

# Bestimmung einer empirischen Formel zur Abschätzung der im ultravioletten Spektralbereich liegenden $V_K$ -Absorptionsbande

B. PODSZUS

Physikalisches Institut der Universität Freiburg i. Br.

(Z. Naturforsch. 26 a, 1094–1095 [1971]; eingegangen am 14. April 1971)

An empirical relation has been found between the ionic radii of the crystal lattices and the ultraviolet absorption wavelengths of the  $V_K$ -centers. The relation is valid for  $V_K$ -centers formed in alkali halide crystals with NaCl structure as well as for ammonium halide crystals with CsCl structure.

Für  $F$ -Zentren (Elektronen in Halogenionenlücken) in Alkalihalogeniden gilt die von MOLLWO<sup>1</sup> empirisch gefundene Beziehung zwischen der Wellenlänge  $\lambda(F)$ , bei der das Maximum der Absorptionsbande des Farbzentrums liegt, und der Gitterkonstanten  $a$ :

$$\lambda(F) = \text{const} \cdot a^2.$$

Die von KÄNZIG<sup>2</sup> gefundenen  $V_K$ -Zentren (durch ionisierende Strahlung in Festkörpern gebildete  $F_2^-$ ,  $Cl_2^-$ ,  $Br_2^-$  oder  $J_2^-$ -Molekülonenzentren) genügen einer so einfachen Relation nicht<sup>3</sup>.

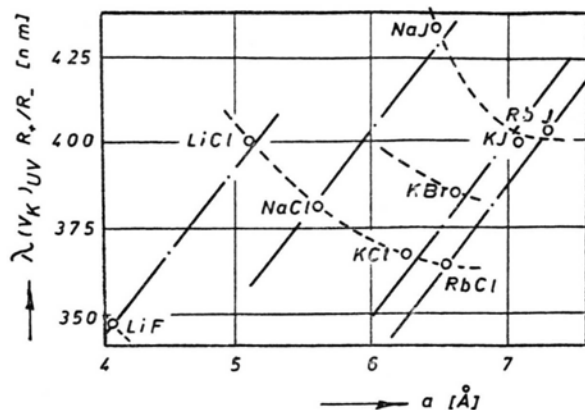
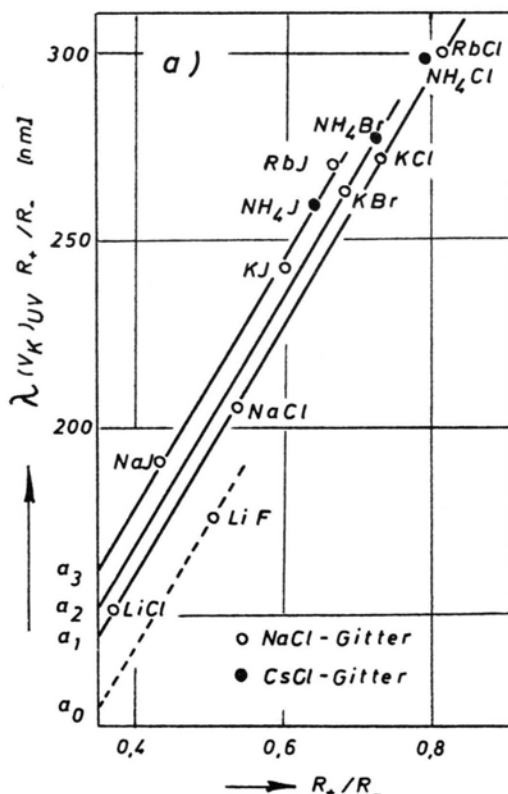


Abb. 1. Abhängigkeit der Wellenlänge des Absorptionsmaximums der ultravioletten  $V_K$ -Bande von der Gitterkonstanten.

In Abb. 1 wurde die gemessene Wellenlänge des Maximums der ultravioletten  $V_K$ -Absorptionsbande  $\lambda(V_K)_{UV}$  in Abhängigkeit von der Gitterkonstanten  $a$  aufgetragen (vgl. Tab. 1). Aus der Darstellung geht hervor, daß sich  $\lambda(V_K)_{UV}$  proportional zu dem Anionenradius  $R_-$  und umgekehrt proportional zu dem Kationenradius  $R_+$  verhält. Demnach ist

$$\lambda(V_K)_{UV} = c_0 R_- / R_+.$$

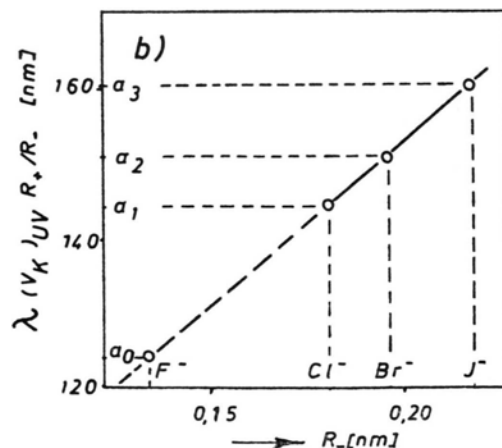


Abb. 2. Zur Darstellung der Gl. (1).

Sonderdruckanforderungen an B. PODSZUS, D-7800 Freiburg i. Br., Sundgaullee 4/420209.

<sup>1</sup> E. MOLLWO, Göttinger Nachr., Math.-Phys. Kl. 1931, 97.

<sup>2</sup> W. KÄNZIG, Phys. Rev. 99, 1890 [1955].

<sup>3</sup> E. F. GUCKER, Helv. Phys. Acta 41, 493 [1968].

Der Proportionalitätsfaktor  $c_0$  hängt noch von  $R_-$  ab: trägt man die Werte von  $\lambda(V_K)_{UV} R_+/R_-$  über  $R_+/R_-$  auf, so erhält man die in Abb. 2 a dargestellten linearen Zusammenhänge. Der Abstand zweier Geraden ist proportional zur Änderung der Anionenradien (Abb. 2 b). In dem Bereich der vorgegebenen Ionenradien gilt also

$$\lambda(V_K)_{UV} R_+/R_- = a + c R_+/R_- ,$$

dabei ist nach Abb. 2 b:

$$a = c'' + c' R_- .$$

Nach  $\lambda(V_K)_{UV}$  aufgelöst erhält man

$$\lambda(V_K)_{UV} [\text{nm}] = c + \frac{c' R_-^2 + c'' R_-}{R_+} . \quad (1)$$

Die Konstanten  $c$ ,  $c'$  und  $c''$  können, z. B. durch Anpassung der Gl. (1) an drei experimentell bestimmte Werte für  $\lambda(V_K)_{UV}$ , ermittelt werden. Bei Anpassung der Gl. (1) an die gemessenen  $\lambda(V_K)_{UV}$ -Werte von KJ (400 nm), NaCl (381 nm) und RbCl (365 nm) erhält man für  $c = 334$  nm,  $c' = 377$  und  $c'' = -43$  nm.

Wie aus Tab. 1 (Spalten 2 und 3) zu ersehen ist, stimmt die mit Hilfe von Gl. (1) — unter Benutzung obiger Konstanten — berechnete spektrale Lage der  $V_K$ -Absorptionsbanden sowohl für Alkalihalogenide mit NaCl-Gitter als auch für Ammoniumhalogenide (CsCl-Gitter) verhältnismäßig gut mit den gemessenen Werten überein.

<sup>4</sup> L. VANNOTTI, H. R. ZELLER, K. BACHMANN u. W. KÄNZIG, Phys. Kondens. Materie **6**, 51 [1967].

Tab. 1.

Kristall	$\lambda(V_K)_{UV}$ [nm]		Ionenradien <sup>+++</sup>	
	beob. <sup>+</sup>	ber. <sup>++</sup>		[Å]
LiF	348 ± 0,5	348		
LiCl	401 ± 0,5	401		
NaCl	381 ± 0,5	(381)	Li <sup>+</sup>	0,68
KCl	367 ± 0,5	368	Na <sup>+</sup>	0,97
RbCl	365 ± 0,5	(365)	K <sup>+</sup>	1,33
NH <sub>4</sub> Cl	375	368	Rb <sup>+</sup>	1,47
KBr	385 ± 0,5	380	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	1,43
NH <sub>4</sub> Br	380	380		
NaJ	432 ± 7	425	F <sup>-</sup>	1,33
KJ	400 ± 0,5	(400)	Cl <sup>-</sup>	1,81
RbJ	405 ± 5	394	Br <sup>-</sup>	1,96
NH <sub>4</sub> J	400 ± 5	400	J <sup>-</sup>	2,20

<sup>+</sup> Für Alkalihalogenide wurden die gemessenen  $\lambda(V_K)_{UV}$  Werte der Arbeit von GUCKER <sup>3</sup>, für NH<sub>4</sub>Cl und NH<sub>4</sub>Br der von VANNOTTI, ZELLER, BACHMANN u. KÄNZIG <sup>4</sup> und für NH<sub>4</sub>J eigenen Messungen <sup>5</sup> entnommen.

<sup>++</sup> Berechnet nach Gl. (1). Die Konstanten  $c$ ,  $c'$  und  $c''$  wurden durch Anpassung an die Meßwerte von NaCl, RbCl und KJ bestimmt.

<sup>+++</sup> D'ANS-LAX, Taschenbuch für Chemiker und Physiker, Bd. III, Springer-Verlag, Berlin 1970.

Herrn Dipl.-Phys. G. STÜHMER danke ich für viele förderliche Diskussionen.

<sup>5</sup> Wird demnächst in dieser Zeitschrift veröffentlicht.

## Die Temperaturabhängigkeit des Soret-Koeffizienten von n-Octan — Benzol

H. KORSCHING

Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, München

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1095—1096 [1971]; eingegangen am 8. April 1971)

The temperature dependence of the Soret effect is measured by an optical method. A special slit cell is used with the slit plane parallel to the direction of the temperature gradient.

Die Messung des elementaren Soret-Effekts läßt sich einwandfrei durchführen, wenn man störende Konvektionsströmungen in der Meßzelle vermeidet. Dies kann einmal dadurch erreicht werden, daß eine Abmessung des Meßvolumens sehr klein gemacht wird, andererseits läßt sich der kleine, bisher allgemein nicht beachtete Temperaturabfall am Zellenrand durch eine zusätzlich zugeführte kleine Wärmemenge auf Null zurückführen. Eine diese Umstände berücksichtigende Apparatur ist in vorhergehenden Arbeiten <sup>1</sup> im einzelnen beschrieben worden.

Eine Verbesserung der Meßzelle wurde noch erzielt durch Fortfall der Quecksilberdichtungen. An ihrer Stelle wurden Indiumdichtungen eingeführt, bestehend aus millimeterstarken Vitonringen, die torusförmig mit Indiumfolie umkleidet waren. Die Füllstutzen wurden in die Zelle eingelötet und sind während der Messung mit einer Nadel ausgefüllt, so daß allein das streifenförmige Meßvolumen (80 × 10 × 0,34 mm) mit Flüssigkeit gefüllt ist. Durch eine Mikroheizung am äußeren Ende der Füllröhrchen wurde eine Wärmeableitung durch dieselben vermieden. Auf Grund dieser Änderungen entfallen so die Bohrungen in den optischen Glasscheiben.

Für das Gemisch n-Octan — Benzol (Molenbruch von Benzol 0,8) wurde der zeitliche Verlauf der Konzentrationsverschiebung in einem Temperaturgradienten von 5 °C/cm gemessen. Hieraus läßt sich in üblicher Weise der Soret-Koeffizient  $\sigma = D'/D$  und der Diffusionskoeffizient  $D$  ermitteln. n-Octan reichert sich an der warmen Seite an. Die Ergebnisse sind in Tab. 1 aufgeführt.

Mit steigender Temperatur nimmt der Soret-Koeffizient etwas ab, aber nicht so sehr, daß ein Vorzeichenwechsel des Effekts im näheren Temperaturbereich zu

Sonderdruckanforderungen an Dr. H. KORSCHING, Max-Planck-Institut für Physik und Astrophysik, Institut für Physik, D-8000 München 23, Föhringer Ring 6.

<sup>1</sup> H. KORSCHING, Z. Naturforsch. **24 a**, 444 [1969]; **20 a**, 968 [1965].

Tab. 1.

Mittlere Temperatur in °C	$\sigma = D'/D \cdot 10^3$	$D \cdot 10^5$
35,0	6,2	2,1
44,5	5,7	2,5
55,0	5,2	2,9

erwarten wäre. PRIGOGINE<sup>2</sup> hat aus kinetischen Betrachtungen  $D'/D$  als Funktion von Temperatur und

<sup>3</sup> R. J. BEARMAN, J. G. KIRKWOOD u. M. FIXMAN, Adv. Chem. Phys. **1**, 1 [1958].

Verdampfungswärmen der reinen Substanzen dargestellt. Diese Formel gibt allgemein das richtige Vorzeichen des Effekts, kann aber die absolute Größe nur ungefähr wiedergeben.

BEARMAN, KIRKWOOD und FIXMAN<sup>3</sup> haben aus statistischen Überlegungen  $D'/D$  als Funktion von partieller Verdampfungswärme, Molvolumina und Selbstdiffusionskonstanten ermittelt. Jedoch bleibt in der Formel ein Paarpotential bestehen, was den Vergleich mit Experimenten nicht leicht durchführen läßt.

<sup>2</sup> I. PRIGOGINE, L. DE BROUCKÈRE u. R. AMAND, Physica **16**, 577 [1950].

## A Nonenergetic Theory of Heat

### A Suggestion for a New Concept of Thermodynamics

G. JOB

Institut für Physikalische Chemie der Universität Hamburg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1096—1098 [1971]; received 9 January 1971)

The current interpretation of heat is completely different from the earlier concept which was quite successful at the beginning. Then, it was thought that heat was a quantity which could be neither created nor destroyed and that it was present in every material body. A body should become hotter by absorption of heat and expand, melt, vaporize or decompose, if the temperature necessary for these processes is reached<sup>1-5</sup>. On this basis, BLACK explained the existence of latent heats<sup>3</sup>, CARNOT calculated the effective work of ideal heat engines<sup>4</sup>, CLAPEYRON found the connection between vapor pressure and heat of vaporization<sup>6</sup> and THOMSEN developed the first material-independent definition of temperature<sup>7</sup>. In spite of their success, these interpretations were in opposition to several experimental results showing that heat was obviously produced by consumption of work. These facts indicated a relationship between the two quantities.

CLAUSIUS and THOMSEN succeeded simultaneously in explaining the experiments by developing their abstract theory assuming the equivalence of heat and work<sup>8,9</sup>. This hypothesis, missing the simplicity and elegance of the older view<sup>10</sup>, displaced at first only slowly, but later

completely, all other concepts<sup>11</sup> in explaining heat phenomena.

It is remarkable that it turns out now, that only small corrections of the old concept of heat would have been sufficient to remove the contradiction with experimental evidence. One only needs to replace the second sentence of this paper by: "Heat is an indestructible quantity present in all material bodies" and then, together with the energy principle in the form "work can be neither created nor annihilated"<sup>\*</sup>, one gets an axiomatic system which can describe heat phenomena in an equally favourable manner as the two principles of CLAUSIUS. The theory developed from these two axioms keeps the intuitive clearness and terseness of the older theory of heat<sup>12</sup>. In this paper, the development of this theory from the basic hypothesis, as well as some special results will be briefly described. It will turn out that heat in this theory is entropy in the conventional sense.

From the assumption that heat can be created but not destroyed it can be deduced that it cannot be produced by reversible processes. If one wants to be sure that the quantity of heat will not change during measurement, one may demand the reversibility of all procedures. This is especially necessary for the transmission of heat to a calorimeter. In this case, conduction of heat in a temperature gradient must be excluded, but the use of a CARNOT process is possible. If one observes these precautions, the heat can — as is usual — be measured calorimetrically or be defined by adequate instructions for measurement. If one wants to be in-

<sup>1</sup> J. H. LAMPERT, Pyrometrie, Haude & Spener-Verlag, Berlin 1779.

<sup>2</sup> J. S. T. GEHLER, Physikalisches Wörterbuch, Vol. 2, Schwikert-Verlag, Leipzig 1789, S. 210.

<sup>3</sup> J. BLACK, Vorlesungen über Grundlehren der Chemie, Hoffmann-Verlag, Hamburg 1804.

<sup>4</sup> S. CARNOT, Betrachtungen über die bewegende Kraft des Feuers (from 1824); Ostwalds Klassiker, Vol. 37, Engelmann-Verlag, Leipzig 1909.

<sup>5</sup> R. CLAUSIUS, Abhandlungen über die mechanische Wärmetheorie, Verlag Vieweg, Braunschweig 1864, S. 297.

<sup>6</sup> E. CLAPEYRON, Abhandlungen über die bewegende Kraft der Wärme (from 1834); Ostwalds Klassiker, Vol. 216, Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig 1926.

<sup>7</sup> S. F. MASON, Geschichte der Naturwissenschaft, Kröner-Verlag, Stuttgart 1961, S. 585.

<sup>8</sup> R. CLAUSIUS, Pogg. Ann. **79**, 368 [1850].

<sup>9</sup> E. MACH, Prinzipien der Wärmelehre, Verlag Ambr. Barth, Leipzig 1900.

<sup>10</sup> R. CLAUSIUS, Die Mechanische Wärmetheorie, Verlag Vieweg, Braunschweig 1887, S. 356 u. 361.

<sup>11</sup> G. JOB, Sudhoffs Archiv **53**, 378 [1970].

<sup>\*</sup> More exactly: work can neither be created nor annihilated without consuming or producing an equivalent (delay of a moving body, lowering of a weight, alteration of a charge distribution, consumption of fuel etc.).

<sup>12</sup> G. JOB, Anschauliche Wärmelehre (yet unpublished).

dependent of a special temperature scale, ice calorimeters can be used, as was suggested and practised by some past and modern authors<sup>13-15</sup>.

Temperature can be best defined as "heat potential" analogous to THOMSEN's definition in 1848<sup>7</sup>. According to this definition, the temperature difference  $T'' - T'$  between two bodies (") and (') is given by the work  $dW$ , necessary for the transport of a small heat quantity  $dS$  from (') to (")

$$T'' - T' = dW/dS.$$

The yield of work  $W$  of a heat engine working between two heat reservoirs at constant temperature, directly results from the above definition

$$W = S(T'' - T') = S T'' - S T',$$

i. e. as the product of the transmitted quantity of heat  $S$  and the "potential difference"  $T'' - T'$  or from the difference of the "potential energy" of  $S$  in both reservoirs. The quantity  $T$  can — without contradiction — also be interpreted in the sense of the old views of LAMBERT<sup>1</sup>, PICTET<sup>16</sup> and certainly, too, of CARNOT<sup>17</sup>. According to these authors, temperature can be thought of as a tension pressing upon the heat since it is the driving power of the heat flow. Against this tension, heat can be pressed into a body (i. e. the quantity  $dS$ ) only by consumption of work ( $T dS$ ).

The absolute value of the temperature of a body can be found if one determines the work  $dW_e$  necessary for the production of a small measurable quantity  $dS_e$ . Owing to the energy principle, the potential energy  $T dW$  of the produced heat in the body has to be equal to the work spent:

$$dW_e = T dS_e, \text{ and, therefore, } T = dW_e/dS_e.$$

If all heat is removed from a body, the temperature drops to absolute zero.

For all processes where energy is released, it can be collected as the "potential energy" of the produced heat  $T S_e$ ; therefore,  $E_e = T S_e$ . Beyond that, energy must be converted in this way if it cannot be consumed otherwise. For example, this is true for the conduction of electricity and also for the entirely analogous process of the conduction of heat where, by transmission of the heat from a higher to a lower temperature, part of its potential energy is set free. As assumed, heat is indestructible and therefore such processes can only proceed in one direction and only as long as all energy surplus is consumed. A system remains in equilibrium if there is no possibility that energy will be set free and heat produced, respectively, for any virtual change of state.

This is the basis on which the conception of thermodynamics easily can be developed further, whereby that point can be reached where its structure is congruous

to those already known from other branches of physics. Then, the dependence of the quantities can be understood directly and can also be illustrated by means of mechanical or electrical examples. Thus, to help describe the mutual dependence of the "work-coordinates" and "forces" of a thermodynamic system, the comparison with an elastic body can be used. By a formalism developed for this conception ("Stützregel"), one obtains easily the already qualitatively predictable results in a quantitative form. Besides, this formalism can be favourably applied to conventional thermodynamics<sup>18</sup> using neither CARNOT cycles nor characteristic functions.

It is remarkable that by the same way of thinking and calculation, the dependence of those quantities can be easily understood which are connected by the principle of ONSAGER.

According to the suggestion made by THOMSEN with respect to the heat, potentials can be introduced in a similar way for the different substances. The difference of the "substance potential" of a substance contained in to bodies (') and (") can be given by

$$dW/dn = r'' - r'$$

where  $dW$  is the necessary work needed for the transfer of a small quantity of substance  $dn$  from (') to ("), whereby certain precautions will have to be observed. As this is true in case of the temperature, the "substance potentials" can be interpreted as tensions being the driving forces for diffusion and flow processes, chemical reactions and phase transformations. As long as there are tension and potential differences, energy can be set free and heat can be produced, respectively, by substance transfer from places with higher  $r$ -values to lower ones. Substance potentials can be absolutely determined<sup>19</sup> under certain circumstances. In order to have the quantity  $dn_A$  of a substance A pressed into a body, the work  $r_A dn_A$  against the existing tension  $r_A$  has to be done. In case of a mixed phase, whereby, besides volume and heat contents, the quantity of all components can be varied by exchange with the surroundings, the alteration of their energy  $E$  is given by an expression which is analogous to the fundamental equation of GIBBS, i. e. by the sum of the mechanical, thermal and chemical work:

$$dE = -p dV + T dS + \sum r_i \cdot dn_i.$$

A comparison with conventional thermodynamics shows that the heat  $S$  can be identified with the entropy and the heat potential with the absolute thermodynamic temperature. Likewise, the substance potentials  $r$  in bodies which are stationary and free from external fields are identical with the chemical potentials. Apart from the fact that many variables will no

<sup>13</sup> A. L. LAVOISIER and P. S. DELAPLACE, Zwei Abhandlungen über die Wärme (170 and 1784); Ostwalds Klassiker, Vol. 40, Engelmann-Verlag, Leipzig 1892.

<sup>14</sup> R. W. BUNSEN, Pogg. Ann. **141**, 115 [1870].

<sup>15</sup> W. PAULI, Thermodynamik und kinetische Gastheorie, Verein der Mathematiker und Physiker, Zürich 1958.

<sup>16</sup> E. MACH, Prinzipien der Wärmelehre, Verlag Ambr. Barth, Leipzig 1900, S. 128.

<sup>17</sup> H. v. HELMHOLTZ, Vorlesungen über theoretische Physik, Vol. 6, Verlag Ambr. Barth, Leipzig 1903, S. 207.

<sup>18</sup> G. JOB, Z. Naturforsch. **25a**, 1502 [1970].

<sup>19</sup> G. JOB, Vorschlag zur Vereinfachung thermodynamischer Begriffsbildungen (yet unpublished).

longer be present in the new form, the type of the quantities has not changed substantially in spite of the different starting point. What has changed, however, is their conceptional arrangement.

<sup>20</sup> R. POHL, *Mechanik, Akustik und Wärmelehre*, Springer-Verlag, Berlin 1955, S. 231.

<sup>21</sup> J. MEIXNER, cited in *VDI-Nachrichten* (19. 7. 1967), S. 1.

The advantage of the new concept can be chiefly found in the fact that the abstractness and difficulty<sup>20-22</sup> of the energetic theory of heat and its extended formalism will disappear.

<sup>22</sup> A. MÜNSTER, *Chemische Thermodynamik*, Verlag Chemie, Weinheim (Bergstraße) 1969, S. 2.

## Viscosity of Ammonia and its Mixtures with Noble Gases in an Electric Field

F. TOMMASINI, A. C. LEVI, and G. SCOLES

Istituto di Scienze Fisiche dell'Università, 16132 Genova, Italy  
Gruppo Nazionale di Struttura della Materia del C.N.R.

(*Z. Naturforsch.* **26 a**, 1098—1100 [1971]; received 13 March 1971)

The component  $\eta_3$  of the viscosity of ammonia increases in an electric field. The effect depends on  $E^2/p$  and tends to a saturation value close to that found from measurements in a magnetic field. In ammonia-helium mixtures the saturation value of the effect decreases and becomes negative at an ammonia concentration of about 40%.

The viscosity of  $\text{NH}_3$ ,  $\text{ND}_3$  and mixtures of  $\text{NH}_3$  with helium and argon have been measured in a static, homogeneous, external electric field with methods described elsewhere for other polar gases<sup>1-3</sup>. Ammonia is presented separately because of the very peculiar properties arising from molecular inversion. A consequence of inversion is that the effect depends on field intensity  $E$  and pressure  $p$  in a very different way from the other polar gases of symmetric top molecules, where it behaves as a function of the ratio  $E/p$ .

The component  $\eta_3$  of viscosity<sup>4</sup> was measured by means of a capillary bridge which was brought out of balance by applying the electric field to two opposite branches, thereby altering their Poiseuille resistance<sup>1</sup>. An Atlas MMM membrane micromanometer was used to read the small pressure difference caused by such unbalance. The main results are the following:

a) the viscosity increases in an electric field (this is in contrast with all other gases studied so far, whose viscosity decreases in an external field, but in agreement with the behaviour of ammonia in a magnetic field<sup>5</sup>);

b) the effect is a function of  $E^2/p$  in the pressure range studied (1.3 to 75 Torr for  $\text{NH}_3$ , 1.2 to 4.4 Torr for  $\text{ND}_3$ ), in agreement with theory<sup>6</sup>.

For  $\text{NH}_3$ , where saturation cannot be reached because of the high fields required, it is possible never-

theless to estimate the saturation value to be .00032, in surprisingly good agreement with the value found by KORVING in a magnetic field<sup>5</sup>. For  $\text{ND}_3$ , on the other hand, it was possible to measure quite precisely the saturation value, which is .00022, i. e. considerably smaller. The reason why the measurements are easier for heavy ammonia is that the fields required are proportional to the square root of the inversion frequency, which is 23.8 GHz in  $\text{NH}_3$  and only 1.6 GHz in  $\text{ND}_3$ <sup>7</sup>.

The experimental points are shown in Fig. 1, where theoretical curves<sup>6</sup> are also plotted for comparison. Points corresponding to different pressures all fall on the same curve for each species. Since in the magnetic

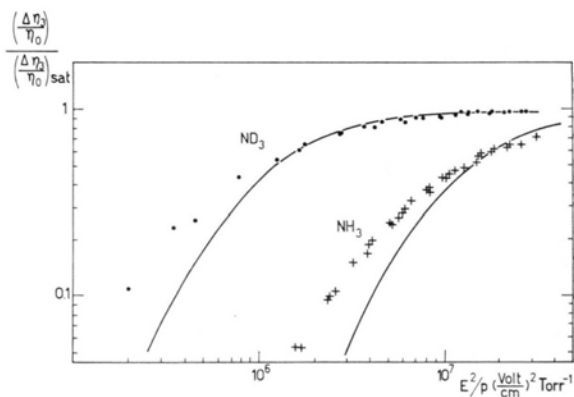


Fig. 1.  $\Delta\eta_3/\eta_0$  vs.  $E^2/p$  for  $\text{NH}_3$  and  $\text{ND}_3$ . The curves refer to the theory given in Ref. <sup>6</sup>.

case the situation is much simpler and the relevant cross sections can be extracted directly from the experiments without relying too much on theoretical considerations, the average cross section of  $133 \text{ \AA}^2$  obtained by KORVING<sup>5</sup> has been used in drawing the theoretical curves. The curves are normalized to the saturation value. The agreement in the field values is good, indicating that the same collision processes are important in the magnetic and the electric problem and also that

Reprint requests to Dr. F. TOMMASINI, Istituto di Scienze Fisiche, Viale Benedetto XV, 5 — 16132 Genova (Italy).

<sup>1</sup> G. GALLINARO, G. MENEGHETTI, and G. SCOLES, *Phys. Letters* **24 A**, 451 [1967].

<sup>2</sup> F. TOMMASINI, A. C. LEVI, G. SCOLES, J. J. DE GROOT, J. W. VAN DEN BROEKE, C. J. N. VAN DEN MEIJDENBERG, and J. J. M. BEENAKKER, *Physica* **49**, 299 [1970].

<sup>3</sup> A. C. LEVI, G. SCOLES, and F. TOMMASINI, *Z. Naturforsch.* **25 a**, 1213 [1970].

<sup>4</sup> S. R. DE GROOT and P. MAZUR, *Nonequilibrium Thermodynamics*, North-Holland Publishing Co., Amsterdam 1962.

<sup>5</sup> J. KORVING, *Physica* **46**, 619 [1970].

<sup>6</sup> A. C. LEVI and G. E. TOMMEI, *Z. Naturforsch.*, to be published.

<sup>7</sup> C. H. TOWNES and A. L. SCHAWLOW, *Microwave Spectroscopy*, McGraw-Hill Book Company, New York 1955.

the same cross sections can be ascribed to both isotopic species. The disagreement in the shapes is due to an oversimplification of the theory discussed at length in Refs. 2, 6. The smaller effect in  $\text{ND}_3$  can perhaps be ascribed to an increased importance of the negative contribution arising from the term  $[\mathbf{J}]^{(2)}$  5, 6. This contribution is strictly connected with energetically inelastic collisions<sup>8</sup>, and strongly quenched in ammonia where such collisions are rare due to the wide spacing of the energy levels<sup>6</sup>. In  $\text{ND}_3$  the spacing is smaller and correspondingly the contribution of  $[\mathbf{J}]^{(2)}$  may be larger.

In Fig. 2 the effect is reported vs.  $E^2/p$  for  $\text{NH}_3$ -He mixtures of several different concentrations. Two double logarithmic plots appear, referring to positive and

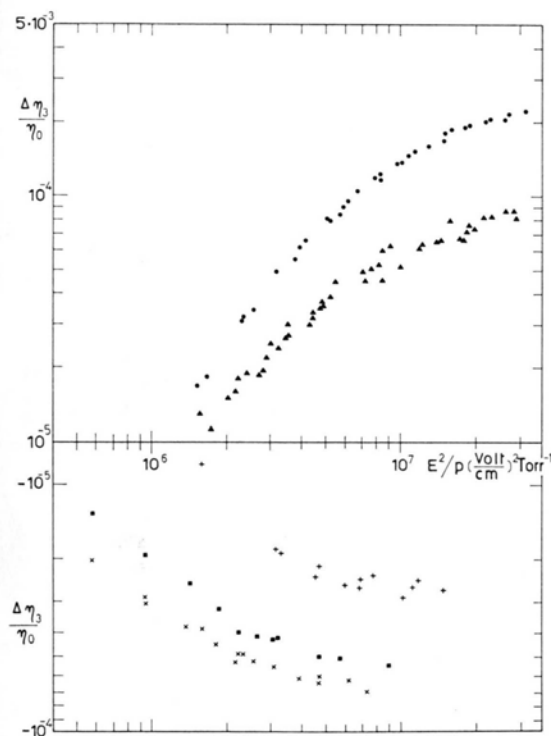


Fig. 2.  $\Delta\eta_3/\eta_0$  vs.  $E^2/p$  for  $\text{NH}_3$  and  $\text{NH}_3$ -He mixtures. ●: pure ammonia; ▲:  $x_{\text{NH}_3}=0.60$ ; +:  $x_{\text{NH}_3}=0.31$ ; ■:  $x_{\text{NH}_3}=0.20$ ; ×:  $x_{\text{NH}_3}=0.11$ .

negative effects respectively, because the viscosity decreases in the field for mixtures with low ammonia content. The effect at saturation and  $(E^2/p)^{1/2}$  are reported in Fig. 3 as a function of concentration. The saturation value can be seen to change sign at a concentration just below 40% of ammonia. This can be ascribed to the increased relative importance, at low ammonia concentrations, of the energetically inelastic collisions and of the negative contribution of the term

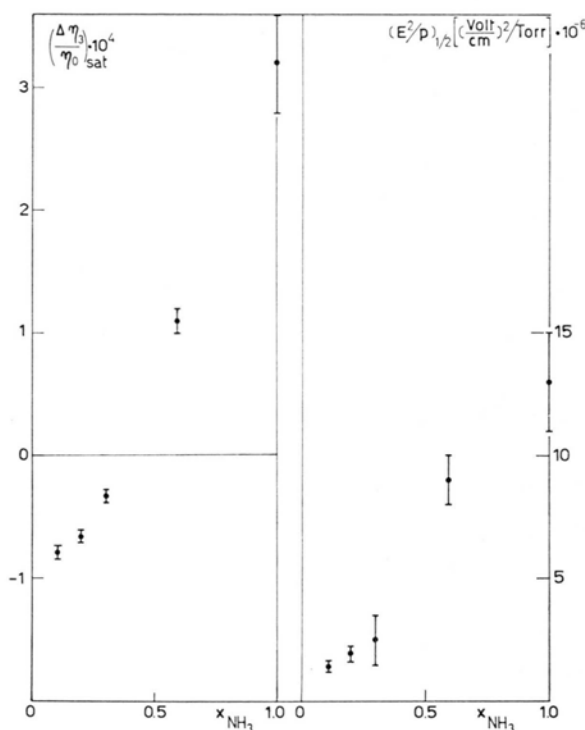


Fig. 3.  $(\Delta\eta_3/\eta_0)_{\text{sat}}$  and  $(E^2/p)^{1/2}$  vs. the ammonia concentration  $x_{\text{NH}_3}$ .

$[\mathbf{J}]^{(2)}$ , and maybe also to the decreased importance of the collisions without an inverse which cause the term  $\mathbf{J}[\mathbf{W}]^{(2)}$  to exist (the latter being presumably connected with the dipole-dipole interaction). At the same time,  $(E^2/p)^{1/2}$  becomes very small at low ammonia concentrations, because of the smallness of the  $\text{NH}_3$ -He reorientation cross section. More interesting, the points do not fall on a straight line: this can again be interpreted as corresponding to the presence of two terms (see below, however).

A few measurements have also been performed in  $\text{NH}_3$ -Ar mixtures, indicating again a change in sign of the effect when the ammonia concentration is decreased below about 40%. Electrical breakdown prevented a thorough study of these mixtures.

A comparison of the present experiments with the thermal conductivity results of DE GROOT et al.<sup>9</sup> shows a very large difference in  $(E^2/p)^{1/2}$ : this quantity for  $\text{ND}_3$  equals about  $1.2 \cdot 10^7 \text{ V}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{Torr}$  for the thermal conductivity, and only  $1.2 \cdot 10^6 \text{ V}^2/\text{cm}^2 \cdot \text{Torr}$  for the viscosity, exactly a factor of 10 less. This is to be contrasted to  $\text{CH}_3\text{CN}$ , where the situation is reversed<sup>2</sup>.

For both gases, the positive effect saturates earlier. The latter seems to be a rather general fact and can be explained as follows<sup>2</sup>. The positive effects are due to terms containing only one  $\mathbf{J}$  (such as  $\mathbf{J}\mathbf{W}$  for  $\lambda$  or

<sup>8</sup> S. HESS and L. WALDMANN, Z. Naturforsch. **23a**, 1893 [1968].

<sup>9</sup> J. J. DE GROOT, C. J. N. VAN DEN MEIJDENBERG, and J. J. M. BEENAKKER, to be published.



$\mathbf{J}[\mathbf{W}]^{(2)}$  for  $\eta$ ). Such terms are rather insensitive to purely reorientation collisions which are of paramount importance in strongly polar gases, because  $\mathbf{J}$  is very nearly a summational invariant due to angular momentum conservation; hence the corresponding cross sections are much smaller than the reorientation cross section. On the other hand, the negative effects are due to terms containing  $[\mathbf{J}]^{(2)}$  ( $[\mathbf{J}]^{(2)}\mathbf{W}$  for  $\lambda$ , simply  $[\mathbf{J}]^{(2)}$  for  $\eta$ ) and  $[\mathbf{J}]^{(2)}$  is very sensitive to reorientation, so that the full reorientation cross section appears in this case, which implies short mean free paths and late

saturation. The large cross section connected to  $\lambda$  also explains why the thermal conductivity of  $\text{ND}_3$  goes over to normal behaviour at relatively low pressures<sup>9</sup>.

The behaviour of  $(E^2/p)^{1/2}$  in the mixtures, which does not seem to fit well in this picture, is not to be taken as a serious argument against it, because this quantity is of limited significance when two different contributions are present.

The authors gratefully acknowledge the cooperation of Dr. J. DE GROOT and his kindness in making his data available before publication.

## Photoablösung von Elektronen bei $\text{Si}^-$ und $\text{NH}_2^-$

D. FELDMANN

I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg  
(Z. Naturforsch. 26 a, 1100–1101 [1971]; eingegangen am 17. April 1971)

Mit einer bei früheren Messungen<sup>1</sup> erprobten Apparatur wurden die Untersuchungen über die Photoablösung von Elektronen bei stabilen negativen Ionen fortgesetzt. Für Photonenenergien zwischen 0,5 eV und 3,5 eV wurden Größe und Energieabhängigkeit des Wirkungsquerschnittes bei  $\text{Si}^-$  und  $\text{NH}_2^-$  bestimmt.

$\text{Si}^-$ -Ionen wurden aus  $\text{SiCl}_4$  mit einer Stromstärke von  $10^{-9}$  A erzeugt. Bei  $\text{Si}^-$  hat der gemessene Wirkungsquerschnitt (Abb. 1) eine niederenergetische Schwelle bei einer korrigierten Photonenenergie von  $(0,56 \pm 0,04)$  eV und einen zweiten Anstieg bei etwa 1,3 eV.

Dieser Verlauf deutet darauf hin, daß der bisher nur theoretisch vorhergesagte<sup>2,3</sup> metastabile  $^2\text{D}$ -Zustand in dem hier erzeugten  $\text{Si}^-$ -Strahl stark bevölkert ist und gegenüber dem  $^3\text{P}$ -Grundzustand des neutralen Si eine Bindungsenergie von 0,56 eV hat (Abb. 2).

Der zweite Anstieg des Wirkungsquerschnittes kann durch die folgenden zwei Übergänge erzeugt werden:

1. Die Photoablösung vom  $^4\text{S}$ -Grundzustand des negativen Ions zum  $^3\text{P}$ -Grundzustand des Atoms. Die erforderliche Minimalenergie sollte nach theoretischen Vorhersagen<sup>2,3</sup> etwa 1,4 eV betragen.

2. Wenn die obige Annahme eines metastabilen  $^2\text{D}$ -Zustandes des negativen Ions zutrifft, so sollte bei 1,34 eV minimaler Photonenenergie die Photoablösung von diesem Zustand zum ersten angeregten  $^1\text{D}$ -Zustand des Atoms einsetzen.

Die bisher erzielte Meßgenauigkeit ermöglicht noch keine Entscheidung, ob oder wie stark diese beiden

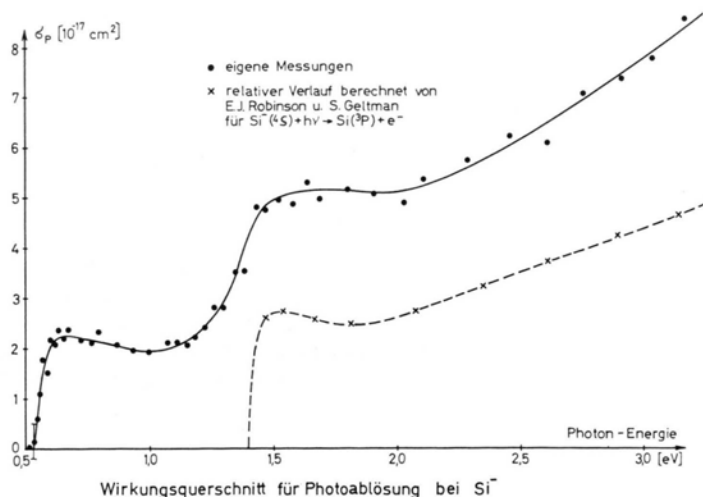


Abb. 1.

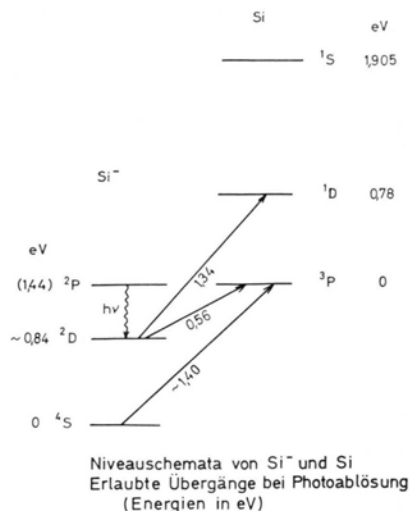


Abb. 2.

Sonderdruckanforderungen an Dr. D. FELDMANN, I. Institut für Experimentalphysik der Universität Hamburg, D-2000 Hamburg 36, Jungiusstraße 9.

<sup>1</sup> D. FELDMANN, Z. Naturforsch. 25 a, 621 [1970].

<sup>2</sup> B. L. MOISEWITSCH, in: Advances in Atomic and Molecular Processes, Band 1, Academic Press, New York 1965.

<sup>3</sup> E. CLEMENTI, A. D. MCLEAN, D. L. RAIMONDI u. M. YOSHIMINE, Phys. Rev. 133 A, 1274 [1964].

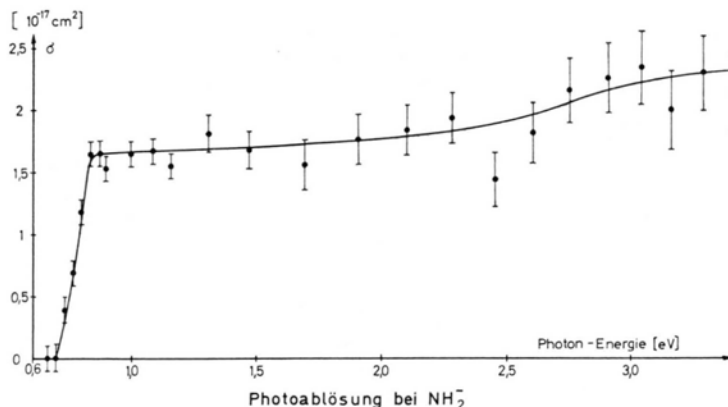


Abb. 3.  
Wirkungsquerschnitt  
für Photoablösung  
bei  $\text{NH}_2^-$ .

Übergänge zu dem gemessenen Verlauf des Wirkungsquerschnittes beitragen.

In Abb. 1 ist der von ROBINSON und GELTMAN<sup>4</sup> berechnete Wirkungsquerschnitt für Photoablösung aus dem  $^4\text{S}$ -Grundzustand des  $\text{Si}^-$  eingezeichnet für eine Minimalenergie von 1,4 eV.

$\text{NH}_2^-$ -Ionen wurden mit einer Stromstärke von  $2 \cdot 10^{-8}$  A aus  $\text{NH}_3$  erzeugt. Abbildung 2 zeigt den gemessenen Wirkungsquerschnitt. Eine korrigierte

Minimalenergie von  $(0,76 \pm 0,04)$  eV ist erforderlich, um ein Elektron abzulösen.

Die Absolutwerte der Wirkungsquerschnitte wurden durch Relativmessungen zu den Wirkungsquerschnitten von  $\text{O}^-$  bzw.  $\text{H}^-$ -Ionen bei mehreren Photonenenergien bestimmt.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für finanzielle Unterstützung. Herrn Prof. Dr. H. NEUERT danke ich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit.

<sup>4</sup> E. J. ROBINSON u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **153**, 4 [1967].

## Lösungskalorimetrische Bestimmung der Energieaufnahme von naßvermahlenem Aluminiumpulver

A. WAGENDRISTEL und R. BERGER

Institut für Angewandte Physik der Techn. Hochschule Wien  
Walter Marx und Co KG, Salzburg

(Z. Naturforsch. **26 a**, 1101—1103 [1971]; eingegangen am 22. April 1971)

Gitterdefekte erhöhen den Energieinhalt eines Festkörpers. Dies zeigt sich bei chemischen Umsetzungen in einem zusätzlichen Beitrag zur Reaktionsenthalpie. Im folgenden wird über die Veränderung der Lösungswärme von Aluminiumpulver durch eine Schwingmahlbehandlung mit steigender Mahldauer berichtet. Die Zunahme der Lösungswärme entspricht den bei einer Wärmebehandlung ermittelten Werten der Speicherenergie<sup>1</sup>.

### Einleitung

Zur Steigerung ihrer Reaktionsfähigkeit vornehmlich in chemischen Großprozessen werden Feststoffe häufig

durch eine mechanische Bearbeitung aktiviert. Bei Pulvern erfolgt dies meist durch eine Mahlbehandlung, wobei die erzielbaren Effekte wesentlich vom Ausgangsmaterial (Reinheit, Legierungszusätze, Korngröße, Herstellungsverfahren) und von den Mahlbedingungen (Mühlentyp, Einsatzmenge, Mahldauer, Zusätze und Atmosphäre) abhängen. In zahlreichen Untersuchungen über die Ursachen der Aktivierung wird ein unmittelbarer Zusammenhang zwischen der bei der Mahlung in Form zusätzlicher Kristallbaufehler (Defekte im Kristallinneren und freie Oberflächen) gespeicherten Energie und der Reaktionsfähigkeit festgestellt (vgl. z. B. Anm. <sup>2-9</sup>).

Die Erhöhung des Energieinhaltes wird bei chemischen Umsetzungen als zusätzlicher Beitrag zur Reaktionsenthalpie oder aber bei einer Wärmebehandlung als Folge von Gittererholung und Rekristallisation wieder frei. Beide Effekte<sup>9,10</sup> können zur Messung der Energieaufnahme herangezogen werden, wobei im zweiten Fall nur der im Kornvolumen gespeicherte Anteil erfaßt wird.

<sup>1</sup> A. WAGENDRISTEL u. R. POLAK, Aluminium **47**, 195 [1971].

<sup>2</sup> R. SCHRADER, D. WEIGELT, G. WERNER u. I. WIEDUWILT, Plaste u. Kautschuk **16**, 739 [1969].

<sup>3</sup> R. SCHRADER, G. TETZNER u. H. GRUND, Z. Anorg. Allg. Chem. **343**, 308 [1966].

<sup>4</sup> R. SCHRADER, G. TETZNER u. H. RUMP, Z. Anorg. Allg. Chem. **350**, 120 [1967].

<sup>5</sup> R. SCHRADER, Die Technik **24**, 88 [1969].

<sup>6</sup> G. NAESER, W. SCHOLZ u. A. FIEDLER, Kolloid-Z. **188**, 147 [1963].

<sup>7</sup> G. NAESER, W. SCHOLZ u. A. FIEDLER, Arch. Eisenhüttenw. **34**, 11 [1963].

<sup>8</sup> G. NAESER u. W. SCHOLZ, Ber. Dt. Keram. Ges. **39**, 106 [1962].

<sup>9</sup> F. EISENKOLB, Fortschritte der Pulvermetallurgie, Akademie-Verlag, Berlin 1963, S. 144.

<sup>10</sup> I. L. WHITE u. K. KOYAMA, Rev. Sci. Instrum. **34**, 1104 [1963].



An vermahlenem Aluminiumpulver liegen im Hinblick auf die Verwendung als Sinterwerkstoff bereits röntgenographische und elektronenmikroskopische Strukturuntersuchungen (z. B.<sup>11-18</sup>) vor. Wegen der steigenden Bedeutung als Reaktionspartner in der chemischen Industrie ist jedoch auch die Aktivität und damit die gespeicherte Energie von Interesse. Aus diesem Grunde wurde vor kurzem über die Messung des Energieinhaltes mit Hilfe einer Wärmebehandlung berichtet<sup>1</sup>. Der folgende Beitrag ist als Ergänzung zu dieser Arbeit gedacht und beschreibt die lösungskalorimetrische Messung am gleichen Material.

### Experiment

#### a) Material

Die Untersuchungen erfolgten an druckverdüstertem Aluminium technischer Reinheit mit Titanzusätzen von 0,15% und 0,25% in zwei Körnungen (44  $\mu\text{m}$  und 60 bis 100  $\mu\text{m}$ ), welches in 10-proz. benzoliger Triisobutylaluminiumlösung in einer Laborschwingmühle bei Mahldauern von 1, 2, 3, 5, 7 und 10 Stunden vermahlen wurde.

Zur Bestimmung der bei der Mahlung aufgenommenen Energie ist zweckmäßigerweise eine solche Umsetzung zu wählen, welche selbst nur eine geringe Wärmetönung und damit einen geringen Leereffekt zeigt. Einen relativ kleinen Wert besitzt die Reaktionswärme der Aluminatbildung in wäßriger Natronlauge. Sie wurde in einem Vorversuch zu 97,8 kcal/mol bestimmt. Demgegenüber liegt der Beitrag der Speicherenergie, wie DTA-Messungen zeigen, bei etwa 200 cal/mol, also um einen Faktor 0,001 niedriger. Es ist klar, daß zur Erfassung derart geringer Effekte höchste Anforderungen an die Meßgenauigkeit zu stellen sind. Nach einer sorgfältigen Prüfung aller Möglichkeiten erwies sich schließlich die von CATHARIN<sup>19</sup> angegebene adiabatische Methode zur Messung der Reaktionsenthalpie als zielführend.

#### b) Meßprinzip

Das Kalorimetergefäß wird von einem Wassermantel vollständig umgeben, welcher mit Hilfe einer Regelung stets auf der Temperatur des Kalorimeterinneren gehalten wird. Auf diese Weise wird einerseits der Wärme- fluß von den Versuchssubstanzen in die Umgebung unterbunden und andererseits die Messung der Temperatur aus dem Reaktionsraum in den Wassermantel verlegt, wo sie einfach mit einem Beckmann-Thermometer durchgeführt werden kann. Die Steuerung der Regelung erfolgt durch den Vergleich eines im Reaktionsgefäß und eines im Wassermantel liegenden Platin-

widerstandes, die Regelung selbst durch Wasserkühlung und elektrische Heizung. Entsprechende Umwälzeinrichtungen sorgen für raschen Temperatursgleich im Reaktions- und Außenraum.

#### c) Versuche

Das Kalorimetergefäß enthält 800 g 0,5-n. Natronlauge, sowie einen Pulverbehälter mit 3,5 g Aluminiumpulver. Die Reaktion wird nach dem Temperatursgleich zwischen Kalorimeter, Pulverbehälter und Lösungsmittel eingeleitet. Er ist an einem durch den Rührer hervorgerufenen linearen Temperaturanstieg erkenntlich, ebenso das Ende der Reaktion. Die Parallelverschiebung dieser beiden Geraden ist für die Lösungswärme repräsentativ. Der Zusammenhang zwischen Energie und Temperatur folgt aus der Kalibrierung mit getempertem Pulver, dessen Lösungswärme in einem isothermen Kalorimeter mit elektrischer Eichung ermittelt wurde.

### Ergebnisse

Wie bei den DTA-Messungen erfolgte die Messung an Pulver mit und ohne Wärmebehandlung aus jeder Mahlcharge. Aus der Differenz der Lösungswärmen der getemperten und ungetemperten Pulver wird die Speicherenergie ermittelt. Eine Gegenüberstellung dieser Werte mit jenen, welche differentialthermoanalytisch bestimmt wurden, erfolgt in Abb. 1 und 2. Qualitative und quantitative Übereinstimmung sind gut. Die systematische Abweichung der lösungskalorimetrischen Daten zu etwas größeren Werten ist teils auf die unvermeidlichen Fehler in der Kalibrierung der beiden Lösungskalorimeter und der DTA-Anlage, andererseits mög-

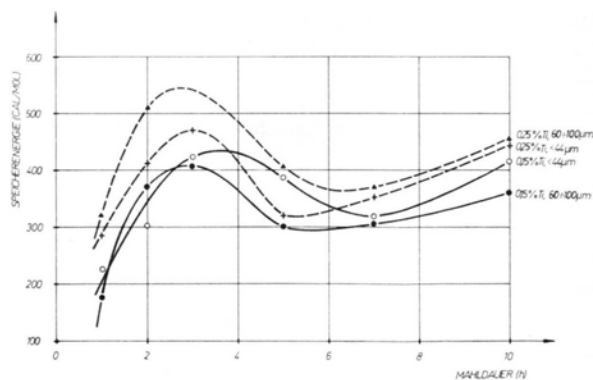


Abb. 1. Lösungskalorimetrisch ermittelte Speicherenergie in Abhängigkeit von der Mahldauer.

<sup>11</sup> H. HUGH u. H. BICHEL, Metallwissensch. u. Technik **15**, 19 [1961].

<sup>12</sup> P. ROYEN u. H. ROMEIS, Z. Anorg. Allg. Chem. **319**, 126 [1962].

<sup>13</sup> P. ROYEN u. W. STERZEL, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie **68**, 153 [1964].

<sup>14</sup> P. ROYEN u. W. STERZEL, Ber. Bunsenges. Physik. Chemie **67**, 716 [1963].

<sup>15</sup> G. L. COPELAND, M. M. MARTIN, D. G. HARMAN u. W. R. MARTIN, Powder Technol. **3**, 136 [1970].

<sup>16</sup> N. HANSEN, Acta Met. **18**, 137 [1970].

<sup>17</sup> D. ALTENPOL, Aluminium und Aluminiumlegierungen, Springer-Verlag, Berlin 1965, S. 818.

<sup>18</sup> I. G. SOLOMIR, Schweizer Archiv **1965**, 49.

<sup>19</sup> P. CATHARIN, Tonind.-Ztg. **90**, 554 [1966].

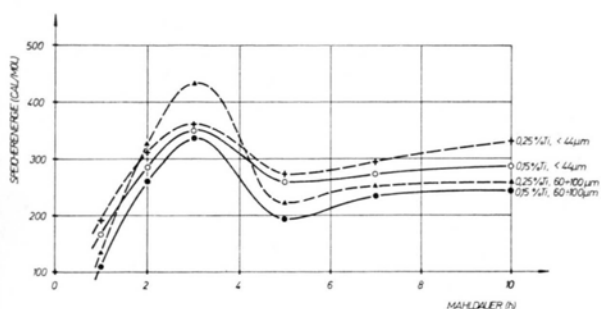


Abb. 2. Differentialthermoanalytisch ermittelte Speicherenergie in Abhängigkeit von der Mahldauer.

licherweise auf unvollständige Gitterausheilung während der DTA-Messung zurückzuführen.

Dies ist besonders bei Proben hoher Mahldauer wahrscheinlich, bei welchen auch durch eine längere Wärmebehandlung wegen der im Korn besonders fein dispergierten Verunreinigungen und des eingebetteten stärkeren Mahlkörperabriebes keine vollständige Gefügerholung erzielt werden kann. An den geglähten Pulvern war aus diesem Grunde bei zehnstündiger

Mahlung eine Zunahme der Lösungswärme zu beobachten, obwohl die Mahlung schon bei geringerer Mahldauer keine Veränderung der Partikelgröße bewirkte. Der Anstieg der Speicherenergie nach fünfstündiger Mahlung dürfte demnach etwas stärker verlaufen. Zur Deutung des Zusammenhanges zwischen Mahldauer und Energieinhalt kann auf <sup>1</sup> verwiesen werden. Abschließend sei festgestellt, daß die Lösungskalorimetrie kürzere Meßzeiten benötigt, jedoch meßtechnisch aufwendiger ist und bei der Untersuchung von Aluminium geringere Reproduzierbarkeit wie die DTA zeigt. Die Relativmessung gegen erholte Proben aus der gleichen Mahlcharge ist auch bei dieser Methode sinnvoll, zumal störende Nebeneffekte, wie beispielsweise Oxydation der Pulver während der Mahlung oder der Lagerung, Mahlmittelreste usw. an der paarweisen Streuung der Meßwerte von getempertem und ungetempertem Pulver erkannt werden können.

Den Herren Dr. H. WEGLEITNER, Dr. P. CATHARIN und Dipl.-Ing. FEDERSPIEL danken wir für die experimentelle Unterstützung, dem Forschungsinstitut der Österr. Zementindustrie für die Möglichkeit, einen Großteil der Messungen durchzuführen und Herrn Prof. Dr. F. LIHL für sein Interesse an der Arbeit.