

Einfluß des gelösten Wassers auf den Stromtransport in flüssigem Benzol

GERHARD KLEINHEINS

IV. Physikalisches Institut der Universität Göttingen

(Z. Naturforschg. 22 a, 2120—2121 [1967]; eingeg. am 18. Oktober 1967)

Untersuchungen der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit von flüssigem Benzol und deren Abhängigkeit von der Temperatur wurden von mehreren Autoren durchgeführt<sup>1–3</sup>. Sie verwendeten dazu meist handelsübliches Benzol, das durch Destillation, durch Zonenschmelzen oder durch Ausfrieren weiter gereinigt worden war. Die angegebenen Werte der spezifischen Leitfähigkeit und der aus ihrem Temperaturverlauf berechneten Aktivierungsenergie streuen über einen weiten Bereich, und es wäre denkbar, daß neben Elektrodeninflüssen<sup>4</sup> in einem Teil der Fälle auch Verunreinigungen des Benzols dafür verantwortlich sind. Um diese Vermutung zu prüfen, wurde der Einfluß von Wasser auf den Stromtransport untersucht.

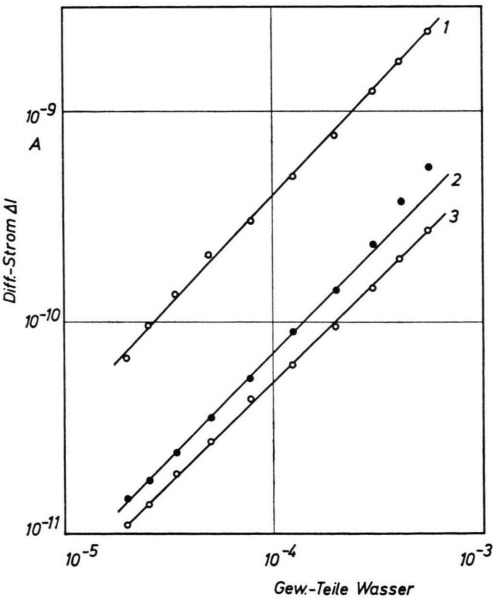


Abb. 1. Differenzstrom  $\Delta I$  in Abhängigkeit vom Wassergehalt des Benzols.  $U=101\text{ V}$ ,  $T=31,5^\circ\text{C}$ , äußere Elektrode aus Nickel.

Kurve Nr.	Material und Polarität der inneren Elektrode		zugehöriges $I_0$ in Amp.
1	Sn	+	$1,8 \cdot 10^{-11}$
2	Sn	—	$6,8 \cdot 10^{-12}$
3	Cu	—	$4,8 \cdot 10^{-12}$

<sup>1</sup> E. O. FORSTER, J. Chem. Phys. 37, 1021 [1962].  
<sup>2</sup> H. BÄSSLER, Phys. kondens. Materie 2, 187 [1964].  
<sup>3</sup> J. SULOCKI u. A. SZAFRANEK, Acta Phys. Polon. 30, 39 [1966].

Der Wassergehalt der Benzolproben wurde durch Titrationen nach FISCHER<sup>5</sup> bestimmt. Da es sich durchweg um geringe Wasserkonzentrationen handelte, mußte in einem geschlossenen Gefäß titriert werden, um Verfälschungen durch den Wassergehalt der umgebenden Luft zu vermeiden. Untersucht wurde pa-Benzol, das nochmals destilliert und zur Trocknung über Molekularsieve geleitet worden war. Verschiedene Wassergehalte ließen sich einstellen durch Zugabe von Wasser in Form von wassergesättigtem Benzol. Die geringsten Wassergehalte, die sich mit Molekularsieben erreichen ließen, lagen bei ca.  $5 \cdot 10^{-6}$  Gewichtsteilen Wasser.

Die elektrischen Messungen wurden in einer Meßzelle durchgeführt, die es erlaubte, gleichzeitig drei elektrisch voneinander isolierte, aus verschiedenem Material bestehende zylindrische Elektrodenpaare von jeweils  $21\text{ cm}^2$  Elektrodenfläche und  $0,1\text{ cm}$  Elektrodenabstand anzuordnen. Gemessen wurden die zwischen den Elektroden fließenden Ströme bei verschiedenen Wassergehalten des Benzols, wobei die Spannung und die Temperatur konstant gehalten wurden. Es zeigte sich, daß der Strom  $I$  und der Wassergehalt  $W$  in den meisten Fällen einer linearen Beziehung der Form

$$I = I_0 + \alpha W = I_0 + \Delta I$$

genügen, wenn man von den Meßpunkten im Bereich sehr kleiner Wassergehalte absieht, wo die FISCHER-Methode nur noch sehr ungenaue Wassergehalts-Bestimmungen gestattet. In Abb. 1 ist der Differenzstrom  $\Delta I$

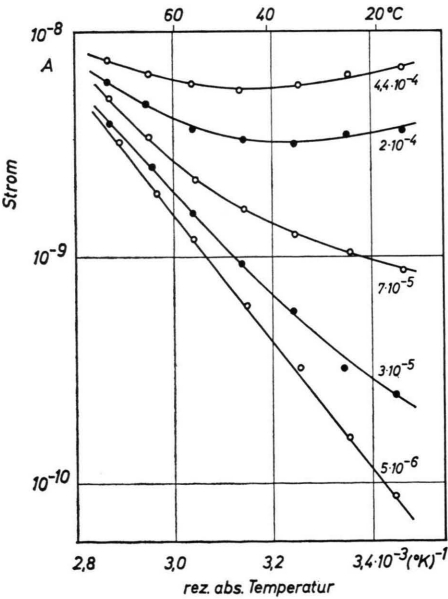


Abb. 2. Einfluß des Wassergehalts auf die Temperaturabhängigkeit des Stroms in Benzol. Spannung  $101\text{ V}$ ; äußere Elektrode Nickel, innere Elektrode Zinn, Polarität der inneren Elektrode +, Parameter: Gewichtsanteile Wasser.

<sup>4</sup> G. KLEINHEINS, Z. Naturforschg. 22 a, 1631 [1967].  
<sup>5</sup> K. FISCHER, Ang. Chemie 48, 394 [1935].



als Funktion von  $W$  dargestellt. Wie man sieht, liegen für verschiedene Elektrodenpaare und unterschiedliche Polung der angelegten Spannung die im gleichen Benzol gemessenen Werte für  $\Delta I$  auf verschiedenen Geraden. Der Einfluß des Wassers ist also nicht derart, daß die im Benzol enthaltenen Wassermoleküle teilweise dissoziieren und eine zusätzliche Ionen-Leitfähigkeit verursachen, da in diesem Fall  $\Delta I$  unabhängig vom Material und von der Polarität der Elektroden sein müßte.

Der Temperaturverlauf des Stromes bei verschiedenen Wassergehalten des Benzols ist in Abb. 2 für ein Elektrodenpaar, bestehend aus einer Nickel- und einer Zinnelektrode, dargestellt. Der Einfluß des Wassers auf die Größe des Stroms ist bei tiefen Temperaturen wesentlich stärker als bei hohen und kann eine Änderung um mehr als zwei Größenordnungen zur Folge haben. Für hohe Temperaturen nähern sich die  $I(T)$ -Kurven der Kurve für Benzol mit  $5 \cdot 10^{-6}$  Gewichtsteilen Wasser, die die Eigenschaft einer Grenzkurve hat und als einzige im gesamten Temperaturbereich in der Form

$I = I_0 \cdot \exp(-\Delta E/kT)$  darstellbar ist. Diese Grenzkurve ist allerdings auch wieder verschieden für verschiedene Elektroden und für verschiedene Polaritäten der angelegten Spannung<sup>4</sup>.

Da bei den bisher veröffentlichten Meßwerten keine Angaben über den Wassergehalt des verwendeten Benzols gemacht wurden, lassen sich die Ergebnisse schlecht vergleichen. Den von uns an weitgehend getrocknetem Benzol gemessenen Aktivierungsenergien von 0,55 bis 0,67 eV<sup>4</sup> stehen Werte anderer Autoren von 0,29 bis 0,42 eV gegenüber. Da selbst bei sorgfältiger Destillation Wassergehalte unter ca.  $1 \cdot 10^{-4}$  kaum zu erreichen sind, liegt die Vermutung nahe, daß die niedrigen Aktivierungsenergien an nicht hinreichend getrocknetem Benzol gewonnen wurden. Die Beobachtung, daß die Größe des in wasserhaltigem Benzol fließenden zusätzlichen Stromes  $\Delta I$  von den jeweiligen Elektroden und von der Polarität der Spannung abhängt, ist ein starker Hinweis darauf, daß der Einfluß des gelösten Wassers auf den Stromtransport an der Phasengrenze Metall-Benzol wirksam ist.

## Ge-Magnetodioden in flüssigem Helium

J. BETKO, I. HLASNIK und K. MERINSKY

Elektrotechnisches Institut,  
Slowakische Akademie der Wissenschaften,  
Bratislava, ČSSR

(Z. Naturforsch. **22 a**, 2121—2122 [1967]; eingeg. am 22. Oktober 1967)

Die Eigenschaften von Magnetodioden wurden bisher nur bei Temperaturen von 77 °K und höher untersucht<sup>1-5</sup>.

In dem vorliegenden kurzen Bericht werden die V-A-Charakteristiken von Ge-Magnetodioden bei 4,2 °K beschrieben und mit den Charakteristiken bei 77 °K verglichen.

Die Dioden wurden aus Ge ( $\rho = 50 \Omega \text{ cm}$  bei Zimmertemperatur) mittels Legierungstechnologie hergestellt<sup>5</sup>. Bei den Messungen waren die Magnetodioden unmittelbar im flüssigen Helium eingetaucht. Das magnetische Feld wurde durch eine kleine Spule erzeugt, in welcher sich die Proben befanden. Die V-A-Charakteristiken der Magnetodioden unter dem Einfluß eines transversalen Magnetfeldes wurden so gemessen, daß sie in Durchlaßrichtung mit Gleichstrom gespeist und die Spannung an der Diode gemessen wurde.

Typische V-A-Charakteristiken einer Magnetodiode (MD-4) bei 4,2 °K und verschiedener magnetischer Induktionen sind auf Abb. 1 zu sehen. Die Abmessungen dieser Probe waren  $2 \times 2 \times 10 \text{ mm}^3$  und die Injektionskontakte befanden sich an einer Seite des Quaders im Abstand von 7 mm. Zum Vergleich sind auf Abb. 2 die

V-A-Charakteristiken derselben Magnetodiode bei 77 °K aufgezeichnet. Um einen Überblick über die magnetische Spannungsempfindlichkeit der Magnetodiode MD-4 bei 4,2 °K und 77 °K zu bekommen, wurde die Spannung an der Diode bei konstanter Stromstärke als Funktion der magnetischen Induktion in Abb. 3 und Abb. 4 aufgetragen.

Auf Grund der erhaltenen Resultate kann man folgende Bemerkungen machen:

1. Die magnetischen Spannungsempfindlichkeiten der untersuchten Ge-Magnetodioden in flüssigem Helium sind ungefähr um eine Größenordnung größer als in flüssigem Stickstoff. Bei der Magnetodiode MD-4 beträgt diese Empfindlichkeit  $1 \div 3 \text{ V/G}$  bei 4,2 °K gegenüber 0,18 V/G bei 77 °K.

2. Diese Vergrößerung der Empfindlichkeit bei 4,2 °K kann bei wesentlich kleineren Verlustleistungen in der Magnetodiode erzielt werden ( $5 \div 180 \text{ mW}$  bei 4,2 °K gegenüber  $0,2 \div 3 \text{ W}$  bei 77 °K für MD-4). Die obere Grenze der Verlustleistung ist durch den Abkühlungsmechanismus gegeben. Die maximale abführbare Verlustleistung durch "nucleate boiling heat transfer" bei 4,21 °K und 1 atm. ist 0,9 W auf  $1 \text{ cm}^2$  Kühlfläche<sup>6</sup>. Bei 77 °K ist diese Verlustleistung auf Grund unserer Messungen in der Größenordnung von  $10 \text{ W/cm}^2$ . Die maximale Grenzverlustleistung kann aber mit Rücksicht auf die Stabilität der Magnetodioden praktisch nicht ausgenützt werden.

3. Die Stromstärken, bei welchen sich der Einfluß des Magnetfeldes auf die V-A-Charakteristiken geltend

<sup>1</sup> E. I. KARAKUSHAN u. V. I. STAFEEV, Sov. Phys. Solid State **3**, 493 [1961].

<sup>2</sup> V. I. STAFEEV, Radiotekh. Elektron. **9**, 2027 [1964].

<sup>3</sup> I. MELNGAILIS u. R. H. REDIKER, Proc. Inst. Radio Engrs. **50**, 2428 [1962].

<sup>4</sup> K. MERINSKY u. J. BETKO, Elektrotech. čas. **17**, 692 [1966].

<sup>5</sup> K. MERINSKY, J. BETKO, M. MORVIC u. P. KORDOS, Solid-St. Electron. [im Druck].

<sup>6</sup> M. A. GREEN, Proc. Second Int. Conf. on Magnetic Technology, Oxford 1967.