

Der Soret-Koeffizient von Benzol-Tetrachlorkohlenstoff

Von H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik, München
(Z. Naturforsch. 17 a, 93 [1962]; eingegangen am 23. Dezember 1961)

Kürzlich haben TYRRELL und FIRTH¹ Messungen des elementaren Effekts mit der Methode der optischen Lichtablenkung angestellt, aus denen sie schließen, daß das Vorzeichen des SORET-Koeffizienten nicht, wie die bisherigen Messungen² ergeben, positiv ist — das Benzol geht zur heißen Seite der Apparatur —, sondern negativ, was bedeutet, daß vielmehr der Tetrachlorkohlenstoff an die heiße Seite wandert.

Um eine unabhängige Prüfung zu bekommen, wurden die Strömungs- und Anreicherungsverhältnisse einer hierzu konstruierten flachen Apparatur untersucht. Bei der Kombination von elementarem Thermodiffusionseffekt mit einer Umlaufströmung tritt, wie zuerst DE GROOT, HOOGENSTRAATEN und GORTER³ gezeigt haben,

manchmal eine Umkehrung der Strömungsrichtung auf („Vergessener Effekt“). Reichert sich nämlich der spezifisch schwerere Stoff eines binären Gemisches an der heißen Seite stark an, so kann er die durch die thermische Ausdehnung verursachte Aufwärtsbewegung in ihr Gegenteil verkehren. Die Flüssigkeit sinkt dann an der heißen Seite nach unten. Nach TYRRELL sollte dieser Fall beim vorliegenden Gemisch eintreten. Jedoch ergab die mikroskopische Beobachtung der Umlaufströmung (mit Graphitflocken als Indikator) in jedem Falle ein Aufsteigen der Flüssigkeit an der heißen Seite und eine Anreicherung des Benzols im oberen Vorratsvolumen in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der früheren Messungen².

Um mögliche Entmischungseffekte, hervorgerufen durch unterschiedliche Löslichkeit von Benzol und Tetrachlorkohlenstoff in elastomeren Dichtungsmaterialien zu vermeiden, besaß die Apparatur nur Quecksilber- und Metalldichten. Die Molkonzentration des Tetrachlorkohlenstoffs betrug jeweils 0,05; 0,1 und 0,2. Die mittlere Temperatur war 30°.

¹ H. J. V. TYRRELL u. J. G. FIRTH, Proc. Chem. Soc. 1961, 201.
² S. R. DE GROOT, W. HOOGENSTRAATEN u. C. J. GORTER, Physica 9, 923 [1942].

² H. KORSCHING, Z. Naturforsch. 10 a, 242 [1955]. — L. J. TICHACHEK, W. S. KMAK u. H. G. DRICKAMER, J. Phys. Chem. 60, 660 [1956].

Eine Methode zur Bestimmung der Polarisation von Triplett-Triplett-Übergängen in organischen Farbstoffmolekülen

Von FRIEDRICH DÖRR, JULIUS KERN, JÜRGEN THIES und VALENTIN ZANKER

Institut für Physikalische Chemie der Technischen Hochschule München
(Z. Naturforsch. 17 a, 93—94 [1962]; eingegangen am 27. Dezember 1961)

Es wird eine Methode beschrieben, mit der an anisotrop angefärbten Folien die Polarisation der optischen Übergänge zwischen angeregten Triplett-Zuständen von Molekülen mit Singulett-Grundzustand bestimmt werden kann.

Das Termschema organischer Moleküle hat i. allg. folgenden Aufbau^{1, 2} (Abb. 1): S_0 = Grundzustand; $A(S)$ = erlaubte Absorptionsübergänge aus S_0 ; F = Fluoreszenz; τ = Lebensdauer; J = strahlungslose Übergänge; $A(T)$ = erlaubte Absorptionsübergänge aus T_0 .

T_0 wird besetzt durch intensive Einstrahlung in die S-S-Absorptionsbanden. Bei Acridinfarbstoffen konnten in eingefrorener Lösung bis zu 90% der Farbstoffmolekülen auf T_0 angeregt und die T-T-Absorptionsbanden $A(T)$ gemessen werden^{3, 4, 9}. Wegen ihrer Intensität muß es sich dabei um Dipolübergänge handeln;

die Übergangsmomente müssen eine meßbare Polarisation relativ zum Molekelerüst haben. Die Konzentration auf T_0 wird durch die Abnahme der $S_0 \rightarrow S_1$ -Extinktion ermittelt.

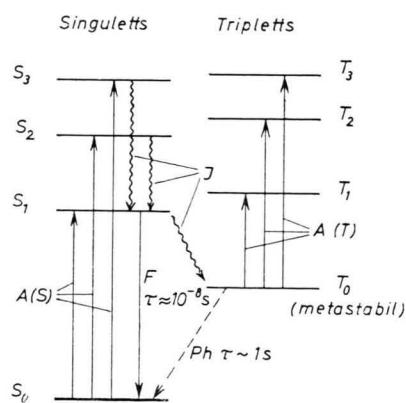


Abb. 1.

Die Polarisation der S-S-Übergänge kann auf verschiedene Weise bestimmt werden⁵. Eine Methode besteht darin, die Moleküle an einer anisotropen Folie (z. B. angereckter Polyvinylalkohol) aus gesättigter wäs-

¹ G. N. LEWIS u. M. KASHA, J. Amer. Chem. Soc. 66, 2100 [1944].

² G. N. LEWIS, D. LIPKIN u. T. T. MAGEL, J. Amer. Chem. Soc. 63, 3005 [1941].

³ V. ZANKER u. E. MIETHKE, Z. phys. Chem. N.F. 12, 13 [1957].

⁴ V. ZANKER u. E. MIETHKE, Z. Naturforsch. 12 a, 385 [1957].

⁵ F. DÖRR u. M. HELD, Z. Angew. Chemie 72, 287 [1960].



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.

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.

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.

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.

seriger Lösung zu adsorbieren oder eine so angefärbte Folie feucht oder warm ca. 4-fach zu recken und dann ihre Absorption nacheinander in parallel und senkrecht zur Reckrichtung polarisiertem Licht zu messen^{6,7}. Es ergibt sich, daß längliche Moleküle zu ca. 90% mit ihrer Längsrichtung parallel zur Reckrichtung in der Folie liegen. Kühlt man eine solche Folie in einer Tieftemperaturküvette (Beschreibung siehe⁸), so kann man – ebenso wie in eingefrorener Lösung – T_0 anreichern und, da auch die angeregten Moleküle orientiert bleiben, die Richtung der T-T-Übergänge mit polarisiertem Licht messen. (In der Folie ist tiefe Temperatur nicht unbedingt erforderlich, da hier die Stoßzahl wesentlich geringer als in Lösung ist.)

Die Messungen wurden mit einem ZEISS-Spektralphotometer PMQ II ausgeführt. Die Tieftemperaturküvette stand vor dem Eintrittsspalt. Das Meßlicht wurde mit Polarisationsfolien von E. Käsemann, Oberaudorf, vorpolarisiert. Für $\lambda = 300 - 700$ nm verwendeten wir die Type W 54/Ks-MIK, für 700 – 1500 nm die Type HR 2. Sie waren vorher mit einem GLAN-Prisma geprüft worden. Die gereckten PVA-Folien waren auch ohne Farbstoff bei $1,1 \mu$ deutlich dichroitisch; dies drückt sich in den Extinktionswerten für T-T-Übergänge aus (s. unten).

⁶ z. B. W. HANLE, H. KLEINPOPPEL u. A. SCHARMANN, Z. Naturforsch. **13a**, 64 [1958].

⁷ J. KERN u. F. DÖRR, Z. Naturforsch. **16a**, 363 [1961].

Zur Anregung verwendeten wir eine Hg-Lampe HBO 200 an Gleichstrom; mit der Filterkombination CuSO_4 -Lösung, UG 11, GG 3 und BG 17 lag die größte Intensität bei 366 nm. Die Erregung durch das Meßlicht ist vernachlässigbar. Ähnliche Messungen wurden auch mit dem registrierenden ZEISS-Spektralphotometer RPQ 20 A nach geeignetem Umbau (Umkehr des Strahlenganges) in einer Spezialküvette⁹ ausgeführt.

Meßbeispiele⁹ (ausgeführt am PMQ II): 3,6-Diaminoacridinkation (=Proflavinkation) auf PVA, $T = \text{ca. } 100^\circ\text{K}$.

Ohne Erregung: $\lambda(S_0 - S_1) = 468$ nm; $E_{\parallel} = \text{Extinktion für elektrischen Vektor parallel Reckrichtung} = 1,5$; $E_{\perp} \approx 0$.

Mit Erregung: $\lambda(T_0 - T_1) = 1100$ nm, ca. 45% auf T_0 ; $E_{\parallel} = 0,45$; $E_{\perp} = 1,3$.

Der Winkel zwischen dem $S_0 - S_1$ - und dem $T_0 - T_1$ -Übergangsszillator ergab sich aus mehreren Messungen zu $86 \pm 5^\circ$. Da aus theoretischen Gründen⁸ $S_0 - S_1$ in der Längsrichtung der Moleköl polarisiert ist, schließen wir daraus, daß der $T_0 - T_1$ -Übergang in der kurzen Molekölachse oder senkrecht zur MolekölEbene polarisiert ist. Weitere Ergebnisse siehe Anm.⁹.

Die Autoren danken der Deutschen Forschungsgemeinschaft für sachliche und personelle (J. KERN und J. THIES) Hilfe.

⁸ W. HUBER, H. KUHN u. W. HUBER, Helv. Chim. Acta **36**, 1597 [1953].

⁹ V. ZANKER u. J. THIES, Z. phys. Chem., N.F., im Druck.

Bestimmung der Energielücke des supraleitenden Tantals mit Hilfe des Tunneleffektes

Von ISOLDE DIETRICH

Forschungslaboratorium der Siemens & Halske AG., München (Z. Naturforsch. **17a**, 94–96 [1962]; eingegangen am 29. Dezember 1961)

Die direkte Bestimmung der Energielücke im supraleitenden Zustand und Aussagen über die Besetzungsichte in der Randzone sind seit kurzem durch Untersuchungen des Tunneleffektes an Supraleitern ermöglicht. In Abb. 1 ist das Energieschema für zwei durch eine dünne isolierende Schicht getrennte Supraleiter gezeigt. Für die Besetzungsichte des Leitungsbandes ist wie bei FRANZ¹ am Zonenrand ein Maximum eingezeichnet. Die aus dem Schema abgeleitete Strom-Spannungs-Charakteristik ist in Abb. 2 skizziert, wobei für das folgende vor allem der steile Stromanstieg zu beachten ist, der auftritt, sobald die angelegte Spannung $\varepsilon_1 + \varepsilon_2$ der halben Summe der Energielücke beider Metalle entspricht.

¹ W. FRANZ, Z. Naturforsch. **16a**, 436 [1961].

² J. GIAEVER u. K. MEGERLE, Phys. Rev. **122**, 1101 [1961].

³ J. GIAEVER, Phys. Rev., Letters **5**, 464 [1960].

Untersuchungen über den Tunneleffekt an Supraleitern wurden bisher an Aufdampfschichten von Al, In, Sn und Pb durchgeführt^{2–5}, außerdem an massivem

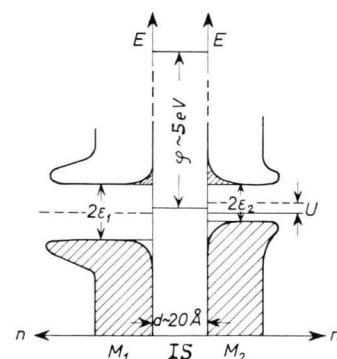


Abb. 1. Energieschema für den Tunneleffekt. —— FERMI-Kante, 2ε Breite der verbotenen Zone, φ Austrittsarbeit, n Besetzungsichte des Leitungsbandes, // gefülltes Band, M 1 Metall 1, M 2 Metall 2, IS Isolierschicht.

⁴ J. NICOL, S. SHAPIRO u. P. H. SMITH, Phys. Rev., Letters **5**, 461 [1960].

⁵ J. L. MILES u. H. O. McMAHON, J. Appl. Phys. **32**, 1176 [1961].