

## NOTIZEN

## Die elektrischen Leitfähigkeiten von geschmolzenem LiJ, RbBr und PbJ<sub>2</sub>

Von W. KARL und A. KLEMM

Max-Planck-Institut für Chemie (Otto-Hahn-Institut), Mainz  
(Z. Naturforschg. 19 a, 1619—1621 [1964]; eingeg. am 27. Oktober 1964)

YAFFE und VAN ARTSDALEN<sup>1</sup> haben die spezifischen elektrischen Leitfähigkeiten  $\alpha$  von geschmolzenen Alkalihalogeniden gemessen und in der Form

$$\alpha = a + b t - c t^2$$

dargestellt ( $t$  = Temperatur in °C). Aus diesen quadratischen Gleichungen errechnen sich Leitfähigkeitsmaxima bei den Temperaturen  $b/2c$ . Sie liegen über den bisher höchsten experimentellen Temperaturen, jedoch bei LiJ ( $b/2c = 695$  °C) und RbBr ( $b/2c = 1009$  °C) nur um 28° bzw. 102° darüber. Angeregt durch diese Feststellung und die Arbeit von GRANTHAM und YOSIM<sup>2</sup>, nach der bei BiCl<sub>3</sub>, BiBr<sub>3</sub> und BiJ<sub>3</sub> tatsächlich Leitfähigkeitsmaxima auftreten, haben wir die Leitfähigkeiten von LiJ und RbBr zu höheren Temperaturen verfolgt. Außerdem haben wir die Leitfähigkeit von PbJ<sub>2</sub> gemessen, um die Daten über dieses Salz, dessen Isotopie-Effekt der Bleiionen-Beweglichkeiten kürzlich mitgeteilt wurde<sup>3</sup>, zu vervollständigen.

Die Meßzellen entsprachen der Konstruktion von VAN ARTSDALEN und YAFFE<sup>4</sup>, bestanden also aus einem Eintauchteil (mit Elektroden aus blankem Pt-Blech, zwei Kapillarrohren und einem zentralen Rohr für das Thermoelement) und einem Badgefäß. Zum Unterschied von<sup>4</sup> war aber das System evakuierbar, und ein Druckunterschied konnte zwischen Eintauchteil und Badgefäß eingestellt werden. Durch letztere Vorkehrung war es möglich, den Eintauchteil auch in einer Stellung zu verwenden, bei der nur seine untere Öffnung in das Bad eintauchte, und sich so zu überzeugen, daß keine Stromleitung (Nebenschluß) durch das Glas und die außen umgebende Schmelze beteiligt war.

Die Zellen bestanden für LiJ und RbBr aus Vitreosil-Quarzglas und für PbJ<sub>2</sub> aus Vicor-Glas. Die Zellkonstanten betrugen  $(454,3 \pm 0,4)$  cm<sup>-1</sup> für LiJ,  $(2451 \pm 3)$  cm<sup>-1</sup> für RbBr und  $(446,0 \pm 0,4)$  cm<sup>-1</sup> für PbJ<sub>2</sub>. Gemessen wurde mit einer Wechselstrom-Widerstandsmeßbrücke bei drei Frequenzen  $v$  (2,5 kHz, 10 kHz und 40 kHz). Der Polarisationswiderstand wurde unter der Annahme, daß er proportional zu  $v^{-1/2}$  sei, abgezogen. Eine Korrektur wegen der kap-

azitiven Komponente der Polarisations-Impedanz<sup>5</sup> erwies sich nicht als notwendig, denn Vorversuche hatten gezeigt, daß diese nur 0,1—0,5% ausmachte.

Die Reinigung und Entwässerung des Lithiumjodids geschah im wesentlichen nach einer Vorschrift von SAMPLEY<sup>6</sup>. Zunächst wurde LiJ · 3 H<sub>2</sub>O (Merck DAB 6) zweimal aus doppelt destilliertem Wasser umkristallisiert (Auflösen, Filtrieren, Eindampfen in Platschale auf Wasserbad, Abkühlen, Zentrifugieren des Kristallbreies, Abdekantieren der Mutterlauge). Die von der Mutterlauge möglichst gut befreiten Kristalle wurden dann vorgetrocknet (2 Tage stehenlassen im mit P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> beschickten Vakuum-Exsiccator bei ca.  $3 \cdot 10^{-2}$  Torr). Dann mußte die zusammengebackene, sehr harte Masse zerkleinert werden (Mörsern in Glove-Box bei ca. 10% Luftfeuchtigkeit). Die endgültige Trocknung geschah durch langsames Erhitzen unter Vakuum in der horizontal gestellten Meßzelle (Abpumpen bis  $10^{-3}$  Torr, Temperatursteigerung von 3,5 Grad pro Stunde bis 350 °C, acht Stunden auf 350 °C halten. Enddruck ca.  $5 \cdot 10^{-5}$  Torr. Abkühlen bis Zimmertemperatur, Einströmenlassen von gereinigtem Argon). Dann wurde die verschlossene Zelle in den Meßofen gestellt und wieder an die Argon-Leitung angeschlossen.

Von RbBr stand ein ultrareines Präparat der Firma Carl Roth, Karlsruhe, zur Verfügung. Es wurde vor der Messung mehrere Stunden bei 120 °C im Trockenschrank getrocknet.

Auch das Schmelzen von PbJ<sub>2</sub> erfolgte in einer Atmosphäre von gereinigtem Argon, weil das Salz bei höheren Temperaturen sehr leicht mit Sauerstoff oder Wasser zu basischen Jodiden und Jod reagiert.

Das Argon (Schweiß-Argon der Firma Linde) passte nacheinander eine Waschflasche mit alkalischer Pyrogallol-Lösung, eine mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, einen Sauerstoff-Absorptions-Turm nach MEYER und RONGE<sup>7</sup>, eine zweite Waschflasche mit konzentrierter H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> und eine mit flüssiger Luft beschickte Kühlafalle, ehe es als Schutzgas verwendet wurde.

Zur Eichung der Meßzelle diente analysenreines KNO<sub>3</sub> der Firma Merck, das vor der Verwendung getrocknet worden war. Die Leitfähigkeiten von KNO<sub>3</sub> nach JÄGER und KAPMA<sup>8</sup> wurden eingesetzt.

Die Meßzelle hing im Ofen in einem 37 mm weiten geerdeten Edelstahlrohr. Die Temperatur war dort praktisch konstant (vertikaler Temperaturgradient 0,5°/10 cm). Die Temperaturmessung erfolgte mit

<sup>1</sup> I. S. YAFFE u. E. R. VAN ARTSDALEN, J. Phys. Chem. **60**, 1125 [1956].

<sup>2</sup> L. F. GRANTHAM u. S. J. YOSIM, J. Phys. Chem. **67**, 2506 [1963].

<sup>3</sup> J. ROMANOS u. A. KLEMM, Z. Naturforschg. **19 a**, 1000 [1964].

<sup>4</sup> E. R. VAN ARTSDALEN u. I. S. YAFFE, J. Phys. Chem. **59**, 118 [1955].

<sup>5</sup> M. GERISCHER, Z. Elektrochem. **58**, 9 [1954].

<sup>6</sup> R. SAMPLEY, Preparation of High-Purity Anhydrous Lithium Jodide, ORNL-1673 [1954].

<sup>7</sup> F. R. MEYER u. G. RONGE, Z. Angew. Chem. **52**, 637 [1939].

<sup>8</sup> F. M. JÄGER u. B. KAPMA, Z. anorg. Chem. **113**, 27 [1920].



einem Pt-Pt/10% Rh-Thermoelement durch einen Präzisionskompensator Typ KLPF 3 der Firma Hartmann und Braun in Verbindung mit einem geeichten Normalelement und einem Siemens-Supergalvanometer als Nullinstrument.

Der Widerstand der Meßzelle wurde mit einer Wechselstrom-Meßbrücke entsprechend einer Arbeit von LUDER<sup>9</sup> gemessen. Die Brücke wurde durch einen RC-Generator Typ MG-47 (Wandel und Goltermann) mit 0,5 V gespeist. In den Null-Zweig war ein Verstärker (Verstärkung 1 : 100) geschaltet. Als Detektor diente ein Oszilloskop, dessen X-Ablenkung (bei abgeschaltetem Kipp-Gerät) vom C-Ausgang des Generators, und dessen Y-Ablenkung von der verstärkten Diagonalspannung der Meßbrücke gespeist wurde. Beim Abgleich von Phase und Amplitude ging die schräggestellte Ellipse auf dem Oszilloskopenschirm in einen waagerechten Streifen über. Die Brückenempfindlichkeit betrug mindestens 1 : 10 000.

Korrekturen für eine geringfügige Frequenzabhängigkeit der Meßbrücke wurden erhalten, indem ein induktionsfreier Schichtwiderstand von der ungefährigen Größe des Elektrolyt-Widerstands einmal mit einer Gleichstrom-Meßbrücke, und zum anderen mit der Wechselstrom-Meßbrücke bei den verwendeten Frequenzen gemessen wurde.

Unsere Meßergebnisse sind in Tab. 1 verzeichnet und in Abb. 1 zusammen mit Meßergebnissen von

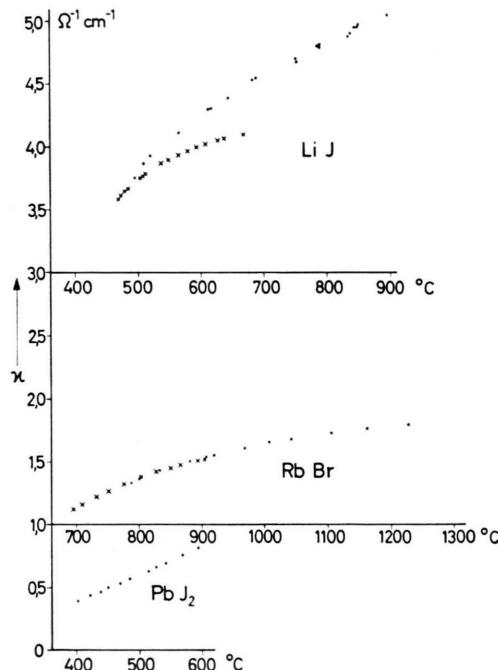


Abb. 1. Die elektrischen Leitfähigkeiten von geschmolzenem LiJ, RbBr und  $\text{PbJ}_2$ . Kreuze: Nach YAFFE und VAN ARTSDALEN<sup>1</sup>, Punkte: diese Arbeit.

YAFFE und VAN ARTSDALEN<sup>1</sup> aufgetragen. Für LiJ liegen unsere Werte, beginnend mit 1% bei 494 °C, bis 9% bei 668 °C höher als nach<sup>1</sup>. Die Autoren schreiben

LiJ		RbBr	
°C	$\alpha$	°C	$\alpha$
494,1	3,754	788,0	1,328
508,0	3,875	801,2	1,361
518,0	3,923	833,1	1,427
564,0	4,112	881,0	1,505
613,1	4,300	906,9	1,534
615,7	4,306 <sup>+</sup>	920,0	1,546
642,0	4,378	968,0	1,604
683,2	4,539 <sup>+</sup>	1007,3	1,648
687,5	4,554	1042,0	1,672
750,4	4,698	1105,8	1,725
753,9	4,673 <sup>+</sup>	1162,0	1,759
783,2	4,804	1229,0	1,792
786,9	4,790 <sup>+</sup>		
787,0	4,801		
833,0	4,872 <sup>+</sup>		
836,0	4,900		
842,0	4,947	402,7	0,3906
847,0	4,955 <sup>+</sup>	422,5	0,4326
847,6	4,967	438,2	0,4628
894,0	5,043	452,1	0,4939
		469,5	0,5306
		485,3	0,5658
		515,5	0,6307
		527,2	0,6621
		542,1	0,6887
		568,8	0,7566
		593,8	0,8193

Tab. 1. Meßwerte (in  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ ). Mit<sup>+</sup> sind die Werte bezeichnet, bei deren Messung der Eintauchteil fast nicht in das Bad eintauchte. Die anderen Werte entstammen Meß-Serien, bei denen der Temperaturbereich nacheinander bei steigender, fallender und wieder steigender Temperatur durchschritten wurde.

°C	LiJ	RbBr	PbJ <sub>2</sub>
402,7			0,3906
450			0,4326
468,5	3,585		
500	3,800		0,4628
550	4,067		0,4939
600	4,250		0,5306
650	4,417		
695,7			1,122
700	4,570	1,132	
750	4,703	1,263	
800	4,830	1,360	
850	4,947	1,454	
900	5,045	1,526	
950		1,586	
1000		1,637	
1050		1,679	
1100		1,716	
1150		1,749	
1200		1,778	
1250		1,806	

Tab. 2. Ausgeglichene  $\alpha$ -Werte in  $\Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

<sup>9</sup> W. F. LUDER, J. Amer. Chem. Soc. 62, 89 [1940].

aber selbst: 'In the two runs made with LiJ, the salt partially decomposed (as evidenced by the evolution of  $J_2$ ) at the higher experimental temperatures, and thus, the data for LiJ are not considered to be as reliable as for the other salts.' An unserem LiJ konnten wir dagegen die Zersetzung weitgehend verhindern. Beim RbBr weichen unsere Resultate von <sup>1</sup> im gemeinsamen Temperaturbereich um weniger als 1% ab.

In Tab. 2 haben wir ausgeglichen Werte angegeben, die den derzeit vorliegenden Messungen am besten entsprechen. Auf die Darstellung der Ergebnisse durch geschlossene Ausdrücke für  $\alpha$  haben wir verzichtet, weil die Leitfähigkeit offenbar nicht in mathematisch einfacher Weise von der Temperatur abhängt.

Das Bundesministerium für Wissenschaftliche Forschung hat die Arbeit finanziell unterstützt.

## Über die Abhängigkeit des Fluoreszenz-Polarisationsgrades des Trypaflavins von der Emissionswellenlänge

Von J. GRZYWACZ und R. POHOSKI

Physikalisches Institut der Pädagogischen Hochschule, Gdańsk, Polen \*

(Z. Naturforsch. **19 a**, 1621–1622 [1964]; eingeg. am 30. Dezember 1963)

In letzter Zeit hat man über die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der Länge der Emissionswellen diskutiert <sup>1</sup>. In einer früheren Arbeit <sup>2</sup> zeigten wir, daß man bei Eosin in fester Polymethylmethacrylatlösung die vorhandene Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Länge der Emissionswellen durch die Annahme deuten kann, daß sich zwei Banden verschiedener Eosin-Ionenformen überdecken. Die vorliegende Arbeit bildet einen weiteren Beitrag zu diesem Problem. Es wurde das Fluoreszenz-Polarisationsgrad-Spektrum sowie das Emissionsspektrum für Trypaflavin in Polymethylmethacrylat untersucht.

Die für die Untersuchungen benötigten Proben wurden durch thermische Polymerisation der Farbstofflösung in Methylmethacrylat hergestellt. Die Polymerisation wurde bei einer Temperatur von 80 °C begonnen und verlief daraufhin spontan bei Zimmertemperatur. Um eventuellen photochemischen Reaktionen vorzubeugen, fand der ganze Prozeß im Dunkeln statt. Die Meßapparate und Meßmethode wurden in unserer früheren Arbeit <sup>3</sup> angegeben. Bei der Herstellung der Emissionskurven wurde die Reabsorption berücksichtigt. Bei der Erregung war die Richtung des erregenden Strahlenbündels senkrecht zur Beobachtungsrichtung und zur Probenwand. Für diese Art der Erregung ist die Reabsorptionsberichtigung:

$$I_w = \alpha I_b \frac{\mu \cdot c}{(1 - e^{-\mu b c})(1 - e^{-\mu' a c})}$$

wobei  $I_w$  und  $I_b$  die wirkliche und die beobachtete Intensität des Lumineszenzlichtes,  $\mu$  und  $\mu'$  die Absorptionskoeffizienten des emittierten und erregten Lichtes,  $a$  und  $b$  die Ausmaße der Probe,  $c$  die Konzentration

des Farbstoffes und  $\alpha$  den Proportionalitätskoeffizienten darstellen.

Den von der Wellenlänge des emittierten Lichtes abhängigen Polarisationsgrad für zwei Erregerwellenlängen und für die Farbstoffkonzentration  $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$  zeigt Abb. 1. Es ist deutlich zu erkennen, daß der Wert des Polarisationsgrades mit zunehmender Wellenlänge des emittierten Lichtes abnimmt. SEWCHENKO, GURINOWITSCH und SARSEWSKI nehmen in ihren Arbeiten <sup>4</sup> gewöhnlich eine lineare Abhängigkeit des Polarisationsgrades von der Länge der Emissionswelle an (auf ihren Abbildun-

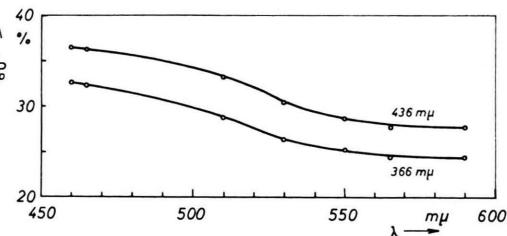


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Polarisationsgrades der Fluoreszenz von der Emissionswellenlänge für Trypaflavin in Polymethylmethacrylat. Farbstoffkonzentration  $c = 3 \cdot 10^{-5} \text{ g/cm}^3$ .

Die Erreger-Wellenlängen sind auf der Abb. bezeichnet.

gen sind gerade Linien gezogen, obwohl nicht alle experimentellen Punkte auf ihnen liegen). Aus unseren Messungen geht hervor, daß diese Abhängigkeit nicht ganz linear ist und einen Wendepunkt besitzt. Eine genauere Bestimmung der Abhängigkeit war in unserem Falle nicht möglich, da die Spektrumsabschnitte durch Interferenzfilter mit Halbwertsbreiten bis zu 100 Å herausgeschnitten wurden.

Zusätzlich wurde das Emissionsspektrum von Trypaflavin für verschiedene Erregerwellenlängen untersucht. Abb. 2 zeigt, daß sich das Emissionsmaximum bei langerer Erregerwelle zu längeren Wellen hin verschiebt. Eine ähnliche Verschiebung wurde schon bei Eosin in Polymethylmethacrylat beobachtet <sup>2</sup>. Jedoch zeigten die Absorptions- und Emissionsspektren des Eosins zwei Maxima, die zwei verschiedenen Ionenformen zugeord-

<sup>2</sup> J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Bull. Acad. Polon. Sci., Ser. Sci. Math. Astron. Phys. **11**, 573 [1963].

<sup>3</sup> J. GRZYWACZ u. R. POHOSKI, Z. Naturforsch. **19 a**, 440 [1964].

<sup>4</sup> G. P. GURINOWITSCH, A. M. SARSEWSKI u. A. N. SEWCHENKO, Dokl. Akad. Nauk, SSSR **126**, 979 [1959] und **127**, 1191 [1959]; Opt. i Spektr. **7**, 668 [1959].

\* Anschrift: Katedra Fizyki, Wyższa Szkoła Pedagogiczna, Gdańsk, ul. Sobieskiego 18.

<sup>1</sup> Vgl. dazu G. P. GURINOWITSCH, A. M. SARSEWSKI u. A. N. SEWCHENKO einerseits und V. P. KLOCHKOW u. B. S. NEPORENT andererseits (Opt. i Spektr. **14**, 809 [1963]).