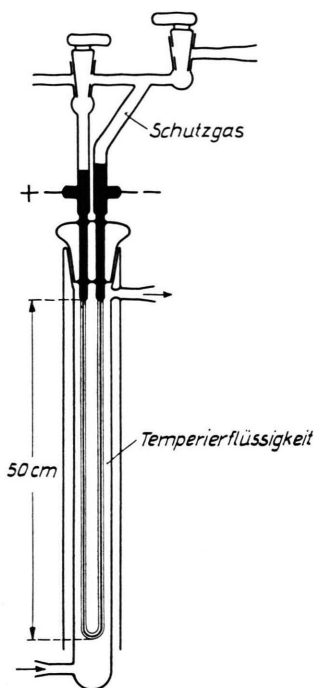


Abb. 1. Überführungsapparatur für Quecksilber. Füll- und Kapillarteil aus Jenaer Geräteglas, Kühlgefäß aus Duranglas. Die Schiffe sind mit Siliconfett gedichtet.

An die beiden Kovarelektroden (Durchmesser 3 mm) wurde Gleichspannung von 10 bis 20 V (aus einem spannungsstabilisierten Gleichrichter) gelegt. Es floß dann ein Strom von 4 bis 9 A, der die Kapillare so stark aufheizte, daß sie gekühlt werden mußte. Der mit einem Schutzmantel versehene Kühlmantel diente gleichzeitig zum Temperieren der Kapillare. Ein Thermostat wälzte die Temperierflüssigkeit in Pfeilrichtung der Abb. 1 um. Für tiefe Temperaturen (-30 bis 20°C) erwies sich Alkohol, für hohe (100 bis 250°C) stabilisiertes Siliconöl und im Zwischenbereich Wasser als zweckmäßig.

Die Temperatur wurde aus dem elektrischen Widerstand der Kapillare errechnet. Dafür wurde der Widerstand mittels Strom- und Spannungsmessung einmal direkt beim Schließen des Stromkreises, zum anderen nach Einstellen der Betriebstemperatur gemessen. Aus der bekannten Temperatur der Temperierflüssigkeit und der Widerstandsänderung ergab sich die um z. B. 36°C über der Badtemperatur liegende Betriebstemperatur. Der Widerstand der Kapillare betrug nur etwa $2\ \Omega$, weshalb Kontaktwiderstände zu vermeiden waren. Bei den meisten Messungen ließ sich so die Temperatur in der stromführenden Kapillare auf 1° bis 5°C genau angeben.

Wegen der Jouleschen Wärmeentwicklung (q erreichte bis zu $1,5\ \text{Watt/cm}$) bestand zwischen Achse und Wand des Diaphragmas eine Temperaturdifferenz $\Delta\vartheta = q/4\pi\lambda'$. Die effektive Wärmeleitfähigkeit λ' des Gemisches aus Quecksilber und Gas mag etwa halb so groß gewesen sein als die des Quecksilbers ($\lambda \approx 0,13\ \text{W cm}^{-1}\text{ grad}^{-1}$). Demnach betrug $\Delta\vartheta$ höchstens 2°C .

Meßmethode

Beim Elektroendosmose-Experiment besteht zwischen der am Diaphragma liegenden Druckdifferenz Δp , dem Volumenstrom W und dem elektrischen Strom I die Beziehung

$$-\Delta p = a_{11}W + a_{12}I, \quad (1)$$

wobei a_{11} , a_{12} , die spez. elektrische Leitfähigkeit κ und die elektrokinetische Beweglichkeit α , durch die Beziehung

$$-a_{12}/a_{11} = \alpha/\kappa \quad (2)$$

miteinander verknüpft sind, falls das Diaphragma ein Isolator ist und seine Poren genügend weit sind. Bei einem flüssigen Metall ist letztere Bedingung erfüllt, wenn eine charakteristische Länge des Diaphragmas, etwa der Porenradius, groß gegen die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen ist. Dies war bei unseren Versuchen der Fall.

Wenn man die Druckdifferenz Δp durch die Höhendifferenz h der Hg-Menisken (Radius r) und den Volumenstrom W durch deren zeitliche Änderung dh/dt mißt, dann folgt aus (1) und (2)

$$\frac{dh}{dt} + \frac{2}{\pi r^2} \left(\frac{h}{a_{11}} - \frac{\alpha I}{\kappa} \right) = 0. \quad (3)$$

Unter der Anfangsbedingung $h=0$ für $t=0$ heißt das Integral von (3)

$$h = \frac{\alpha a_{11} I}{\kappa} \left\{ 1 - \exp\left(\frac{-2t}{\pi r^2 a_{11}}\right) \right\}. \quad (4)$$

Im Fall $t \ll \pi r^2 a_{11}/2$ ist

$$h \approx \frac{2\alpha I t}{\pi r^2 \kappa} \left(1 - \frac{t}{\pi r^2 a_{11}} \right). \quad (5)$$

α kann durch eine Enddruckmessung oder eine Anfangsströmungsmessung bestimmt werden.

Für die Enddruckmessung wartet man den stationären Zustand ab, der sich nach etwa einem Tag mit $h=1$ bis $3\ \text{mm}$ einstellt, und mißt h mit dem Kathetometer auf einige $10^{-2}\ \text{mm}$ genau. Nach (4) ist dann

$$h = \alpha a_{11} I / \kappa. \quad (6)$$

Diese Methode hat den Vorteil, daß zur Messung von h beliebig viel Zeit zur Verfügung steht, während der man z. B. an der Apparatur klopfen kann. Man muß dann allerdings auch den Strömungswiderstand

$$a_{11} = -(\Delta p/W)_{I=0} = -(2/\pi r^2) dt/d \ln h \quad (7)$$

bestimmen. Das kann durch logarithmische Auftragung von h -Messungen ohne Strom, die sich über mehrere Stunden verteilen, auf einige Prozent genau

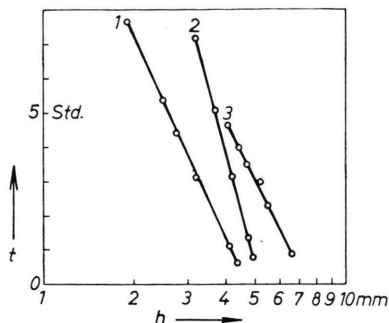


Abb. 2. Zeitlicher Ausgleich des Meniskenstandes ohne Strom. 1 und 3: nackte Glaskugeln. 2: besonders dicht gepackte, mit Platin überzogene Glaskugeln. Die entsprechenden Strömungswiderstände sind in Tab. 1 aufgeführt.

geschehen (s. Abb. 2). Der Strömungswiderstand und der Elektroendosmose-Enddruck müssen bei derselben Temperatur gemessen werden.

Bei der Anfangsströmungsmessung mißt man das Anwachsen von h , ausgehend von $h = 0$. Nach (5) ist am Anfang

$$h/t \approx \alpha 2 I / \pi r^2 \quad (8)$$

Der Fehler, den man durch Vernachlässigung des Gliedes $t/\pi r^2 a_{11}$ in (5) macht, beträgt für z. B. $t = 90$ min, $r = 0,6$ cm und $a_{11} = 10^6$ mm Hg s/cm³ nur 5%. Die Anfangsströmungsmessung benötigt verhältnismäßig wenig Zeit. Das ist bei tiefen Temperaturen, wo Trockeneis in großen Mengen verbraucht wird, und bei hohen Temperaturen, wo chemische Veränderungen der Temperierflüssigkeit etc. unangenehm wären, von Vorteil. Auch entfällt die Messung des Strömungswiderstandes.

Ergebnisse

Tab. 1 enthält eine Auswahl der Meßergebnisse. Die mit Platin und mit Eisen überzogenen Glaskugeln verhalten sich hinsichtlich der Elektrokinetik völlig wie die blanken Glaskugeln. Besondere Messungen wurden mit Germaniumpulver durchgeführt, dessen Oberfläche verschieden vorbehandelt war (in trockenem und in feuchtem Sauerstoffstrom). Die

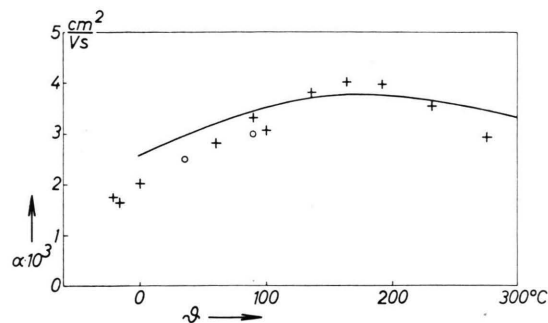


Abb. 3. Temperaturabhängigkeit der elektrokinetischen Beweglichkeit α . Ausgezogene Kurve: $\alpha_{\text{theor.}}/10$. Kreise: α -Werte aus Enddruckmessungen an Germaniumdiaphragma. Kreuze: α -Werte aus Anfangsströmungsmessungen an Glasdiaphragma.

Meßwerte bei 36 °C sind die genauesten der gesamten Versuchsserie, und sie stimmen besser als um 0,5% miteinander überein. Es zeigt sich, daß die verschiedenen Oberflächen des Diaphragmas keinen meßbaren Einfluß auf die elektrokinetische Beweglichkeit haben.

Die gemessenen α -Werte sind in Abb. 3 als Funktion der Temperatur eingetragen. Es ergibt sich ein Maximum der elektrokinetischen Beweglichkeit bei 165 °C mit $\alpha = (4,0 \pm 0,2) \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs.

Diskussion

Der elektrokinetische Transport des Quecksilbers kommt dadurch zustande, daß die Leitungselektronen bei ihrer diffusen Reflexion an der Wand ihre Driftgeschwindigkeit verlieren, und daß deshalb in Wandnähe die an den Ionen angreifende äußere elektrische Kraft die Elektronenreibungskraft überwiegt. Diese Vorstellung führt unter Hinzuziehung einer auf Überlegungen von FIXMAN² fußenden Annahme über die Viskosität in der Nähe der Wand zu folgendem Ausdruck für die elektrokinetische Beweglichkeit:

$$\alpha = a c F \lambda_{\infty}^2 / \eta_{\infty}, \quad (9)$$

F = FARADAYSche Konstante.

h mm	I A	$a_{11} \cdot 10^6$ mm Hg s/cm ³	θ °C	Wandmaterial	$\alpha \cdot 10^3$ cm ² /Vs
2,52	7	$\approx 1,23$	≈ 80	Eisen	$2,86 \pm 0,3$
1,35	4	$\approx 1,23$	≈ 60	Eisen	$2,74 \pm 0,3$
1,48	7	0,96	≈ 80	Platin	$2,35 \pm 0,7$
2,30	9	0,9	≈ 80	Glas	$2,8 \pm 0,6$
1,135	8	0,85	36	Germanium	$2,505 \pm 0,03$
1,005	8,03	0,515	36	Germanium	$2,495 \pm 0,03$
1,08	7,96	0,441	90	Germanium	$3,0 \pm 0,15$

Tab. 1. Messungen für verschiedene Diaphragmaoberflächen.

² M. FIXMAN, J. Chem. Phys. **29**, 540 [1958].

Im interessierenden Temperaturbereich sind die Molkonzentration³ c , die Viskosität⁴ η_∞ und die spez. elektr. Leitfähigkeit⁵ κ bekannt. Die mittlere freie Weglänge der Leitungselektronen läßt sich mittels der empirischen Beziehung⁶ $\lambda_\infty = \kappa \cdot 3,6 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2$ bestimmen, und der temperaturabhängige Faktor a kann ebenfalls aus den genannten Größen ermittelt werden⁷. So gelangt man zu einem theoretischen Temperaturverlauf von α . Er ist zusammen mit dem experimentellen Verlauf in Abb. 3 dargestellt. Wie ersichtlich liegen die Maxima der theoretischen Kurve und der empirischen Punktfolge bei der gleichen Temperatur (165 °C). Da a und c nicht sehr temperaturabhängig sind, wird der theoretische Temperaturverlauf hauptsächlich durch $\lambda_\infty^2/\eta_\infty$ bestimmt. Das Zusammenfallen der Maxima bestätigt die Theorie in auffallender Weise, obwohl die theoretischen α -Werte um den Faktor 10 zu groß sind.

$\frac{\lambda_\infty}{l_0}$	$a \cdot 10^2$	ϑ_{Hg} °C
0,2	1,58	
0,4	3,06	
0,6	4,09	≈ -10
0,8	4,85	20
1	5,42	86
2	7,02	
4	8,21	
6	8,71	
8	8,99	
10	9,16	
∞	9,16	

Tab. 2. gibt Werte von a , die dankenswerter Weise vom Institut für angewandte Mathematik der Universität Mainz mit einer Digitalrechenmaschine berechnet wurden, und zugehörige Quecksilbertemperaturen ϑ_{Hg} .

Bisher war in der Theorie angenommen worden, daß die Elektronen an der Wand vollständig diffus reflektiert werden. Wir wollen zum Abschluß dieser Arbeit untersuchen, ob die α -Werte kleiner werden, wenn man annimmt, daß ein Bruchteil ε der die Wand treffenden Elektronen spiegelnd reflektiert wird.

Die spiegelnden Reflexionen an der Wand braucht man in der Theorie nicht als Stöße aufzufassen. Die mittlere abgelaufene Flugzeit τ der aus der Richtung Θ , von der Wand kommenden ($\Theta < \pi/2$) und im Abstand z von der Wand eintreffenden Elektronen [vgl. Anm. ¹, Gl. (25)] ist dann

$$\tau = \frac{\lambda_\infty}{u_F} \left\{ 1 - (1 - \varepsilon) \exp\left(-\frac{z}{\lambda_\infty \cos \Theta}\right) \right\}. \quad (10)$$

$$\text{Damit wird} \quad \alpha = (1 - \varepsilon) \alpha_{\varepsilon=0}. \quad (11)$$

Nun ist aber zu berücksichtigen, daß die in $\alpha_{\varepsilon=0}$ eingehende mittlere freie Weglänge λ_∞ der Elektronen durch eine Theorie gewonnen wird, die ebenfalls eine Annahme über ε enthält. Aus ANDREWS⁸ Widerstandsmessungen an dünnen Hg-Drähten bei tiefen Temperaturen hat DINGLE⁶ entnommen, daß

$$\lambda_\infty/\kappa = 3,6 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2, \quad \text{wenn} \quad \varepsilon = 0$$

$$\text{und} \quad \lambda_\infty/\kappa = 8,7 \cdot 10^{-11} \Omega \text{ cm}^2, \quad \text{wenn} \quad \varepsilon = \frac{1}{2}.$$

DINGLE hält $\varepsilon = 0$ für wahrscheinlicher, und deshalb wurde diese Annahme bisher in die Theorie der Elektrokinetik von Hg übernommen. Wenn man aber in die Theorie der Elektrokinetik einen von Null verschiedenen Wert von ε einsetzt, dann sollte man, falls nichts dagegen spricht, den gleichen ε -Wert auch in der Theorie zur Berechnung von λ_∞ verwenden. So ergibt sich bei 80 °C ($\kappa = 9,8 \cdot 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$) für $\varepsilon = 0$:

$$\lambda_\infty = 3,56 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, \quad l_0/\lambda_\infty = 1,$$

$$\alpha_{\text{theor.}} = 0,0542 \text{ cF } \lambda_\infty^2/\eta_\infty = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

und für $\varepsilon = \frac{1}{2}$:

$$\lambda_\infty = 8,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}, \quad l_0/\lambda_\infty = 0,414,$$

$$\alpha_{\text{theor.}} = (1 - \varepsilon) 0,073 \text{ cF } \lambda_\infty^2/\eta_\infty = 10,0 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}.$$

Die Annahme teilweise spiegelnder Reflexion der Elektronen erhöht also indirekt den Wert der theoretischen elektrokinetischen Beweglichkeit und ist deshalb nicht geeignet, die Übereinstimmung zwischen Theorie und Experiment zu verbessern.

In der Theorie wurde vorausgesetzt, daß die Struktur des Quecksilbers bis zur Wand hin die gleiche bleibt. Es scheint immer noch am naheliegendsten zu sein, aus der Diskrepanz zwischen Theorie und Experiment zu schließen, daß sich in Wirklichkeit die Struktur des Quecksilbers in der Nähe der Wand ändert.

³ D'ANS, LAX, Taschenbuch für Physiker und Chemiker, S. 764, Springer-Verlag, Berlin 1943.

⁴ LANDOLT-BÖRNSTEIN, Zahlenwerte und Funktionen, 6. Aufl., 4. Bd., 1. Teil, S. 609; Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg 1955.

⁵ HODGMAN, Handbook of Chemistry and Physics, 35. Ausgabe, S. 2351, Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio 1953.

⁶ R. B. DINGLE, Proc. Roy. Soc., Lond. A **201**, 545 [1950].

⁷ a ist eine Funktion von l_0/λ_∞ , wo $l_0 = \frac{8\eta_\infty}{2\nu} \sqrt{M/RT}$ (ν = Dichte).

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