



Massentransport in Lichtbogen und Flammen : optische Bestimmung der Alkali-Atomradien

<https://hdl.handle.net/1874/313739>

MASSENTRANSPORT IN LICHTBOGEN
UND FLAMMEN
OPTISCHE BESTIMMUNG DER
ALKALI-ATOMRADIEN

Diss.
Utrecht
1933

MASSENTRANSPORT IN LICHTBOGEN
UND FLAMMEN
OPTISCHE BESTIMMUNG DER
ALKALI-ATOMRADIEN

MASSENTRANSPORT IN LICHTBOGEN
UND FLAMMEN
OPTISCHE BESTIMMUNG DER
ALKALI-ATOMRADIEN

PROEFSCHRIFT

TER VERKRIJGING VAN
DEN GRAAD VAN DOCTOR IN DE WIS- EN NATUURKUNDE
AAN DE RIJKSUNIVERSITEIT TE UTRECHT OP GEZAG VAN
DEN RECTOR-MAGNIFICUS, DR. C. W. STAR BUSMANN, HOOG-
LEERAAR IN DE FACULTEIT DER RECHTSGELEERDHEID,
VOLGENS BESLUIT VAN DEN SENAAAT DER UNIVERSITEIT
TEGEN DE BEDENKINGEN VAN DE FACULTEIT DER WIS- EN
NATUURKUNDE TE VERDEDIGEN OP
MAANDAG 11 DECEMBER 1933, DES NAMIDDAGS TE 3 UUR
DOOR

LEO ADRIAAN GINSEL

GEBOREN TE POERWOREDJO

★

BIBLIOTHEEK DER
RIJKSUNIVERSITEIT
UTRECHT.

Aan mijn Moeder
Aan de nagedachtenis van mijn Vader

Het beëindigen van dit proefschrift biedt mij een welkome gelegenheid om U, Hoogleraren in de Fakulteit der Wis- en Natuurkunde aan de Universiteiten te Utrecht en te Leiden, voor Uw leerzame kolleges, mijn dank te betuigen.

Hooggeleerde ORNSTEIN, zeer veel dank ben ik U verschuldigd voor de voortdurende opwekking bij het doorzetten van mijn onderzoek en voor de grote vrijheid die Gij mij bij het uitvoeren der experimenten gelaten hebt.

Met genoegen denk ik terug aan de prettige, flinke omgang met mijn Utrechtse mede-werkers en aan de steun van het personeel van het Fysies Laboratorium.

Prof. HOLLEMAN ben ik zeer erkentelijk voor zijn bereidwilligheid dit proefschrift in de Archives Néerlandaises te doen opnemen.

Ten slotte is het mij een groot voorrecht, haar die mij zo trouw gesteund heeft tijdens mijn arbeid, ook langs deze weg mijn dank te mogen brengen.

MASSENTRANSPORT IN LICHTBOGEN UND FLAMMEN OPTISCHE BESTIMMUNG DER ALKALI-ATOMRADIEN

VON
L. A. GINSEL.

EINLEITUNG.

Die in den folgenden Kapiteln zu besprechenden Messungen, sind entstanden aus der Aufgabe den Materialtransport in einem Lichtbogen mit Metallelektroden auf optischem Wege zu untersuchen. Dass es möglich war mit Hilfe von Intensitätsmessungen in dieses noch wenig erforschte Gebiet einige Einsicht zu erlangen erwies das folgende Experiment. (1)

Wird ein Lichtbogen zwischen Elektroden aus verschiedenem Material auf den Spalt eines Spektrographen, der parallel zur Bogenachse läuft, abgebildet, so erhält man ein Spektrum in dem die vom Elektrodenmaterial herrührenden Linien einen Intensitätsabfall zeigen. In dem besonderen Falle einer Bogenentladung zwischen einer untenstehenden Kupferanode und einer Kohlekathode, besteht der Intensitätsverlauf der Kupferlinien – so lange der Bogen in Luft brennt – stets in einer Intensitätsabnahme bei wachsendem Abstand zur Anode. Da die Emission der Kupferlinien hauptsächlich im Bogenkern stattfindet und man keinen Grund hat in verschiedenen Höhen im Kern (bei hinreichendem Abstand von der Elektrode) verschiedene Anregungsbedingungen anzunehmen, deutet dieser Intensitätsabfall auf eine Abnahme der Kupferkonzentration im Bogenkern bei wachsender Entfernung von der Anode. Dass dieser Konzentrationsabfall durch Diffusion der Kupferatome aus dem Bogenkern entsteht, ist leicht einzusehen. Das führte uns dazu, der Bestimmung der Diffusionskonstanten von Metallen unserer Aufmerksamkeit zu widmen.

Indem wir ausgingen von der Untersuchung des erwähnten

Abfalles, begannen wir einige Probleme die mit dem Massentransport in Lichtbogen in Zusammenhang stehen, zu studieren. Wenngleich diese Untersuchungen bestimmt nicht erschöpfend sind, so erscheinen die bis jetzt vorliegenden Resultate doch mitteilenswert, da sie die Brauchbarkeit der optische Untersuchungsmethode recht deutlich beweisen.

Bei dem Versuch, zur Bestimmung der Diffusionskonstanten von Metallen den Materietransport zu benutzen, stiessen wir sowohl auf rein technische als auch auf prinzipielle Schwierigkeiten. Diese prinzipiellen Schwierigkeiten liegen in der Unmöglichkeit die Diffusionskonstanten der leicht ionisierbaren-Alkalimetalle aus dem Materialtransport zu bestimmen, da durch die hohe Temperatur der Ionentransport (Transport durch das elektrische Feld) den Atomtransport (Transport durch Luftströmung und Diffusion) bei weitem übertrifft.

Es lag auf der Hand den viel einfacheren und bereits mehrfach untersuchten Materialtransport in Flammen zur Bestimmung der Diffusionskonstanten zu verwenden, da man es hier ja mit viel niedrigeren Temperaturen zu tun hat. Dieser Versuch führte tatsächlich zum Erfolg und diese Messungen der Diffusionskonstanten der Alkalimetallen bilden ein abgeschlossenes Ganzes.

KAPITEL I.

MATERIALTRANSPORT IM LICHTBOGEN.

A. *Einige orientierende Experimente.*

Schon CADY und ARNOLD (2) haben darauf hingewiesen, dass zur Klassifizierung der verschiedenen Lichtbogenformen, die Transporterscheinungen an der Anode gut geeignet sind. Nach dieser Einteilung kommt man zur folgenden Haupttypen.

a. Der normale Bogen mit lebhaft verdampfender Anode und Kathode.

b. Der Glimmbogen, in welchem die Verdampfung der Anode fehlt und die Entladung an der Anode in einer in der Farbe des Füllgases leuchtenden Fläche ansetzt.

Zum richtigen Verständnis des Massentransportes im Lichtbogen ist die Untersuchung beider Bogenformen geboten.

I. Der normale Bogen.

Diese Bogenform erhält man bei frei in Luft brennendem

Bogen und ausreichender Stromstärke. Der Massentransport bei dieser Art der Entladung lässt sich bei Anwendung von Elektroden von verschiedenem Material erfolgreich untersuchen, da man dann die Ausbreitung des Anoden- und Kathodenmaterials getrennt beobachten kann. Mit Hilfe der Intensität des durch die Atome emittierten Linienspektrums konnte, wie in der Einleitung bereits gesagt wurde, der Konzentrationsverlauf der Materie im Bogenkern bestimmt werden.

Der Intensitätsverlauf der Metalllinien hängt davon ab ob das Metall Kathode oder Anode ist und ob es unten oder oben im Bogen steht. Die nachfolgenden Beobachtungen beziehen sich auf der Transport in einer Bogenentladung zwischen einer Metall- (*Cu, Ag, Fe*) und einer Kohlelektrode (Die Bogenlänge betrug 1–3 cm, die Stromstärke schwankte zwischen 2 und 5 Ampère).

Befand sich die Metallanode oberhalb der Kohlelektrode, dann war der Abfall der Metaldampfkonzentration im Bogenkerne viel grösser als bei umgekehrter Anordnung der Elektroden. War die Metallelektrode dagegen Kathode, dann fand man einen starken Abfall dicht bei der Elektrode, unabhängig von der Anordnung der Elektroden.

Aus diesen Tatsachen folgt bereits einiges über die Zusammenwirkung der 3 Faktoren die den Massentransport bestimmen. Es sind das: Transport durch die Luftströmung, Transport durch Diffusion und Transport durch das elektrische Feld. Es ist leicht einzusehen dass in diesem frei brennenden Bogen mit Metallanode, der Transport durch das elektrische Feld nicht viel grösser sein kann als der Transport durch den Luftstrom.

Bezeichnen wir den Ionisationsgrad des Metaldampfes mit α , die Feldstärke im Bogenkern mit E und mit u die Beweglichkeit der Metallionen, dann lässt sich die Transportgeschwindigkeit des elektrischen Feldes darstellen durch αEu . Bedeutet V die Geschwindigkeit des Luftstroms, dann wird in dem Fall, in dem die Anode oben angeordnet ist, die Geschwindigkeit mit der die Metallatome sich zur Kathode bewegen $\alpha Eu - V$. Steht die Anode unten, dann wird diese Geschwindigkeit $\alpha Eu + V$. Es ist klar, dass je grösser die Geschwindigkeit ist mit der die Metallatome zur Kathode getrieben werden, desto kleiner die Zeit ist die ihnen zur Verfügung steht um aus dem Kerne zu diffundieren und desto kleiner wird auch der Konzentrationsabfall sein. Aus der Tatsache, dass der Konzen-

trationsabfall bei obenstehender Anode wesentlich grösser ist als bei unten befindlicher, erhellt, dass V sicher mindestens ebenso gross sein muss als αEu , mit anderen Worten: der Transport durch den Luftstrom ist ebensogross wie der Transport durch das elektrische Feld.

II. Der Glimmbogen.

Man verfügt über 3 Methoden um diese Entladung zu erzeugen: 1°. Die Verringerung der Stromstärke unter einen kritischen Wert. 2°. Verringerung des Luftdrucks und 3°. Die Bogenentladung in sauerstofffreier Atmosphäre.

Letztere Methode wurde angewandt, da es erwünscht war den Glimmbogen und den normalen Bogen unter möglichst gleichartigen Umständen (Stromstärke, Druck des Füllgases) zu beobachten. Das Gefäss eines Vacuumbogens wurde mit H_2 gefüllt und in dieser H_2 -Atmosphäre liess man 20 sec. lang den Bogen bei etwa 2 Ampère brennen. Das Oxydhäutchen, das sich stets auf der Metallanode befand, wurde dadurch teilweise reduziert. Danach wurde das H_2 durch N_2 ersetzt und in dieser N_2 Atmosphäre wurde erneut ein Bogen entzündet. Es erwies sich nun als möglich, bei einer Stromstärke bis zur 3 Amp. einen Glimmbogen zu erhalten.

Bei mehr als 3 Amp. erhielt man einen normalen Bogen der sich jedoch was Massentransport betrifft, von dem normalen Bogen in der Luft typisch unterschied, wie aus Fig. 1 ersichtlich ist. Fig. 1b stellt die Aufnahme eines Bogens in Luft zwischen obenstehender Ag-Anode und einer Kohlekathode da. Fig. 1a zeigt eine Aufnahme desselben Bogens in einer N_2 Atmosphäre nach Reduktion der Anode. Die Stromstärke betrug in beiden Fällen 4 Amp, die Bogenlänge war etwa 1 cm. Man sieht, dass der bereits beschriebene starke Abfall der Ag Resonanzlinien in Fig. 1b, in Fig. 1a fast völlig fehlt. Der Abfall ist sogar in gewisser Hinsicht umgekehrt, indem das Intensitätsmaximum an der Kohlekathode liegt. Weiterhin ist die Intensität der Ag-Linien in Fig. 1a viel schwächer als in Fig. 1b. Daraus ist zu entnehmen, dass die Metaldampfkonzentration nach Reduktion der Anode abgenommen hat. Aus dem Intensitätsabfall folgt, dass bei der geringeren Metaldampfkonzentration in dem Bogen nach Reduktion der Anode, der Wert von $\alpha Eu - V$ viel grösser sein muss als in dem frei brennenden Bogen in dem mehr Metaldampf sich befindet. Da E , u und V für beide Ent-

Fig.1

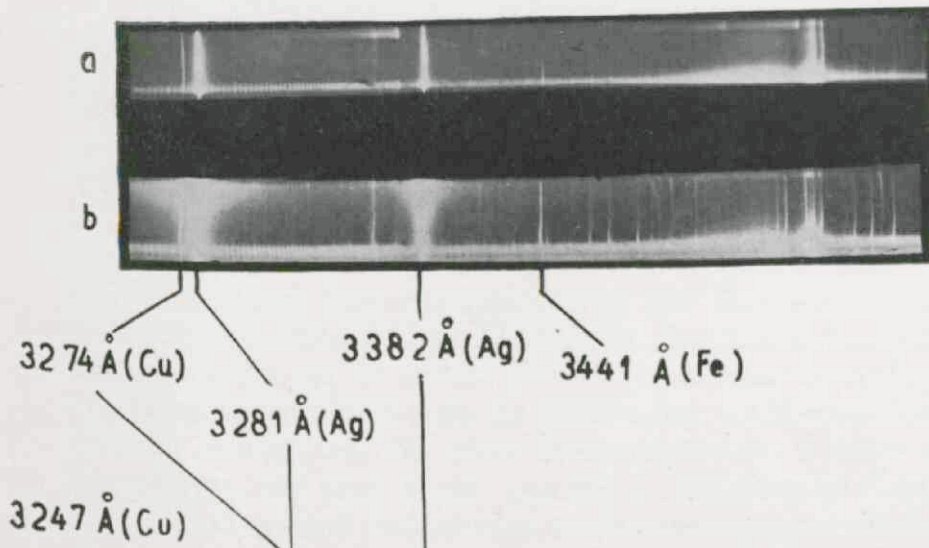


Fig.2

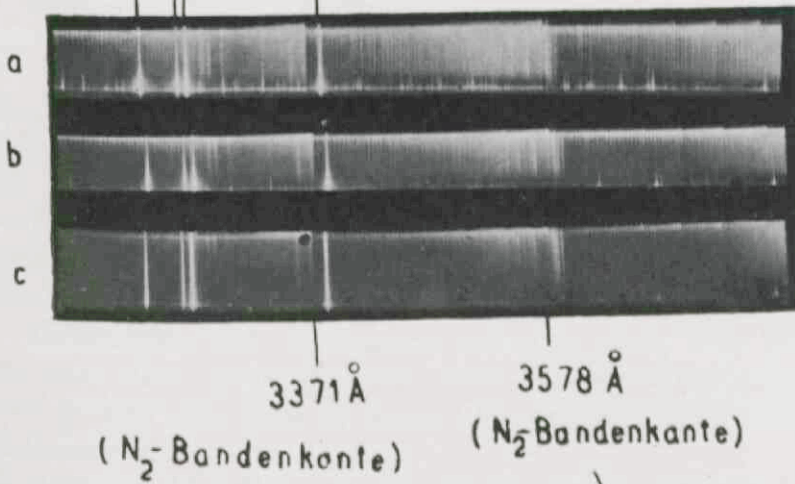
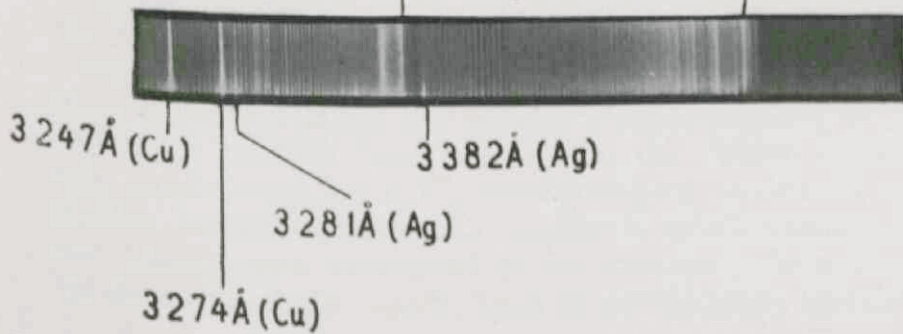


Fig. 3



ladungen etwa gleich gross sind, muss diese Zunahme des Wertes von $xEu - V$, einem starken Anwachsen von x zugeschrieben werden.

Wenden wir uns jetzt dem Massentransport im Glimmbogen zu. Bei dieser Entladungsform kommt, wie oben erwähnt wurde, allein von der Kathode Material in dem Bogen. Es fällt sofort auf, dass dieser Massentransport von der Reduktionszeit der Kathode in starkem Masse abhängig ist. Zur Veranschaulichung mögen die Fig. 2a, 2b und 2c dienen. Fig. 2c zeigt die Aufnahme des Glimmbogens zwischen Ag Elektroden, nach einer Reduktionszeit von 20 sek, bei einer Stromstärke von 2 Amp, einer Bogenlänge von etwa 8 mm und bei untenstehender Kathode. Fig. 2b und 2a sind Aufnahmen desselben Bogens, ebenfalls bei einer Stromstärke von 2 Amp, nach einer Reduktionszeit von 40 Sek. (Aufnahme 2a wurde länger belichtet als die 2 nachfolgenden Aufnahmen.) Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die längere Reduktionszeit

- 1°. die Emission der N_2 Banden sehr stark zugenommen hat;
- 2°. der Intensitätsabfall der Ag Linien stärker geworden ist.

Aus Fig. 2a geht deutlich hervor, dass die N_2 -Bandenemission durch die Anwesenheit von Metaldampf stark abgeschwächt wird. An der Kathodenseite brechen die Bandenlinien recht scharf ab, während die Metalllinien dort gerade ganz besonders intensiv sind.

Weiter zeigt sich, dass im Bogen bei kurzer Reduktionszeit der Elektroden, die N_2 Banden schwach sind. Das bedeutet nach dem eben gesagten, dass dort die Metaldampfkonzentration grösser sein muss als bei der Bogenentladung bei längerer Reduktionszeit.

Je weniger Metaldampf sich im Bogenkern befindet, um so stärker erweist sich auch hier der Transport durch das elektrische Feld, da ja in dem Bogen mit weniger Metaldampf die Metallatome stärker gegen die Kathode getrieben werden als bei Vorhandensein vielen Metaldampfs.

Liess man den Glimmbogen einige Minuten in N_2 brennen, dann stellte sich häufig eine normale Bogenentladung ein. Dabei war auch deutlich Oxydbildung auf der Anode wahrnehmbar, anscheinend durch O_2 Verunreinigung in dem N_2 aus der Bombe. Bei diesen Versuchen zeigte sich eigenartigerweise, dass der Glimmbogen manchmal in eine Entladungsform überging, bei der weder an der Anode, noch an der Kathode, Metaldampf

entstand. Für das Auge erschien der Bogen vollkommen rot ohne jede Metalllinienemission, nur ab und zu leuchteten sie an der Kathode kurz auf. Dabei war auffallend, dass der Kathodenfleck, der – auf der durch Reduktion gereinigten Kathode – erst sehr beweglich war, plötzlich ziemlich ruhig stand. Diese Entladungsform hatte man sowohl bei *Cu*- als *Ag*-Elektroden. Für *Cu* konnten wir diese Entladungsform, durch Aufnahme mit dem Spektrographen festlegen (Fig. 3). Hier laufen die N_2 -Banden durch bis an die Kathodenoberfläche. Es fand sich keine Methode, die Entladungsform unabhängig vom Zufall zu erhalten. Sie entstand fast nie, wenn die Kathode stark reduziert war.

Aus den eben beschriebenen Tatsachen ergeben sich verschiedene Folgerungen, die 1° das Verdampfen der Elektroden, 2° die weitere Ausbreitung des Materials im Bogenkern betreffen.

Zu 1. Seit der Entdeckung des Glimmbogens (2) ist die Notwendigkeit des Vorhandenseins eines Oxydhäutchens auf der Anode zum Verdampfen des Anodenmaterials, bekannt. Man kann sich vorstellen, dass bei einer oxydfreien Anodenoberfläche, die im Anodenfleck der Elektrode zugeführte Wärme, so schnell fortgeleitet wird, dass die Temperatur zu optisch wahrnehmbarer Verdampfung zu niedrig ist. Ist die Anode jedoch von einem Oxydhäutchen bedeckt, so kann durch dessen geringeres Wärmeleitvermögen, eine viel höhere Temperatur entstehen. Durch die hohe Temperatur wird das Oxyd zerlegt, dabei entsteht der Metaldampf. Es wäre natürlich auch möglich, dass geschmolzenes Anodenmaterial auf das Oxydhäutchen gelangt und dort verdampft.

Dass bei einem Bogen mit *Au* Anode und Kathode aus anderem Material die *Au* Linien fehlen, (1) dürfte dem Mangel eines Oxydhäutchens auf der schwer oxydierbaren Goldoberfläche zuzuschreiben sein.

Dass auch bei dem Materialverlust an der Kathode, die Oxydschicht von Bedeutung ist, ergibt sich, wie erwähnt aus der geringeren Metaldampfkonzentration bei stärker reduzierter Anode. Die Entstehung der Bögenform ohne Elektrodenmaterial im Bogenkern, dürfte auf die Bildung eines Oxydhäutchens auf der Kathode die schwer zerlegbar ist, zurückzuführen sein (Oxyd, herkommend aus einer Verunreinigung des Kathodenmaterials z.B. *Cr*).

Zu 2. Die Berechnung des erwähnten Intensitäts (=Konzen-

trations)abfalls im Bogenkerne, wobei der Transport durch Luftströmung, Diffusion und elektrisches Feld in Rechnung gestellt wurde, stösst auf viele Schwierigkeiten. Das Problem wird einfacher, wenn man einen der Faktoren vernachlässigen kann. Es zeigte sich, dass bei dem frei brennenden Bogen mit Metallanode der Transport durch die Luftströmung mindestens ebensogross ist wie der Transport durch das elektrische Feld. Bei genügend kleiner Metaldampfkonzentration im Bogen nahm der Ionisationsgrad des Metaldampfes sogar dermassen zu, dass der Transport durch den Luftstrom von dem Transport durch das elektrische Feld noch übertroffen wurde (wir werden hierauf im Abschnitt 2 noch ausführlicher zurückkommen). Um in einem frei brennenden Bogen einen der Faktoren die den Massentransport bestimmen, vernachlässigen zu können, benützt man am besten einen Bogen mit untenstehender Metallanode. Durch Fehlen eines starken Abfalls an der Elektrode ist in diesem Bogen die Metaldampfkonzentration optimal gross (s. Seite 4). Entsprechend dieser Überlegung wurde folgendes Experiment am Bogen mit untenstehenden Anode ausgeführt. Da man im voraus das zu erwartenden Messresultat nicht übersehen konnte, wurde erst gemessen und danach untersucht, ob das Ergebnis mit dem Massentransport durch Diffusion und Luftströmung in Einklang zu bringen war. Um den Einfluss der Diffusionskonstante (D) auf den Intensitätsabfall bei diesem Versuch verfolgen zu können, wurde eine aus 3 Metallen bestehende Legierung (96% Ag , 2% Cu , 2% Au) als Anode benutzt. Nimmt man an, dass das Verhältnis der Diffusionskonstanten gegeben ist durch das Verhältnis der Wurzeln der Atomgewichte, so kommt man zu folgenden Zahlen.

$$D_{Cu} : D_{Ag} : D_{Au} = 1,65 : 1,27 : 1$$

Die Kohlekathode war im Gegensatz zur festen Anode, verstellbar. Die Metallanode wird nämlich durch die Bogenentladung nur sehr wenig verbraucht, während die Kohlekathode rasch aufgezehrt wird. Durch Nachregulierung der Kathode liess die Bogenlänge sich konstant halten. Um das störende Schwanken des Kerns, verursacht durch die Luftströmungen im Raume zu verhindern, wurde der Bogen von einem metallenen Zylindermantel (Durchmesser 4 cm, Höhe 6 cm), in der sich ein vertikaler Spalt befand, umgeben. Quer zu dieser Öffnung waren im Abstand von 0.67 cm von einander

Metalldrähte gespannt. Ein Nachteil dieses Mantels war die stärkere Neigung des Kathodenflecks, zu „klettern“. Mit Hilfe einer Quarzlinse wurde der Bogen verkleinert auf dem Spalt eines Hilger *E1* Quarzspektrographen abgebildet. Der Abstand zwischen Lichtquelle und Linse betrug etwa 1 m, war also hinsichtlich des Radius des Zylindermantels recht gross. Stellte man auf den Bogenkern ein, so wurden dadurch gleichzeitig die Metalldrähte scharf abgebildet. Auf der Platte erschienen also die Spektrallinien durch Streifen unterteilt. Die Linien wurden in der Mitte zwischen den Teilstrichen durchfotometriert. Schwärzungsmarken erhielt man nach der Methode der Spaltbreitevariation. Auf diese Weise mass man die Intensität in verschiedenen 0.67 cm von einander entfernt liegenden Punkten des Bogenkerns. Die Höhe des nächstgelegenen Metalldrahtes über der Anode, wurde aus dem Abstand in der Abbildung bestimmt. Messungen wurden vorgenommen an der *Ag* Linie bei $\lambda = 2938 \text{ \AA}$, der *Au* Linie bei $\lambda = 3029 \text{ \AA}$ und den *Cu* Linien bei $\lambda = 3036$ und 5106 \AA . Durch den geringen Unterschied ihrer Wellenlänge konnten die erstgenannten Linien gleichzeitig fotografiert werden. Die Scharfeinstellung auf den Spalt des Spektrographen erfolgte zuerst visuell mit Hilfe des grünen *Ag* Lichtes. Wieweit die Linse dann noch verschoben werden musste, um für $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ eine scharfe Abbildung zu liefern, wurde durch Berechnung festgestellt. Das Ergebnis der Messungen zeigt Figur 4.

Hieraus folgt, dass der Intensitätsabfall ungefähr dargestellt werden kann durch $I = \frac{A}{z} (z + 0,1$ ist die Höhe in cm über der Anode) unabhängig von der Diffusionskonstante. Die Kurve 2' bedarf noch einige Erklärung. Es zeigte sich, dass trotz des Schutzzyinders der Bogenkern einige Beweglichkeit behielt. Da die Beweglichkeit nicht in allen Gebieten des Kerns gleich gross war, (der Kern war an der Kathode unruhiger als an der Anode) so konnte hier eine Fehlerquelle liegen. Um das festzustellen, wurde der Abfall mit einer Versuchsanordnung gemessen, die den Einfluss der seitlichen Verschiebungen des Kerns eliminierte. Zwischen abbildende Linse und Spektrographenspalt, wurde eine Zylinderlinse aufgestellt (Zylinderachse vertikal) die die abbildende Linse wiederum auf den Spalt des Spektrographen abbildete.

Es ist leicht einzusehen, dass, so lange die seitlichen Ver-

schiebungen nicht zu gross sind, die Intensität in den verschiedenen Punkten des Bildes konstant sein wird. Diese Anordnung war jedoch nicht lichtstark und dadurch für die Messung der schwächeren Linien bei $\lambda = 3000 \text{ \AA}$ ungeeignet. Wie die Figur

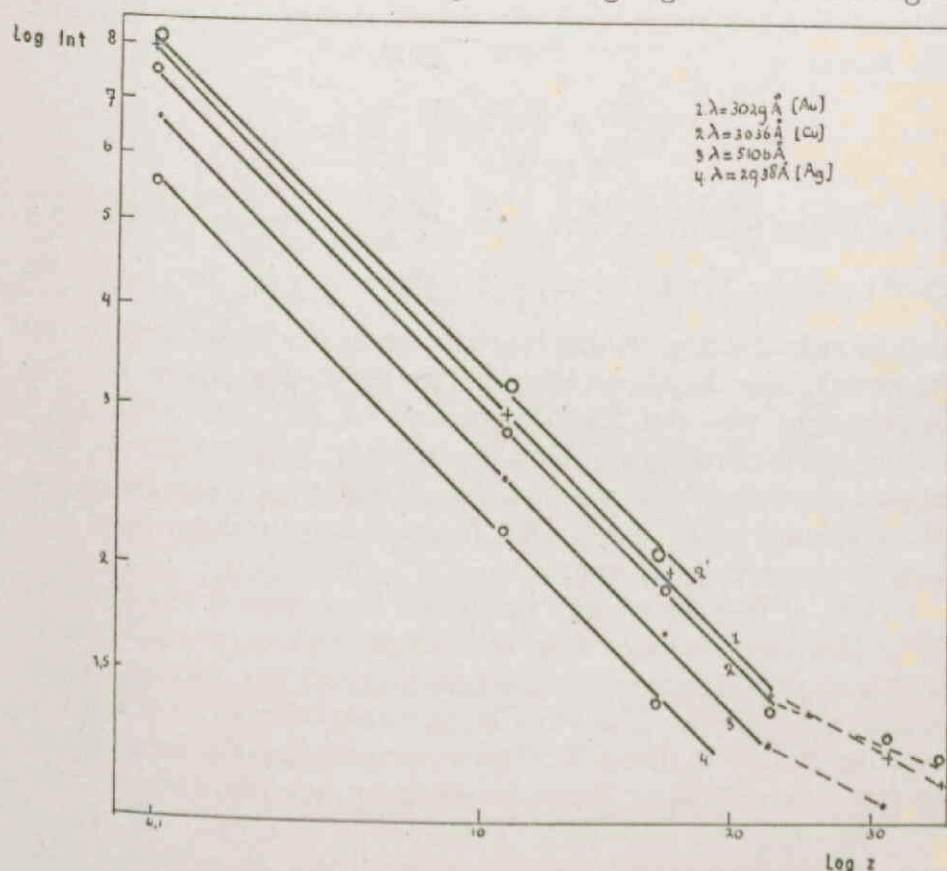


Fig. 4.

zeigt, ist übrigens der Unterschied in der Beweglichkeit in den verschiedenen Höhen des Kerns von geringem Einfluss auf den Intensitätsabfall. Untersuchen wir nun inwieweit das gefundene Ergebnis in Übereinstimmung ist mit dem Transport durch Luftstrom und Diffusion. Nennt man die Zahl der Metallatome in einem bestimmten Volumelement(dv) ndv , z die Höhe von dv über der Anode, r den Abstand zur Symmetrieachse der Bogenentladung, V die Geschwindigkeit des Luftstroms und D die Diffusionskonstante des Metaldampfes, dann ist

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial n}{\partial r} \right) + D \frac{\partial^2 n}{\partial z^2} - V \frac{\partial n}{\partial z} = 0 \quad (1)$$

die Bedingung für einen stationären Zustand.

Die ersten beiden Glieder dieser Gleichung beschreiben den Massentransport durch Diffusion, das letzte den Transport durch den Luftstrom. Man sucht die Lösung, die für r und (oder) $z = \infty$ null, und für $r = 0$ unendlich ist. Für den Fall, dass D und V Konstanten sind, ist eine derartige Lösung bekannt. Sie lautet (3)

$$n = \frac{C e^{\frac{V}{2D}(z-\rho)}}{\rho}$$

wobei C eine Konstante und $\rho = \sqrt{z^2 + r^2}$ ist. Für einen beliebigen Punkt auf der Symmetrieachse für den $z = \rho$ ist, ist $n = \frac{C}{\rho}$. Die Diffusionskonstante kommt hierbei nur in der Konstante C zum Ausdruck, der Konzentrationsabfall längs der Achse ist also unabhängig von der Diffusionskonstante. In dem tatsächlich vorliegenden Problem jedoch ist sowohl D als auch V eine Funktion von r , da Temperatur und Geschwindigkeit des Gases nicht überall gleich sind. Die Temperaturverteilung lässt sich folgendermassen skizzieren: (4)

Gebiet a : Bogenkern mit uniformer Temperatur von $6000^\circ K$ (Der Kerndurchmesser war in diesem Fall $0,15$ cm, Stromstärke 2 Amp.). Gebiet b : Übergangsgebiet mit starkem Temperaturabfall. Über dieses Gebiet ist wenig bekannt. Wir nehmen an, dass die Breite dieses Gebiets zu vernachlässigen ist und dass es sich also um einen Temperatursprung handelt. Gebiet c : der Bogenmantel mit uniformer Temperatur von $3500^\circ K$. Es ist nötig annäherungsweise die Grösse der Konstanten D und V zu kennen. Die Diffusionskonstante D_a im Bogenkern wird nicht viel grösser als 10 sein (vergl. die Diffusionskonstanten der Alkalimetalle auf Seite 42), in Übereinstimmung damit D_c etwa 5 . Angenommen wird, dass $V_a = V_c \approx 100$ cm/sec. ist. Im Gebiet C genügt die Formel 2 der Gleichung 1, mit $V_c = 100$ und $D_c = 5$ an Stelle von V und D , da V_c und D_c als hinreichend konstant angesehen werden können. Ist r nicht zu gross, ($r < 0,4$ cm) dann kann man die Lösung von 1 annäherungsweise darstellen durch

$$n_z = \frac{C}{z} \left[1 - r^2 \left(\frac{5}{z} + \frac{1}{2z^2} \right) \right]$$

n_z ist also von der Form $\frac{C}{z} f(z, r)$, worin $f(z, r)$ ungefähr 1 und mit

z wenig veränderlich ist. Man kann nun eine Lösung suchen die die gleiche Form hat und auch für das Gebiet a , gültig ist. (Etwas besser, aber viel umständlicher ist die Form $\frac{c}{\rho} f(z, r)$.) Nach

Substitution von $\frac{c}{z} f(z, r)$ in 1 erhält man

$$\frac{\partial}{\partial r} \left(r D \frac{\partial f}{\partial r} \right) + r \left(\frac{2D}{z^2} + \frac{V}{z} \right) f = 0. \quad (2)$$

Man kann diese Gleichung, da f ungefähr 1 sein muss, integrieren und kommt dann zu

$$f(z, r) = 1 - \int_0^r \frac{dt}{tD} \int_0^t \left[\frac{2D(u)}{z^2} + \frac{V}{z} \right] du. \quad (3)$$

$f(z, r)$ ist also tatsächlich ungefähr 1 für $r < 0,1$. Für $z = 0,5$ und $r = 0,1$ wird $f = 0,91$. Für $z = 2$, $r = 0,1$ wird $f = 0,97$

Weiter ist leicht einzusehen, dass $\frac{\partial f}{\partial z}$ und $\frac{\partial^2 f}{\partial z^2}$, gegenüber $\frac{1}{z}$ und $\frac{1}{z^2}$ zu vernachlässigen sind, sodass Substitution von $\frac{c}{z} f(z, r)$ in 1,

tatsächlich zur Gleichung 2 führt. Untersuchen wir nun in wie weit in den Punkten $r = 0,1$ und $z > 0,5$, n_e und $n_0 = \frac{c}{z} f(z, r)$ aneinander anschliessen, inwieweit also

$$n_0 = n_e \text{ und } \frac{\partial n_e}{\partial r} = \frac{\partial n_0}{\partial r} \text{ erfüllt ist.}$$

Man findet: für $z = 0,5$ und $r = 0,1$ wird $\frac{n_0}{n_e} = 1,03$ und

$$\frac{\frac{\partial n_0}{\partial r}}{\frac{\partial n_e}{\partial r}} = 1,08$$

für $z = 2$ und $r = 0,1$ wird $\frac{n_0}{n_e} = 1,00$ und $\frac{\frac{\partial n_0}{\partial r}}{\frac{\partial n_e}{\partial r}} = 1,02$.

Es gibt also im Gebiet $z > 0,5$ cm eine Lösung der Gleichung 1 von der Form

$$\begin{aligned} n &= n_e & r > 0,1 \\ n &= n_0 & r < 0,1 \end{aligned}$$

Für $r = 0$ geht diese Lösung über in $n = \frac{c}{z}$.

Die Tatsache, dass für $z > 0,5$ cm, $n_c = \frac{c}{z}$ ist, steht, wie hiermit bewiesen ist nicht im Widerspruch zum Massentransport ausschliesslich durch Diffusion und Luftströmung.

B. Die Rolle des Elektrodenmaterials in einer Bogenentladung.

Bereits unter A. wurde erwähnt.

1°. Dass der Ionisationsgrad des Metall-(Cu, Ag)dampfes im Bogenkern, sowohl beim normalen- als beim Glimmbogen, mit zunehmender Dichte des Metaldampfes abnimmt.

2°. Dass die N_2 -Bandenemission durch Anwesenheit von Metaldampf stark abgeschwächt wird.

Um hieraus einen Schluss ziehen zu können, muss man zunächst wissen wie im normalen und wie im Glimmbogen die Anregung und Ionisation der Metallatome zustande kommt. Auf einer freien Weglänge entnimmt das Elektron dem elektrischen Feld so wenig Energie (etwa $2,5 \times 10^{-2}$ Volt), dass Anregung und Ionisation kaum auf diese Weise zustande kommen dürften. Als einzige Möglichkeit bleibt thermische Anregung und Ionisation. Für den normalen Bogen ist die Bedeutung der thermische Anregung und Ionisation auch bereits experimentell bewiesen (4,5).

Das würde also bedeuten, dass Metaldampf im Bogenkern eine Temperatursenkung hervorbringt. In diesem Zusammenhang sei auf die bereits lang bekannte Tatsache hingewiesen, dass Einbringen von Alkalimetaldampf in einen Kohlebogen die Emission der anfangs sehr intensiven CN Banden, stark herabsetzt und gleichzeitig die Temperatur erniedrigt. Cu und Ag scheinen also gleichfalls diese „abkühlende“ Wirkung zu besitzen.

Weiterhin soll untersucht werden, welche Rolle der im Bogen anwesende Metaldampf bei der Elektrizitätsleitung spielt. Die Leitung im Bogenkern ist sicherlich in erster Linie den dort befindlichen Elektronen zuzuschreiben (6). Wegen der grösseren Trägheit der Ionen kann man den Ionenstrom gegenüber dem Elektronenstrom vernachlässigen. Über die Herkunft dieser Elektronen ist man sich noch nicht ganz im Klaren. Das wichtigste Material über diese Frage stammt aus Messungen von

ORNSTEIN, BRINKMAN und BEUNES (5). Nur wenn man annimmt, dass die stets im Lichtbogen anwesenden leicht ionisierbaren Metallatome die Elektronen liefern, stimmen die Verhältnisse bei der Bogenentladung – jedenfalls bei einem Druck von weniger als 0,3 Atmosphären – mit COMPTON's Bogentheorie überein.

Ältere und weniger zuverlässige Resultate stammen von GROTRIAN. (7). Er nahm an einer, durch einen Luftwirbel stabilisierten, Bogenentladung von 1 m Länge Sondenmessungen vor. Er fand, dass sich der Potentialverlauf nahe der Elektrode, wo sich Elektrodenmaterial in nachweisbarer Menge befand, wenig unterschied von dem Potentialverlauf in der Mitte des Bogens, wo das Elektrodenmaterial fehlte. Durch die vielen unbekannten Faktoren die bei der Sondenmessung eine Rolle spielen, sind GROTRIAN's Messungen für unsere Fragestellung nicht auswertbar.

Es war nun naheliegend zu versuchen mit Hilfe des im vorigen Abschnitt beschriebenen Bogens die Messungen von GROTRIAN zu verbessern. Aus Fig. 4 ist abzulesen, dass die Intensität d.h. die Metaldampfkonzentration in 0,5 cm Abstand von der Anode 3 mal grösser ist als in 1,3 cm Abstand. Sind nun die Metallatome, die alleinigen Elektronenbildner, dann muss man in verschiedenen Höhen des Bogens verschiedenes Leitvermögen erwarten.

Der Widerstand in verschiedenen Teilen des Bogenkerns ist bestimmbar durch Messung der Bogenspannung als Funktion der Bogenlänge. Ist der Bogen nicht zu kurz, so kann man Anoden- und Kathodenfall bei Längenänderung als konstant betrachten. Die Zunahme der Spannung bei Zunahme der Länge kann man demnach allein auf die Zunahme des Widerstands des Bogenkerns, zurückführen. Ist E die Bogenspannung und L die Bogenlänge, dann darf man $\frac{\Delta E}{\Delta L}$ als dem Widerstand des Stückes ΔL das zum Bogenkern hinzugekommen ist, proportional betrachten.

Weil die Bogenspannung sich sehr empfindlich zeigte, für Luftströmungen im Raume, liess man die Bogenentladung in einem Zylinderglas (Durchmesser 3,5 cm) vor sich gehen. Das Bestreben des Kathoden-(Anoden)fleckes gegen die obere Elektrode hinauf zu „klettern“, verschwand ganz, wenn man diese Elektrode schnell rotieren liess.

Die Bogenlänge wurde bestimmt durch Projektion des Bogens auf einen Schirm. Der Fehler, welchen man bei dieser Bestimmung macht, weil die Kratertiefe unbekannt ist, hat hier keinen Einfluss, da es sich nur um die Längenvergrößerung handelte.

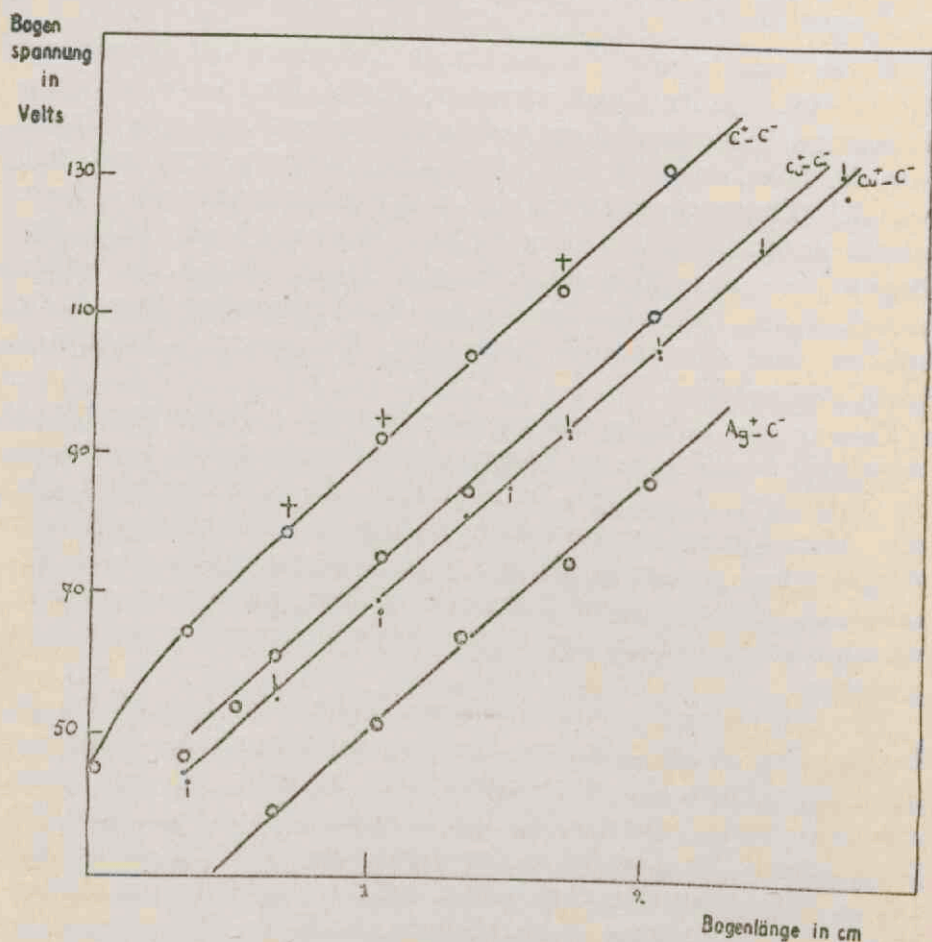


Fig. 5.

Die Figur zeigt, dass der Widerstand pro Längeneinheit in verschiedenen Höhen in dem Kerne konstant ist für den Ag^+-C^- den Cu^+-C^- und den C^+-C^- Bogen.

Die positive Elektrode befand sich bei diesen Messungen immer unten, nur die Charakteristik des Cu^+-C^- Bogens wurde auch bestimmt mit oben gestellter Anode (die mit i bezeichneten Messpunkte). In einem derartigen Bogen ist die Konzentration des Metaldampfes infolge des sehr starken Abfalles an der

Anode viel geringer als bei einer unten gestellten Anode (s. Seite 3). Dass die Metallatome eine untergeordnete Rolle spielen bei der Elektronenbildung scheint wieder zu folgen aus der Tatsache, dass auch hier die Charakteristik geradlinig ist und zusammenfällt mit der Charakteristik des Bogens mit vielem Metalldampf.

Wie aus der Figur ersichtlich, ist in dem Metall-Kohle Bogen, wie in dem Bogen zwischen Kohleelektroden, der spezifische Widerstand des Bogenkerns der gleiche. Dies würde wieder bedeuten, dass die Metallatome keine Rolle spielen bei der Elektronenbildung. Jedoch ist noch ein eventueller Unterschied in dem Durchmesser der Kerne der verschiedenen Bogen in Betracht zu nehmen. Um dies zu bestimmen, wurde der Bogen auf den Spalt eines Spektrographen abgebildet. Der Spalt stand dabei senkrecht auf der Bogenachse. Es wurde der Spalt so breit genommen, dass man die Linien senkrecht zur Dispersionsrichtung durchfotometrieren konnte.

Der Intensitätsverlauf wurde mittels Schwärzungsmarken bestimmt. Der Abstand, in welchen die Intensität auf die Hälfte der maximalen Intensität gesunken war, wurde als Mass für den Bogenquerschnitt genommen. Auf diese Weise fand man für das Verhältnis der Querschnitte des C-C Bogens und des Cu-C Bogens: 1,60.

Man findet also, dass in Wirklichkeit der Widerstand in einem C-C Bogen $2,5 \times$ so gross ist als in dem $\text{Cu}^+ - \text{C}^-$ Bogen. Der Metalldampf trägt also in einem Bogen mit Cu oder Ag Anode wesentlich bei zur Elektronenbildung.

Dass die Charakteristikmessungen ein anderes Resultat ergeben ist der Tatsache zuzuschreiben, dass an der Seite der Kathode, wenn auch in geringer Menge, immer Material in dem Bogenkern kommt.

Der konstante spezifische Widerstand könnte eine Folge sein der komplizierten Zusammenwirkung zwischen Anoden- und Kathodenmaterial.

Die folgende Tatsache zeigt ebenfalls eine Abnahme des Leitvermögens bei geringerer Metalldampfkonzentration: Verhindert man bei einem Kohlebogen das Abbrennen der Elektroden, indem man die Bogenentladung in einer N_2 Atmosphäre vor sich gehen lässt, so erhält man eine Entladung in welcher die Metalllinien (Metallverunreinigung der Elektroden) fehlen. Man beobachtet dabei eine bedeutende Zunahme des Kernquer-

schnitts. Die Charakteristik (s. in Fig. 8 die mit + bezeichneten Punkte) zeigt, dass $\frac{\Delta E}{\Delta L}$ konstant geblieben ist. Ähnliches wurde beobachtet beim Übergang des normalen Bogens in dem metallfreien Glimmbogen.

KAPITEL III.

TRANSPORT DER MATERIE IN EINER BUNSENFLAMME.

A. Einige Bemerkungen über den Massentransport.

Schon früher wurde der Transport durch Strömung und Diffusion in einem homogenen Strömungsgebiet besprochen (s. Seite 9). Erwähnt wurde die Differentialgleichung, die die Bedingung für eine stationäre Konzentrationsverteilung angibt und die Lösung dieser Gleichung wenn man es mit nur einem Quellpunkt zu tun hat. Die Differentialgleichung lautet:

$$D \Delta n - V \frac{\partial n}{\partial z} = 0. \quad (1)$$

worin $\Delta = \frac{\partial^2}{\partial x^2} + \frac{\partial^2}{\partial y^2} + \frac{\partial^2}{\partial z^2}$, $D \Delta n$ den Massentransport durch Diffusion und $V \frac{\partial n}{\partial z}$ den Transport durch den Luftstrom angibt.

Für die angegebene Lösung dieser Gleichung findet man

$$n = \frac{C e^{\frac{V}{2D}(z-r)}}{r} \quad (2)$$

worin r den Abstand des betrachteten Punktes von der Quelle, z die Höhe dieses Punktes über dem Quellpunkt, wenn man sich die Gasströmung in vertikal aufsteigender Richtung denkt, angibt. Nun bildet die Flamme bei Wahl eines geeigneten Brenners ein hinreichend homogenes Strömungsgebiet. Jedoch wird der Transport von Metallatomen in einer Flamme nicht allein bestimmt durch Diffusion und Strömung, sondern es können auch stets Atome Moleküle bilden und ferner muss man den Einfluss des elektrischen Feldes, das durch den Unterschied der Diffusionsgeschwindigkeit von Elektronen und Ionen entsteht, berücksichtigen.

Ausserdem wird es sich als notwendig erweisen, die Konzentrationsverteilung in einer Flamme berechnen zu können, wenn die Dichte der Materie in allen Punkten einer beliebigen Fläche

vorgeschrieben ist. Diese Fragen sollen nun nacheinander besprochen werden.

1. Die Wirkung der Molekülbildung.

Im Allgemeinen bilden Metallatome in einer Flamme Moleküle. So ist nach LADENBURG (8) das Verhältnis der Zahl der *Na*-Atome zur Zahl der *NaOH* Moleküle kleiner als 9:1. Da möglicherweise die Diffusionskonstante D' des Moleküls erheblich kleiner ist als die Diffusionskonstante D des Atoms, so ist es notwendig zu untersuchen inwiefern die Konzentrationsverteilung der Atome, durch die Wechselwirkung die zwischen Molekül und Atom besteht, beeinflusst wird. Es sei n dv resp. n' dv die Anzahl der Atome resp. Moleküle in einem Volumelement dv , An die Anzahl Atome, die pro sec. und cc durch Molekülbildung verschwinden und Bn' die Anzahl Atome, die pro sec. und cc wieder gebildet werden. Da sowohl die Anzahl der Atome als auch die Anzahl der Moleküle in jedem Volumelement konstant sein muss, werden die folgenden Differentialgleichungen erfüllt.

$$-An + Bn' - D\Delta n - V\frac{\partial n}{\partial z} = 0. \quad (3)$$

$$An - Bn' + D'\Delta n - V\frac{\partial n'}{\partial z} = 0. \quad (4)$$

Man kann nun annehmen, dass das chemische Gleichgewicht zwischen Molekülen und Atomen bei der hohen Temperatur der Bunsenflamme (2100° R) wenig beeinflusst wird durch den Massentransport, sodass folglich $An \approx Bn'$ oder $n' \approx \frac{A}{B}n$. Kombiniert man Gleichung 3 und 4, so kann man schreiben

$$\Delta n - \frac{V}{D} \left\{ 1 + \frac{\frac{A}{B} \cdot \frac{D}{D'}}{1 + \frac{A}{B}} \right\} \frac{\partial n}{\partial z} = 0 \quad (5)$$

Diese Formel ist identisch mit der Differentialgleichung für die Ausbreitung eines Metaldampfes, ausschliesslich durch Diffusion und Strömung, mit der Diffusionskonstante:

$$D_s = D \frac{1 + \frac{A}{B}}{1 + \frac{A}{B} \frac{D}{D'}}$$

Die Bestimmung der Konzentrationsverteilung der Atome ergibt demnach die scheinbare Diffusionskonstante D_s , während die Tatsache der Molekülbildung nicht in Erscheinung tritt. Man sieht ferner an dem Ausdruck für D_s , dass wenn auch $\frac{A}{B}$ dh. $\frac{n'}{n}$ klein ist, D_s doch erheblich von D differieren kann, falls $\frac{D}{D'}$ gross genug ist. Die leichten Atome werden gewissermassen durch die schweren Moleküle festgehalten.

2. Der Einfluss des elektrischen Feldes (9).

Bei einer Flammentemperatur von 2000°K . wird, vor allem wenn man es mit Alkalidampf zu tun hat, möglicherweise eine merkliche Ionisation stattfinden. Es ist klar, dass Elektronen viel schneller nach Orten geringer Metaldampfkonzentration diffundieren als die viel schwereren Ionen. Es entstehen so positive und negative Raumladungen und daher ein elektrisches Feld. Ist der Zustand stationär geworden, so hat sich ein elektrisches Feld gebildet das gerade ausreichend ist, um den Überschuss an Elektronendiffusion zu kompensieren. Nimmt man an, dass die Konzentration längs der z -Achse abnimmt, dass ferner $n_e dv$ die Anzahl Elektronen im Volumelement dv , μ_e die Beweglichkeit, D_e die Diffusionskonstante der Elektronen ist und E das elektrische Feld, dann muss beim stationären Zustand.

$$-D_e \frac{\partial n_e}{\partial z} = n_e E \mu_e \quad (6)$$

sein, oder da nach der Thomsonschen Formel $\mu_e = \frac{D_e e}{K T}$ ist,

$$\text{wird } \frac{\partial n_e}{\partial z} = \frac{E n_e e}{K T},$$

$$\text{demnach } E = - \frac{k T}{e} \frac{\partial n_e}{\partial z} \frac{1}{n_e}$$

Bezeichnet man nun die Diffusionskonstante der Ionen mit D_i , und setzt man die Anzahl Ionen in einem Volumelement $n_i dv$ der Anzahl-Elektronen im Volumelement gleich, (da schon ein geringer Unterschied in der Elektronen- und Ionenkonzentration ein starkes Feld erzeugt, ist das erlaubt) dann wird der Ionentransport durch das elektrische Feld dargestellt durch die Gleichung:

$$E n_i \frac{D_i e}{K T} = - D_i \frac{\partial n_i}{\partial z} \quad (7)$$

Man kann nun den Massentransport durch das elektrische Feld vergleichen mit dem Transport durch Diffusion, also mit $-D \frac{\partial n}{\partial x}$, wobei n die Anzahl der Atome pro cc sei.

Ist x der Ionisationsgrad des Metaldampfes, so ist das Verhältnis des Transportes durch das elektrische Feld, zum Transport durch Diffusion von Atomen gleich $\frac{x D_i}{D}$.

Betrachtet man zum Beispiel Na Dampf und nennt man P dessen Druck dann ergibt sich aus der Formel von SAHA (10) $\log \frac{x^3 P}{1-x^2} = \frac{5039 V}{T} + \frac{5}{2} \log T - 6,50$ (worin V die Ionisierungsspannung des Gases ist):

$$x = \frac{1,2 \times 10^{-6}}{\sqrt{P}}$$

Nimmt man den für den Ionisationsgrad günstigen Fall einer schwach gefärbten Na -Flamme an, in der die Anzahl Na -Atome pro cc ungefähr 10^{11} ist, (8) dann wird $x = 3,6 \times 10^{-3}$. Da nun D_i in Flammen sicher nicht grösser als D ist, ist demnach $\frac{x D_i}{D} \ll 1$. Man kann also den Transport durch das elektrische Feld vollständig vernachlässigen gegenüber den anderen Arten des Massentransportes.

3. Die Berechnung der Konzentrationsverteilung für den Fall, dass sie in einer gegebenen Fläche vorgeschrieben ist.

Es sei auf der Fläche $z = 0$ die Konzentrationsverteilung N_0 gegeben. (Die z Achse denke man sich parallel zur Richtung des Gasstroms). Gesucht wird nun die Lösung $f(x, y, z)$ der Differentialgleichung für den Massentransport, die gültig ist im Gebiet $z > 0$ und die den folgenden Grenzbedingungen genügt: für $z = 0$ muss $f = N_0$ und $\Psi(\infty) = 0$ sein. Es ist sicher möglich diese Lösung zu finden nach der Methode der Trennung der Variablen.

Da in allen später zu erwähnenden Fällen die Konzentrationsverteilung in der Fläche $z = 0$ zusammenfällt mit der Konzentrationsverteilung, die von einem einzigen Quellpunkt, gelegen im Raume $z < 0$, in dieser Fläche $z = 0$ erzeugt wird, so muss die Konzentrationsverteilung die dieser Quellpunkt in $z > 0$ hervorbringt, die gesuchte Lösung sein.

B. *Die Bestimmung der Diffusionskonstante aus dem Massentransport.*

Im vorigen Abschnitt wurde ausgeführt, wie man in verschiedenen Fällen mit Hilfe der Konstanten V und D die Konzentrationsverteilung des Metaldampfes in einer Flamme berechnen kann. Umgekehrt kann uns die Messung der Konzentrationsverteilung Kenntnis geben von der Grösse der Konstante D , da V direkt bestimmbar ist. Derartige Messungen sind im Allgemeinen mit

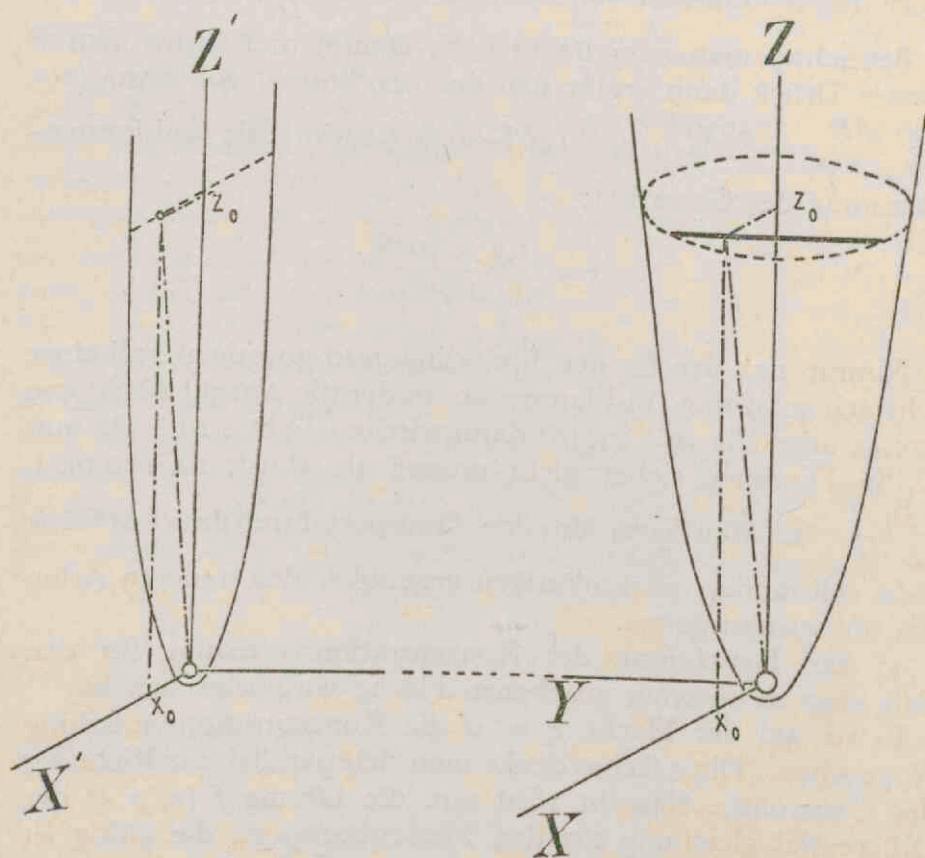


Fig. 6.

erheblichen Schwierigkeiten verbunden. Bei der Untersuchung der Konzentrationsverteilung von Alkalimetalldämpfen in einer Flamme kann man sich des Linienspektrums bedienen, das diese Metalle in der Bunsenflamme emittieren, da die Beziehung zwischen der Zahl der Atome und der emittierten Intensität bestimmbar ist. Davon wurde durch BECKER, H. A. WILSON u.a. (11) Gebrauch gemacht, um die Diffusionskonstanten dieser Metalle zu messen. Bei ihnen wurde bei diesen Messungen stets

die Flamme abgebildet; jedoch wurde nicht berücksichtigt, auf welche Weise die Abbildung des leuchtenden Dampfes in einer Flamme vor sich geht. Die Intensitätsverteilung in diesem Bilde soll nun näher untersucht werden. Dabei kann man zwei Fälle unterscheiden:

1. Die Konzentrationsverteilung in der Flamme wird durch einen Quellpunkt verursacht.

Man denke sich in der Flamme ein rechteckiges Achsenkreuz, in dessen Nullpunkt der Quellpunkt liegt. Die z -Achse laufe parallel der Richtung des Gasstroms, die y -Achse durch den Mittelpunkt der abbildenden Linse. In die Abbildungsfläche, die parallel ist zur xoz Fläche der Flamme, legt man ein $x'z'$ Achsenkreuz mit dem Nullpunkt im Bildpunkt des Quellpunkts. Die x' resp. z' Achse der Abbildung entsprechen dabei der x resp. z Achse der Flamme. Nehmen wir an, dass die Grösse des abzubildenden Gebiets klein sei im Verhältnis zum Abstand des Quellpunkts von der Linse, dann kann man sagen, dass die leuchtenden Teilchen auf einer Geraden parallel zur y -Achse gelegen (annähernd) in einem Punkt abgebildet werden.

Ist also die Vergösserung der Abbildung gleich 1, dann entspricht die Linie $x = x_0$ $z = z_0$ dem Punkt $x' = x_0$, $z' = z_0$. Ist N die Gesamtzahl aller auf dieser Linie gelegenen Teilchen, dann ist die Intensität im entsprechenden Bildpunkt (x_0 , z_0), bei starker Selbstabsorption des emittierten Lichtes proportional \sqrt{N} und bei fehlender Selbstabsorption proportional N (s. Seite 24). N wird nun folgendermassen berechnet. Ist r der Abstand des Quellpunktes von der erwähnten Geraden $x = x_0$, $z = z_0$, dann ergibt sich für N .

$$N = 2 C e^{\frac{Vz}{2D}} \int_0^{\infty} \frac{e^{-\frac{V}{2D}(x^2+y^2)^{\frac{1}{2}}}}{(r^2+y^2)^{\frac{1}{2}}} dy. \quad (8)$$

Setzt man $t^2 = 1 + \frac{y^2}{r^2}$, dann ist.

$$N = 2 C e^{\frac{Vz}{2D}} \int_1^{\infty} \frac{e^{-\frac{Vrt}{2D}}}{\sqrt{t^2-1}} dt.$$

oder $N = C e^{\frac{Vz}{2D}} f(p)$, wobei $p = \frac{Vr}{2D}$ ist.

Es ist leicht einzusehen, dass $f(p)$ der Differentialgleichung

$$\frac{d^2 f}{dp^2} + \frac{1}{p} \frac{df}{dp} - f = 0$$

genügt, wenn man in Rechnung stellt, dass

$$\int_1^\infty \frac{te^{-pt}}{\sqrt{t^2-1}} dt = p \int_1^\infty \sqrt{t^2-1} e^{-pt} dt \text{ ist.}$$

Für diese Besselsche Differentialgleichung nullter Ordnung für rein imaginäres Argument wird eine Lösung verlangt die für $p=0$ unendlich ist und für $p=\infty$ verschwindet. Bekanntlich wird diese für $p > 10$ (diese Bedingung ist bei den folgenden Messungen stets erfüllt) asymptotisch gut dargestellt durch

$$f(p) = \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{-p}}{p^{1/2}}$$

Hieraus ergibt sich, dass $N = C \sqrt{\frac{\pi}{2}} \frac{e^{\frac{V}{D}(z-r)}}{r^{1/4}}$ ist. (9)

Bei starker Selbstabsorption des emittierten Lichtes ist die Intensität I in Punkte x, z , \sqrt{N} proportional. Da nun in allen hier zu erwähnenden Fällen $\frac{x}{z} < 1$, wird $z-r$ annäherungsweise gut dargestellt durch $\frac{x^2}{2z}$.

So findet man dass bei genügender Selbstabsorption, die Intensität im Bildpunkt x, z dargestellt wird durch

$$I = \text{const.} \frac{e^{-\frac{V}{8D} \frac{x^2}{z}}}{r^{1/4}} \quad (10)$$

Selbstverständlich ist dieser Formel zu entnehmen dass die Intensitätsverteilung der z' Achse symmetrisch ist, d.h. symmetrisch in Bezug auf die Linie, die durch das Bild des Quellpunktes in der Richtung des Gasstroms verläuft. Der Intensitätsverlauf längs dieser Geraden wird beschrieben durch $I = \frac{C}{r^{1/4}}$ und ist demnach von der Diffusionskonstante unabhängig. Dieser Intensitätsverlauf ist daher zur Bestimmung von D

unbrauchbar. Dagegen ist der Intensitätsverlauf senkrecht zur Symmetrieachse in hohem Masse von D abhängig und so zur Bestimmung von D bestens geeignet.

2. Die Konzentrationsverteilung wird nicht nur von einem Quellpunkt hervorgerufen.

In allen zu erwähnenden Fällen wird der Verlauf von I bei einem gegebenen Wert von n beschrieben durch $C e^{-\frac{B(z)x^2}{z}}$, also analog dem durch einen einzigen Quellpunkt verursachten Intensitätsverlauf. Allerdings ist B nun keine Konstante sondern mit z variabel. Es gibt (s. Seite 23) nun einen Punkt $z = -z_0$ der als Quellpunkt aufgefasst die gemessene Intensitätsverteilung ergibt. Es ist also $\frac{B(z)}{z} = \frac{C}{z + z_0}$ wobei $C = \frac{V}{8D}$.

KAPITEL IV.

DIE DIFFUSIONS KONSTANTEN DER ALKALIMETALLE.

A. *Der Zusammenhang zwischen der Intensität des emittierten Lichtes und der Anzahl der Atome.*

Wie im vorigen Kapitel ausgeführt wurde, entspricht der durch einen einzigen Quellpunkt verursachten Dichteverteilung von leuchtendem Alkalidampf in einer Bunsenflamme, eine sehr einfache Intensitätsverteilung in der Abbildung.

Die Messung dieser Intensitätsverteilung wird die Diffusionskonstante des Dampfes ergeben. Um eine punktförmige Quelle des Metaldampfes so gut wie möglich zu realisieren brachten H. A. WILSON u.a. einfach eine Alkalisalzperle in eine Bunsenflamme und untersuchten in hinreichendem Abstand von der Perle die Intensitätsverteilung in der auf diese Weise gefärbten Flamme. Bei der Berechnung der Intensität wurde angenommen, dass die Intensität in einem Bildpunkt entweder der Anzahl der Atome N , die diese Intensität erzeugt, oder \sqrt{N} proportional ist. Theoretische Betrachtungen (12) lehren uns, dass zwischen der Anzahl der Atome und der emittierten Intensität eine recht komplizierte Beziehung besteht. Drei Gebiete lassen sich unterscheiden.

Ein erstes Gebiet von geringer Selbstabsorption in dem die Intensität N proportional ist, ein Zwischengebiet und ein drittes

Gebiet mit grosser Selbstabsorption in dem die Intensität proportional \sqrt{N} verläuft. Während im erstgenannten Gebiet $\frac{d \log I}{d \log N}$ gleich 1 und im letztgenannten gleich $\frac{1}{2}$ ist, kann im Zwischengebiet $\frac{d \log I}{d \log N}$ alle Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Die nächste Aufgabe war also, festzustellen, in welchem Gebiet bei diesen Versuchen mit durch Salzperlen gefärbten Flammen, die Konzentrationen lagen.

Folgende Spektrallinien die in der Bunsenflamme emittiert werden, waren zu untersuchen: die *Li*-Resonanzlinie bei $\gamma = 6700 \text{ \AA}$, die *Na-D* Linien bei 5900 \AA , das *K*-Dublett bei 4000 \AA und bei 7600 \AA^* , das *Rb*-Dublett bei $\gamma = 4300 \text{ \AA}$ und das Dublett mit einer Komponente bei 7800 \AA^* und einer bei 7950 \AA^{**} . Das *Cs*-Dublett bei 4500 \AA und das Dublett mit Komponenten bei 8521 \AA^{**} und 8944 \AA^{**} .

Die mit ** bezeichneten Linien lagen in einem photographisch schwer erfassbaren Gebiet. Bei den ziemlich kurzen Belichtungszeiten (schwankend zwischen 1 und etwa 10 Sekunden), die mit den Salzperlen zu erreichen waren, konnten diese Linien nicht erfasst werden mit durch Ammoniak sensibilisierten Kodak extreme red Platten. Die mit * bezeichneten Linien konnten mit Hilfe dieser Platten gemessen werden.

Von einigen Dubletten konnten also beide Komponenten gemessen werden. Es ist klar, dass man aus dem Intensitätsverhältnis der beiden Komponenten erschen kann, welche Beziehung zwischen Intensität und Anzahl Atome besteht. Das „wahre“ Intensitätsverhältnis dieser Dublettkomponente d.i. das Intensitätsverhältnis bei fehlender Selbstabsorption ist bekannt. So ist z.B. für die *D* Linien dieses Verhältnis 2:1. In dem Gebiet, in dem die Intensität \sqrt{N} proportional ist, muss also das Intensitätsverhältnis $\sqrt{2}:1$ sein, während man im Zwischengebiet alle Werte zwischen 2:1 und 1:1 erwarten kann. Bei den Messungen wurde die im folgenden Abschnitt beschriebene Flamme benutzt. Die Flammengeschwindigkeit betrug 425 cm/sec . Die Flamme wurde so auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet, dass die Flammenachse auf dem Spalt senkrecht stand. Die Symmetrieachse der Abbildung des leuchtenden Dampfes stand also ebenfalls senkrecht zum Spalt.

Das Intensitätsverhältnis der Dublettkomponenten konnte sowohl in den lichtstarken Punkten der Bildmitte als auch in den

lichtarmen Randpunkten gemessen werden. Das war notwendig, da bei den weiteren Messungen sowohl zentral als auch am Rande gelegene Punkte benutzt wurden. Die folgende Tabelle enthält die Messergebnisse. In ihr bedeutet V_g das gemessene Dublettverhältnis. (Mittelwert von 4 Messungen.) V_w das wahre Dublettverhältnis (13).

TABELLE 1.

	λ in Å	V_g	V_w	$\sqrt{V_w}$	
Na	5800	1,47 : 1	2 : 1	1,41 : 1	Na-Verunreinigung in Li_2SO_4 Perlen
K	7600	1,45	2	1,41	Sulfatperlen
	4000	1,8	2,2	1,48	
Rb	4300	1,8	2,5	1,58	
Cs	4500	2,5	4,0	2,0	

Ein systematischer Unterschied zwischen Rand- und zentralen Punkten war nicht zu bemerken. Es zeigt sich, dass bei Na die D-Linien, bei K die Resonanzlinien bei 7600 Å zur Messung der Diffusionskonstante wohl geeignet sind. Bei den übrigen in der Tabelle angegebenen Dubletten ist die Beziehung zwischen Intensität und Konzentration möglicherweise recht verwickelt. Um nun auch die Beziehung zwischen I und N für die Linien bei denen das Dublettverhältnis nicht benutzt werden konnte, aufzudecken, wurde von der folgenden Methode gebrauch gemacht, bei der $I(N_1 + N_2 + N_3)$ und $I(N_1), I(N_2), I(N_3)$ gesondert bestimmbar war (s. beistehende Figur).

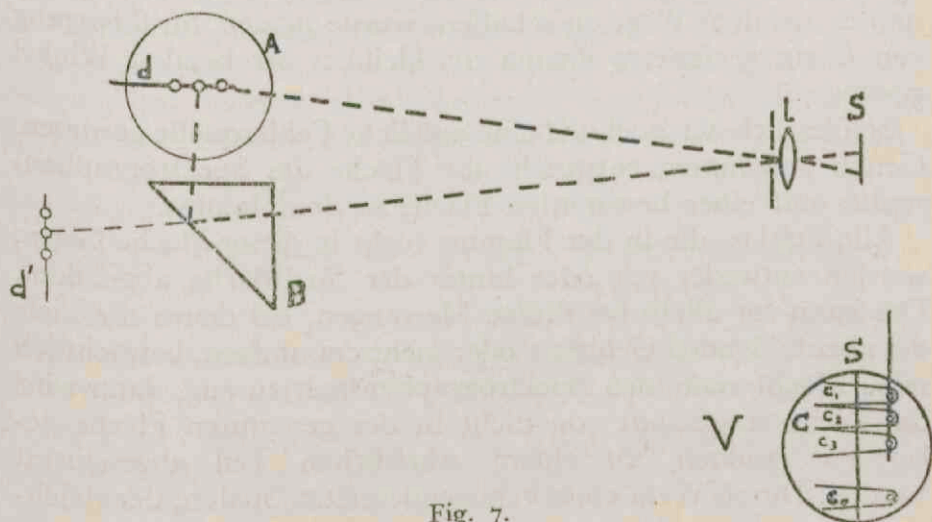


Fig. 7.

In dieser Figur bedeutet A den Umfang der horizontal verlaufenden Flamme (Flammengeschwindigkeit 625 cm/sec.), d einen Platindraht (0,3 mm Durchmesser). An diesen Draht waren je 4 mm voneinander entfernt 3 Salzperlen geschmolzen, die im Allgemeinen grösser waren als die Perlen deren man sich bei der Messung der Diffusionskonstante bediente. Dass die Grösse der Perlen auf die Dampfdichte in der Flamme wenig Einfluss hatte, ging aus der fast gleichlangen Belichtungszeit bei Aufnahmen mit grossen und kleinen Perlen hervor. B ist ein rechtwinkliges Prisma, das von d ein aufrecht stehendes Bild d' entwarf. L die abbildende Linse, S der Spektrographenspalt (S liegt nicht in derselben Fläche wie d und d'). Auf der Fläche V des Spektrographenspaltes wurde sichtbar: das Bild C von d' , das aus 3 hellen Streifen C_1, C_2, C_3 und das Bild von D , das aus einem einzigen hellen Streifen C_0 besteht. Bezeichnet man die Anzahl der Teilchen, die dem Intensitätsmaximum in C_1 resp. C_2 resp. C_3 am Orte des Spaltes entspricht, als N_1 , resp. N_2 resp. N_3 , dann entspricht dem Intensitätsmaximum in C_0 die Teilchenzahl $N_1 + N_2 + N_3$. Man kann nun untersuchen ob $I = AN$ oder $I = AN^{\frac{1}{2}}$ ist. Da beide Lichtwege, auch was Lichtabsorption und Reflektion betrifft, verschieden waren, wurde zunächst eine Aufnahme mit einer Perle gemacht.

Mit Hilfe des Intensitätsverhältnisses zwischen den 2 Bildern dieser Perle, konnten die weiteren Messungen korrigiert werden. Der Korrektionsfaktor betrug nie mehr als 1,2³.

Um die störende Tatsache, dass der Abstand zwischen C und C_0 etwa eben so gross war wie die Höhe des Spektrographenspaltes aus dem Wege zu schaffen, wurde in den Strahlengang von C ein geeignetes Prisma von kleinem brechenden Winkel gesetzt.

Schliesslich sei noch auf eine mögliche Fehlerquelle gewiesen. Genau genommen entspricht die Fläche des Spektrographenspaltes nur einer bestimmten Fläche in der Flamme.

Alle Punkte, die in der Flamme nicht in dieser Fläche liegen, werden entweder vor oder hinter der Spaltfläche abgebildet. Das kann vor allem bei diesen Messungen, bei denen die Tiefe des abzubildenden Gebiets 1 oder mehr cm umfasst, beträchtlich sein. Macht man den Spektrographenspalt zu eng, dann wird das Licht ausgesandt von nicht in der genannten Fläche gelegenen Punkten, zu einem erheblichen Teil abgeschirmt werden. Durch Wahl eines genügend breiten Spaltes, der gleich-

zeitig benutzt wurde, um Spektrallinien zu erhalten, die senkrecht zur Dispersionsrichtung durchfotometriert werden konnten, und mit Hilfe eines ausreichenden Abstandes der Flamme zur Linse (2,5 M), wurde diesem Übelstand abgeholfen. Die folgende Tabelle enthält die Messergebnisse.

TABELLE 2.

	Abstand zwischen Messpunkt und Perle in cm	$I(N_1)$	$I(N_2)$	$I(N_3)$	$I(N_1+N_2+N_3)$ gemessen	$I(N_1+N_2+N_3)$ berechnet
<i>Li</i>	1	14	16,5	21	38	35
$\lambda = 6700 \text{ \AA}$	2	10,5	12,0	15	23,8	23
Benutztes Salz	3	35	42		59	60
<i>Li</i> ₂ SO ₄	3	19,0	18,5		29	29
<i>Rb</i> aus <i>Rb</i> ₂ SO ₄	2	2,0	2,8		3,6	3,74
$\lambda = 7800 \text{ \AA}$	3	2,25	2,75		3,7	3,9
<i>Rb</i> : $\lambda = 4300 \text{ \AA}$	1	1,20	1,25		2,00	1,70
	2	1,87	1,94		3,05	2,70

Die letzte Kolonne enthält die Werte von $I(N_1 + N_2 + N_3)$ errechnet unter der Voraussetzung, dass I proportional $N^{\frac{1}{2}}$ ist, sodass man schreiben kann $I_4 = (I_1^2 + I_2^2 + I_3^2)^{\frac{1}{2}}$, wenn $I_1 = I(N_1)$ usw. ist. Für die *Li*-Resonanzlinie und für die *Rb*-Resonanzlinie bei $\lambda = 7800 \text{ \AA}$ ist diese Voraussetzung erfüllt.

Diese Messungen ergeben jedoch, ebenso wie die Messungen der Dublettverhältnisse, eine andere Beziehung zwischen I und N für die *R* Linie bei $\lambda = 430 \text{ \AA}$. Es lag auf der Hand anzunehmen, dass in dem ziemlich kleinen Konzentrationsbereich die Intensität dieser Linie proportional war zu N^p . p lässt sich

also errechnen da $(I_1^p + I_2^p)^{\frac{1}{p}} = I_3$ oder $2^{\frac{1}{p}} I_1 = I_2$ ist, da $I_1 \sim I_2$.

Für $\frac{1}{p}$ findet man die Werte 1,4¹ und 1,4⁶, also den Mittelwert 1,44. Betrachten wir nun das Intensitätsverhältnis der Dublettlinien, so ergab sich dafür der Wert 1,8¹ : 1. Für das „wahre“ Dublettverhältnis findet man unter der Voraussetzung, dass

$I = N^{\frac{1}{1,44}}$ ist: 1,8^{1,44} : 1 = 2,34 : 1. Die Übereinstimmung mit dem auf andere Weise exakt bestimmten Wert 2,52 ist befriedigend(13).

B. *Messungen der Diffusionskonstanten der Alkalimetalle mit Hilfe einiger ihrer Linien und bei Na und K auch mit Hilfe des kontinuierlichen Hintergrundes.*

Eine unbedingte Voraussetzung bei diesen Messungen war eine vollkommen ruhig brennende Flamme. Die Temperatur in der Flamme musste in einem nicht zu kleinen Gebiet konstant sein. Um diese beiden Bedingungen zu erfüllen wurde ein Rostbrenner gewählt, der sich gegenüber dem gewöhnlichen Bunsenbrenner durch das Fehlen des stets unruhigen grünen Kegels auszeichnet, ausserdem ist die Temperatur der Flamme von einem cm oberhalb des Rostes ab, so gut wie konstant, nur an der Grenze der Flamme ist die Temperatur merkbar höher.

Wie das Luft-Gas Gemisch erhalten wurde, ebenso die Vorrichtung zur Bestimmung der Gasgeschwindigkeit zeigt die beigefügte Figur.

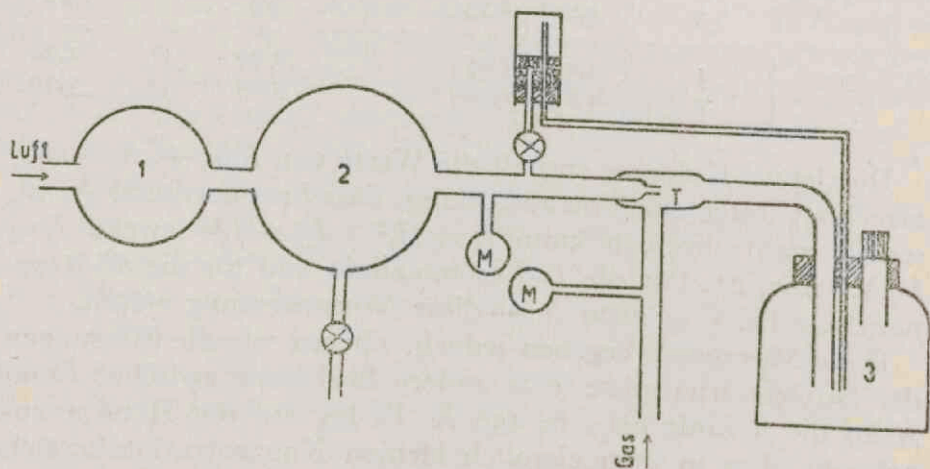


Fig. 8.

In den Flaschen 1 und 2 wurden die Stösse von 2 rotierenden Ölluftpumpen die für die Luftzufuhr sorgten, aufgefangen. In T kamen Leuchtgas und Luft zusammen, und auf diese Art wurde verhindert, dass die Luft das Leuchtgas zurückdrückte. In der Flasche 3 konnten Leuchtgas und Luft sich gut mischen.

Indem man dem Brenner direkt auf die Flasche 3 setzte, bewirkte man ein sehr gleichmässiges Ausströmen des Gasgemisches.

Die Messung der Geschwindigkeit der Gase in der Flamme, erfolgte nach der Methode von da C. D'ANDRADE, der Gebrauch davon macht, dass kleine Kohleteilchen, in eine Flamme gebracht, glühen. Die Geschwindigkeit der glühenden Kohleteilchen ist beinahe so gross wie die Geschwindigkeit des Gasstroms und kann mit Hilfe eines rotierenden Spiegels leicht gemessen werden. Man muss dabei natürlich die schwereren Kohleteilchen aus der Flamme fernhalten. Das wurde sehr einfach erreicht, indem man die Kohleteilchen in die Flasche 3 blies, sowie die Figur es zeigt. Die Gasströmung in der Flasche 3 war so langsam, dass die schwereren Kohleteilchen dort zurückblieben.

Die Flammentemperatur, deren Kenntnis im nächsten Kapitel erwünscht ist wurde nach der Methode der Umkehrtemperatur (14) bestimmt. Diese Methode beruht auf der Tatsache, dass das von einer leuchtenden Flamme absorbierte Licht, z.B. einer Wolframbandlampe, genau ausgeglichen wird durch die Emission der Flamme, wenn die schwarze Temperatur der Wolframbandlampe ebenso gross ist wie die Flammentemperatur. Auf diese Weise wurde die Temperatur in einer durch ein Glasperlchen mit *Na* gefärbten Flamme, in zwei Höhen (1 resp. 2 cm) oberhalb der Perle bestimmt. In beiden Fällen betrug sie 2120° K.

Die ersten Messungen erfolgten an *Na*-Dampf. Als Salz wurde Borax gewählt.

In einen Platindraht von 0,15 mm. Durchmesser wurde eine Öse von 0,15 mm gebogen, in die die Boraxperle eingeschmolzen wurde. Der *Na*-Dampf wurde durch ein Eosin-Tartrasin-Gelatinefilter mit einer gewöhnlichen Kamera fotografiert. Durch dieses Filter wurde alles Licht von einer Wellenlänge von weniger als 5600 Å, also auch das blaue Licht der Flamme und das von etwaiger *K*-Verunreinigung herstammende Licht von 4000 Å, absorbiert. Mit Hilfe der für das *D*-Licht empfindlichen Illford Panchromatic Platten hoffte man ausschliesslich dieses sehr intensive *D*-Licht fotografieren zu können. Die Belichtungszeit betrug 0,1 Sek. Bei dieser kurzen Belichtungszeit konnte man abwarten, bis die Perle fast verschwand, sodass die Störung durch die endlichen Abmessungen der Quelle so klein wie möglich war. Der Augenblick vor dem Moment, in dem die *Na*-Dampfkonzentration so klein war, dass auch das *Na*-Licht erlosch, wurde durch die folgende Erscheinung gekennzeichnet.

So lange das Perlchen ziemlich gross war, konnte man in dem leuchtenden Dampfstreifen einen hellen, ziemlich scharf begrenzten Kern wahrnehmen. Die Helligkeit dieses Kerns nahm langsam ab. Er war in dem Augenblick, bevor das Borax gänzlich verdampft war, verschwunden. Auf diesem Augenblick wartete man, so weit es ging, mit der Aufnahme.

Auf derselben Platte auf der die Flamme aufgenommen war, wurde durch fotografieren eines geeichten Platinstufenabschwächers Schwärzungsmarken erhalten. Der Stufenabschwächer wurde zwischen Flamme und Kamera gestellt. Die Kamera wurde auf den Stufenabschwächer eingestellt und die Flamme wurde durch einen Platindraht mit vielen Boraxperlen gelb gefärbt. Gegen diese homogene Na Flamme als Hintergrund wurde eine Aufnahme des Stufenabschwächers gemacht.

Es wurden 10 Aufnahmen gemacht, 7 bei einer Flammengeschwindigkeit von 450 cm/sec. und 3 bei einer Geschwindigkeit von 625 cm/sec. Es musste nun die Formel

$$I = C \frac{e^{-\frac{Vx^2}{8Dz}}}{r^{1/4}} \quad (11)$$

für die Intensitätsverteilung geprüft werden. In dieser Formel bedeutet x den Abstand des betrachteten Punktes von der Linie durch den Quellpunkt in der Richtung des Gaststroms und r den Abstand dieses Punktes vom Quellpunkt. Zunächst wurde der Verlauf von I mit $r^{1/4}$ ($x = 0$) verfolgt. Dabei ergab sich, dass beinahe durchweg in einem Gebiet von $r < 1,5$ cm die Intensität nicht mit der gegebenen Formel übereinstimmt. Dafür zwei typische Beispiele.

r cm	0,42	1,3	2,1	3		
(willkürliche						
$I r^{1/4}$ Einheit)	65	85	91	92		$V = 415$ cm/sec
r	0,5	1	2	3	4	4^5
$I r^{1/4}$	40 ⁵	45	50	52	51	51
						$V = 625$ cm/sec

Bei $V = 625$ cm/sec sind die Abweichungen von der Formel 11 viel kleiner als bei einer Geschwindigkeit von 450 cm/sec. In einem Fall stimmt der gemessene Intensitätsverlauf sogar gänzlich mit Formel 11 überein.

r	0,5	1	2	3	4	5
$I r^{1/4}$	55	56	58	58	55	53

Vergleichen wir nun den gemessenen Intensitätsverlauf für $z = \text{konstant}$ mit dem theoretisch zu erwartenden. Benutzt man statt der Intensität den Ausdruck: 1- die Durchlässigkeit des Bildes auf der fotografischen Platte, so kann die Formel 4 vereinfacht werden. Nennt man den Microphotometergalvanometerausschlag der unbelichteten Platte u_B , und u die Differenz zwischen u_B und dem irgendeinem Punkt der belichteten Platte zugehörigen Galvanometerausschlag, so ist $\frac{u}{u_B} = 1 -$ die Durchlässigkeit. Stellt man $\frac{u}{u_B}$ als Funktion des Logarithmus der relativen Intensität graphisch da, so erhält man eine Kurve deren geradliniger Teil darzustellen ist durch $\frac{u}{u_B} = A \log I - B$

Kombiniert mit Formel 11 kann man also schreiben:

$$\frac{u}{u_B} = \frac{AVx^2}{8Dz} + \text{Konst.}$$

Es sei $u(0)$ der Wert von u für $x = 0$, dann ist

$$\frac{u - u(0)}{u_B} = \frac{AVx^2}{8Dz}$$

folglich

$$D = \frac{AV}{8Dz} \frac{u_B}{u - u(0)} x^2.$$

Berechnet man D für einen bestimmten Wert von z bei verschiedenen Werten von x , so findet man auch hier für Werte von $z > 0,15$ cm einen erheblichen Unterschied von Formel 11, wie die folgenden Beispiele erkennen lassen.

$x =$	0,09 cm	0,13	0,15	0,18	$V = 625 \text{ cm/sec}^{-1}$
$D =$	3,9	3,8	3,65	3,65	$z = 0,5 \text{ cm.}$
$x =$	0,12 cm	0,21	0,31	0,42	
$D =$	3,10	3,00	3,02	3,04	$z = 2 \text{ cm.}$
$x =$	0,11	0,14	0,18	0,20	$V = 415 \text{ cm/sec}^{-1}$
$D =$	7,7	6,15	5,3	5,27	$z = 0,42 \text{ cm.}$
$x =$	0,16 cm	0,23	0,28	0,31	0,35
$D =$	3,6	3,48	3,49	3,38	3,40 $z = 2 \text{ cm.}$

Auch hier sind die Abweichungen von dem zu erwartenden Verlauf bei einer Geschwindigkeit von 625 cm/sec. viel kleiner

als bei einer Geschwindigkeit von 450 cm/sec. Und in demjenigen Fall, in dem die $r^{1/4}$ -Abhängigkeit der Theorie entspricht, ist das bei der Abhängigkeit von x^2 desgleichen der Fall.

$x =$	0,04	0,06	0,08		$V = 625 \text{ cm/sec}^{-1}$
$D =$	2,96	2,94	2,90	$z = 0,5 \text{ cm.}$	
$x =$	0,08	0,11	0,13	0,15	
$D =$	2,98	2,90	2,98	2,97	$z = 2,0 \text{ cm.}$

Als Mittelwert von D findet man für die verschiedenen Aufnahmen:

3,3	3,4	3,25	3,38	3,20	3,33	$V = 415 \text{ cm/sec}^{-1}$
3,10	3,02	2,95				$V = 625 \text{ cm/sec}^{-1}$

Nur Werte von D , die gefunden wurden für Punkte in denen z grösser war als 2, wurden hier benutzt.

Die gefundenen Abweichungen von Formel II werden in erster Linie durch den kontinuierlichen Hintergrund des *Na* Spektrums (der auf Seite 29 erwähnte helle Kern) verursacht. Dieses Licht in der Umgebung der D -Linien wurde bei der Aufnahme mit der Kamera vollständig mitfotografiert. Um das zu untersuchen, wurden einigen Aufnahmen gemacht, wobei die Flamme auf dem Spalt eines Spektrographen abgebildet wurde. Mit Hilfe einer zwischen abbildende Linse und Spektrographenspalt gestellten rechtwinkligen Prismas, wurde das Bild der Flamme um 90° gedreht, sodass der Spalt senkrecht zur Bildachse zu stehen kam. Indem man die Perle auf verschiedener Höhe in die Flamme brachte, erhielt man Querschnitte in verschiedenen Höhen oberhalb der Perle. Es zeigte sich nun in der Tat, dass die Intensität in diesen Querschnitten durch Formel II gut beschrieben wird, zur Verdeutlichung mögen folgende Beispiele dienen.

$x =$	0,1	0,14	0,20 cm		$V = 415 \text{ cm/sec}^{-1}$
$D =$	3,2	3,38	3,40	$z = 0,5 \text{ cm.}$	
$x =$	0,13	0,19	0,23		
$D =$	3,1	3,4	3,50	$z = 1,0.$	
$x =$	0,12	0,20			
$D =$	3,5	3,60		$z = 2 \text{ cm.}$	

Aus diesen Messungen geht also der Grund der Abweichungen klar hervor. Das Verschwinden der Abweichungen in grösserer

Entfernung von der Perle und bei grösserer Gasgeschwindigkeit ist aus dem, gegenüber dem D -Licht schärferen Intensitätsabfall (keine Selbstumkehrung!) des kontinuierlichen Lichtes bei Konzentrationsabnahme des Na zu erklären. Wegen der grösseren Abbildungsfehler bei Benutzung des Spektrographen sind die hier gefundenen Werte nicht so genau wie die oben angegebenen. Aus diesen findet man als Mittelwert für die Diffusionskonstante des Na

$$D_{Na} = 3,20$$

Bei Messungen an den übrigen Alkalimetallen war es demnach geboten, die störende Wirkung des kontinuierlichen Hintergrundes auszuschalten. Man könnte daran denken, die beschriebene Spektrographenaufstellung zu benutzen. Jedoch bildete dabei das benötigte Prisma einen Nachteil. Durch die astigmatistische Wirkung des Prismas wurden, um eine ausreichend scharfe Abbildung zu erzielen, kleine Linsenöffnungen notwendig, so dass die Versuchsanordnung recht lichtschwach war. Es war aber gerade z.B. für die R_b -Linie bei 7850 \AA eine lichtstarke Apparatur erwünscht, da die benutzten Platten für Licht von dieser Wellenlänge nicht sehr empfindlich waren. Dasselbe gilt auch für die Li -Linie bei 7600 \AA . Deshalb wurde die in der unterstehenden Figur dargestellte Messmethode gewählt.

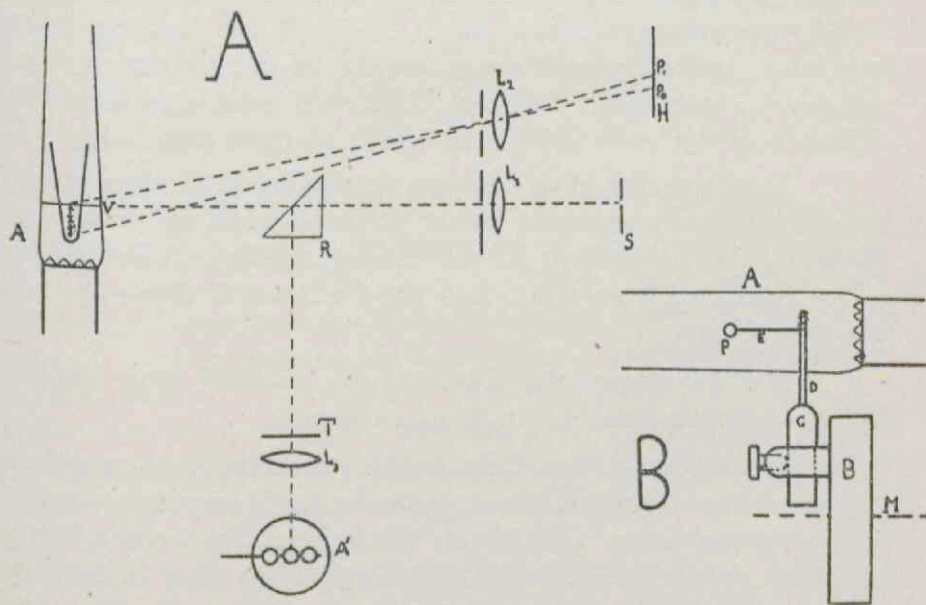


Fig. 9.

In Figur 9a bedeutet A die horizontal verlaufende Flamme. Eine Flammengeschwindigkeit von 625 cm/sec. war ausreichend um eine auf 10 cm Länge ruhig brennende Flamme zu garantieren. Der in der Fläche V vorhandene, aus der Perle P stammende Dampf, wurde mit Hilfe der Linse 1 auf dem vertikalen Spalt S des Spektrographen abgebildet. Um von Formel 11 Gebrauch machen zu können musste die Entfernung zwischen P und V bekannt sein. Deshalb wurde die Flamme durch die Linse 2 (in Wirklichkeit senkrecht über 1) auf die Millimeter-skala H) projiziert.

Die Projektion P_0 von V auf H wurde bestimmt, indem man den von der Innenseite des Spektrographen belichteten Spalt S abbildete auf einer in die Flammenachse gestellten weissen Fläche, die mit einer vertikalen Markierung versehen war. Markstreifen und Spaltbild liess man zusammenfallen und projizierte dann der Markierung auf H . Die Lage von P_0 auf H wurde vor und nach jeder Messung kontrolliert.

Aus Fig. 9a ist weiter abzulesen, wie mit Hilfe der durch die Perlen P gefärbte Flamme A' , des Stufenabschwächers T und des verstellbaren rechtwinkligen Prismas R , die Schwärzungs-marken erhalten wurden.

Die Scharfeinstellung von der Linse L_1 erfolgte zuerst visuell bei einer Wellenlänge von 6000 Å. Danach wurde berechnet, wieviel L_1 zwecks scharfer Abbildung in der gewünschten Wellenlänge verschoben werden musste. Die Vergrösserung wurde bestimmt, indem man eine senkrecht in die Flamme gestellte mm-Skala, aufnahm. Folgende Faktoren musste man berücksichtigen, wenn man die Perle in die Flamme brachte.

1°. Es zeigte sich, dass der 0,15 mm dicke Pt Draht gegen die hohe Flammentemperatur nicht widerstandsfähig genug war. Während der für Li und Rb notwendigen längeren Belichtungszeiten (3–10 sek.) verschob sich die Perle um 1 mm oder mehr mit dem Gasstrom.

2°. Das Einführen der Perle in die Flamme war nach der bisher angewandten Methode zeitraubend.

Fig. 9b zeigt wie diese Schwierigkeiten überwunden wurden.

Auf der kreisförmigen Messingscheibe B , die um die horizontale Achse M um einen ablesbaren Winkel gedreht werden konnte, befanden sich 3 Träger von Perlen von denen einer in der Figur gezeichnet ist. Jeder Träger bestand aus einem gläsernen Stäb-

chen C und einem 0,4 mm dicken Pt Draht, an dessen Ende der 0,15 mm dicke Pt Draht E angeschweisst war. E wurde einige Male um D gewunden sonst wäre die Befestigung zu schwach gewesen. Man konnte so mit recht kleinen Perlen (Durchmesser 0,5–1 mm) arbeiten, ohne durch Verbiegen des Pt Drahtes Schwierigkeiten zu haben.

Die Messungen an Li , K und Rb wurden in folgender Weise ausgeführt: 3 möglichst gleich grosse Sulfatsalzperlen des zu untersuchenden Metalls wurden an die Pt -Drähte geschmolzen. Die erste Perle wurde in geringer Entfernung von der oben erwähnten Fläche V in die Flamme gebracht und bis die Perle ganz verdampft war, wurden hintereinander einige Aufnahmen gemacht. Die Scheibe B wurde nun etwas von der Fläche V abgerückt, die zweite Perle wurde in die Flamme gebracht usw. Einigemal wurden auch von derselben Perle in verschiedenen Abständen von V Aufnahmen gemacht. Man erhielt so Aufnahmen von Querschnitten der Dampfsäule bei verschiedener Grösse der Perle und in verschiedenem Abstand von ihr. Ersteres war nötig, da man wegen der längeren Belichtungszeiten Perlen von etwa 1 mm Durchmesser verwenden musste. Störende Einflüsse durch die endlichen Abmessungen der Quelle waren also zu erwarten. Vielleicht konnte man jedoch die Grösse dieses Einflusses festlegen durch Messungen an Perlen verschiedenen Durchmessers. Aus dem Schwärzungsverlauf der Aufnahme eines Querschnittes wurde auf die oben erwähnte Weise die Grösse der Diffusionskonstante bestimmt.

Die Messergebnisse für Li_2SO_4 zeigt die folgende Tabelle. In den horizontalen Reihen findet man die Werte von D , die zum gleichen Querschnitt gehören.

In der ersten Kolonne ist der Abstand des Querschnitts von der Perle angegeben. Aus der Schwärzung verschiedener Punkte deren Abstand von der Symmetrieachse in der Tabelle mit x angegeben ist, wurden mit Hilfe der Formel 11 die Werte von D bestimmt. Die nach einander verwandten Perlen sind bezeichnet mit p_1 , p_2 , p_3 .

Betrachtet man z.B. in Messreihe I, die Werte von D bei p_2 und p_3 , dann sieht man einen starken Abfall von D , je kleiner die Perle durch Verdampfung geworden ist. Man kann nun verfolgen in wie weit der kleinste Wert von D den man von einer bestimmten Perle erhält, übereinstimmt mit dem „wahren“ Wert von D . Lediglich die Messungen an der Perle p_3 in Mess-

TABELLE 3.
Die Werte von D , für

z in mm	$x = 0,7$	1,0	1,5	2,0	2,5	2,8	
p_1 5 p_2 10 10 21 ⁵ p_3 31 ⁵ 31 ⁵ 10	14,1	13,5 8,86 7,34 5,68 5,75	13,9 9,50 7,50 5,80 6,90 5,78	13,9 9,50 7,20 5,74 6,65 5,75 5,74		6,65 5,60	Messreihe I 5,75
p_1 4,2 p_2 12 ⁵ 29	11,6	10,2 8,2 5,3	9,4 7,8 5,45	6,9 5,40			Messreihe II
p_1 6,8 p_2 10,8 p_3 30 20	7,4	7,4 6,6 5,30	7,5 6,4 5,42 5,15	6,40 5,42 5,20	5,43		Messreihe III
p_1 4,5 p_2 20 31	10	9,6 6,8 5,60	9,6 6,8 5,40	6,5 5,52			Messreihe IV

reihe I lassen erwarten, dass auch bei noch geringerer Perlen-
grösse der Wert von D nicht weiter fällt.

Nimmt man an, dass die Werte von D , die man kurz vor voll-
ständiger Verdampfung erhielt, (in der Tabelle fett gedruckt)
sich nicht viel von dem gesuchten wahren D unterscheiden,
dann erhält man nach dieser Grenzwertmethode, als Werte
für die Diffusionskonstante von Li : 5,7 5,7 5,4 5,2 5,5
Mittelwert 5,5.

Aus der Tabelle ergibt sich weiter, dass in den Messreihen I und
III der Schwärzungsverlauf für jeden Querschnitt übereinstimmt
mit dem bei punktförmiger Quelle zu erwartenden. Die Werte
von D , die man aus der Schwärzung in verschiedenen Punkten
eines Querschnitts berechnet, weisen nämlich bei diesen Mess-
reihen keinen so starken Abfall auf, wie bei Messreihe II. Voraus-

gesetzt, dass man es nur mit Massentransport durch Diffusion und Strömung zu tun hat, ist in diesem Falle die Berechnung des wahren Wertes von D sehr einfach, undanks des störenden Einflusses der Endlichkeit der Quelle (s. Seite 23). Betrachtet man die gemessene Schwärzungsverteilung in 2 verschiedenen Abständen von der Perle, dann kann man sich wie die nachfolgende Überlegung zeigt, den Schwärzungsverlauf stets durch einen bestimmten Quellpunkt verursacht denken. Der gemessene

Schwärzungsverlauf wird ausgedrückt durch $S = c(z) - \frac{ax^2}{D(z)z'}$.

Man sucht auf der x Achse den Punkt $-z_0$, für den $S = C(z') - \frac{ax^2}{D'z'}$, z' ist dann gleich $z + z_0$ und D' , die gesuchte Diffusions-

konstante. Folglich muss $\frac{1}{D(z) \cdot z} = \frac{1}{D' \cdot (z + z_0)}$, oder $D' = \frac{zD(z)}{z + z_0}$ sein. Hat man es allein mit 2 Werten z_1 und z_2 zu tun,

dann findet man stets einen Wert für D' und z_0 . Wenn tatsächlich der Massentransport nur durch Diffusion und Strömung verursacht wird, dann muss die Schwärzungsverteilung, die dieser Quellpunkt in einen dritten Querschnitt $z = z_3$ hervorbringt, mit dem gemessenen Schwärzungsverlauf übereinstimmen.

Nun darf man lediglich Aufnahmen von Querschnitten, die der gleichen Perlengrösse zugehören, miteinander vergleichen. Da immer möglichst gleich grosse Perlen verwandt wurden, werden die jeweilig ersten Aufnahmen bei jeder Perle dieser Voraussetzung am besten genügen. So erhält man bei Messreihe I die Werte.

z_{cm}	0,5	1,0	3,15
$D(z)$	14	9,5	6,8

Setzt man $z_0 = 8,3$ so ergibt sich

D'	5,27	5,27	5,22	Mittelwert: 5,25
------	------	------	------	------------------

sodass D' tatsächlich für diese 3 Werte von z befriedigend konstant ist. Messreihe III ergibt.

z_{cm}	0,6 ⁸	1,0 ⁸	3,0
$D(z)$	7,4	6,5	5,4

Setzt man $z_0 = 3,4$ so erhält man

D'	5,04	5,04	4,90	Mittelwert: 5,00
------	------	------	------	------------------

Die Werte von D' liegen wie man sieht, unter denjenigen, die nach der oben beschriebenen Grenzwertmethode gefunden wurden. Wenn man jedoch bedenkt, dass bei diesen Messungen die verwandten Perlen sicher nicht genau gleich gross gewesen sein werden, dann ist die Übereinstimmung recht befriedigend. Der Schluss, dass diese Wahrnehmungen im Einklang stehen mit der Auffassung, dass hier der Massentransport allein durch Diffusion und Strömung verursacht wird, ist also erlaubt.

Die folgende Tabelle zeigt das Ergebnis von Diffusionskonstantenmessungen nach der Grenzwertmethode, an K_2SO_4 , Rb_2SO_4 und schliesslich an der Na -Verunreinigung in einer Li_2SO_4 Perle.

TABELLE 4.

Kalium

z in mm	$x = 1,5$	2,0	2,5	2,8	
p_1 30	3,20	3,15	3,25		Mittelwert $D_K = 2,70$
30		2,68	2,80	2,68	
30	2,70	2,66	2,69		
p_2 28		3,0	3,10	3,10	
28		2,79	2,78	2,74	
28	2,76	2,78	2,74		
p_3 28		2,95	2,90	3,00	
28		2,60	2,70	2,55	
28	2,60	2,65	2,55		

Rubidium

z in mm	$x = 1,0$	1,5	2,0	2,5	
p_1 30		2,70	2,40	2,50	Mittelwert $D_{Rb} = 2,40$
30	2,48	2,46	2,48		
30	2,40	2,48	2,46		
p_2 28		3,10	3,08	3,10	
28		2,40	2,50	2,40	
28	2,36	2,40	2,36		

z in mm	1,0	1,5	2,0	2,5	2,8	
p_1 30^8		5,9	5,80	5,38		
30^8			4,08	4,10	4,20	
30^8		3,14	3,02	3,08		
p_2 5	5,10	4,75				
12	4,31	3,44	3,01			Mittelwert
31	2,98	2,87	3,09			$D_{Na} = 3,00$

Die Tabelle zeigt, wie hier die Grenzwertmethode für K und Rb erfolgreich angewandt wurde. Der Grenzwert wurde in allen Fällen erreicht, da für jede Perle die 2 letzten Aufnahmen gleiche Werte für D ergaben. Das Resultat der Messung der Na -Verunreinigung in Li , ist dem Ergebnis an Li selbst ganz analog: man kann nicht feststellen, ob der Endwert erreicht ist oder nicht. Dass der Endwert sicher erreicht wurde, zeigen die hier gefundenen Werte für D_{Na} , die sogar unter den früher angegebenen, richtig gemessenen Werte von D liegen. Das stützt die Annahme, dass auch bei Li selbst der Endwert erreicht wurde.

Bei Cs konnte von den Resonanzlinien kein Gebrauch gemacht werden (s. Seite 24). Um die Beziehung zwischen emittierter Intensität I und der Anzahl der Atome N für die Cs -Linie bei $\lambda = 4300 \text{ \AA}$ zu finden, wurde angenommen, dass in dem ziemlich kleinen Variationsbereich von N , I darstellbar war durch $I = \text{Konst. } N^p$ (s. Seite 27). Aus dem gemessenen Intensitätsverhältnis der Dublett Komponenten und dem wahren Intensitätsverhältnis konnte p bestimmt werden. Nennt man ersteres a_1 und letzteres a_2 , dann ist $p = \log a_2 : \log a_1$. Gemessen wurde ein Intensitätsverhältnis 2,5:1. Nimmt man das wahre Intensitätsverhältnis als 4:1 an, dann wird $p = 1,5$. Die Formel nach der D berechenbar war in den Fällen von starker Selbstabsorption des emittierten Lichtes, wird hier $D = \frac{AV}{6 Dz} \frac{u_B}{u - u(o)} x^2$.

Zwei Messungen wurden an Cs_2SO_4 -Perlen ausgeführt. Das Ergebnis zeigt die nachstehende Tabelle:

Über die Herkunft des von Alkalimetallen emittierten kontinuierlichen Lichtes gibt es mehrere Hypothesen. Die best fundierte Hypothese scheint die von HAMADA (15) zu sein. Aus seinen Messungen erhellt, dass zwischen dem durch Na -Atome

TABELLE 5.

z in mm		$x = 1,0$	2	3,0	
p_1	40	2,20	2,24	2,15	
	40	2,10	2,10	2,04	
	40	2,08	1,93	2,00	
p_2	40		2,04	2,00	
	40	1,9	1,80	1,97	Mittelwert
	40	1,80	1,90		$D_{Cs} = 1,90$

in einer Flamme emittierten kontinuierlichen Hintergrund und dem Licht, das ausgestrahlt wird, wenn ein nicht angeregtes *Na* Atom mit einem angeregten zusammenstösst, grosse Übereinstimmung besteht.

Ist diese Hypothese richtig, so verläuft die Intensität des kontinuierlichen Hintergrundes proportional dem Quadrat der Anzahl Atome pro cc. Die Messung der Intensitätsverteilung des kontinuierlichen Lichtes in der Dampfsäule eines Perlschens, muss in diesem Falle eine Diffusionskonstante ergeben, die der Wurzel aus der Diffusionskonstante des Metalls etwa gleich ist. Um das zu untersuchen, wurden einige Messungen an dem kontinuierlichen Hintergrund von *K* und *Na* ausgeführt.

Mit Hilfe einer Kamera und durch Wahl geeigneter Filter, konnten diese Messungen ausgeführt werden, ohne dass dabei die horizontale Flamme benötigt wurde. Eine *NiCl₂*- und eine Viktoriablaue Lösung in verschiedenen Kuvetten, absorbierten hinreichend die *Na* D-Linien und die *K*-Linien bei 4000 Å. Durchgelassen wurde das Licht zwischen 4500 Å und 4800 Å. Als Lichtquelle für die Schwärzungsmarken, die wiederum mit Hilfe des Platinstufenabschwächers erzeugt wurden, wurde eine gewöhnliche Bandlampe benutzt. Da bei diesen Messungen die Intensitätsverteilung in der ganzen Dampfsäule bei jeder Aufnahme erhalten wurde, konnte man die Querschnitte in verschiedenen Abständen zur Perle mit einander vergleichen (s. Seite 37). Darum wurde die Grenzwertmethode hier nicht angewandt.

Die folgende Tabelle zeigt die Resultate an *Na*.

TABELLE 6.

z in mm	$x = 1$	1,5	2	2,5	3,5	Mittel- wert von $D(z)$	$D':z_0 = -7,25$
5	9,00	8,70	9,20			8,9 ⁸	3,3 ⁸
10		6,18	6,50	6,36		6,3 ⁵	3,60
20		5,6	5,94	5,80		5,7 ⁸	3,60
30			4,30	4,67	4,64	4,5 ³	3,6 ⁸
40			4,10	4,70	4,40	4,4	3,60

z	$x = 1$	1,5	2	2,5	3,5	$\overline{D(z)}$	$D':z_0 = -6,20$
5	8,06	8,22	8,53			8,2 ⁷	3,7 ²
10	5,98	5,66	5,96			5,8 ⁶	3,6 ⁵
20		4,37	4,40	4,75		4,4 ⁸	3,4 ²
30		4,15	4,60	4,45		4,4 ⁰	3,6 ⁵
40			4,27	4,40	4,16	4,27	3,7 ²

z	$x = 1$	1,5	2	2,5		$\overline{D(z)}$	$D':z_0 = -8,7$
5	8,98	9,34	8,88			9,10	3,3 ³
10	6,03	6,24	6,12			6,1 ³	3,2 ⁸
20		4,45	4,97	4,98		4,80	3,3 ³
30		4,08	4,22	4,55		4,2 ⁶	3,3 ⁶

z	$x = 1$	1,5	2	2,5	3,3	$\overline{D(z)}$	$D':z_0 = -11,3$
5	9,8	10,5	10,3			10,2	2,9 ⁴
10		5,65	6,08	5,67		5,8 ⁶	2,7 ⁷
20		4,80	5,07	4,93		4,9 ³	3,1 ⁷
30			4,13	4,40	4,27	4,27	2,9

Die Werte von D' und z_0 wurden nach der bereits früher beschriebenen Methode berechnet. Man sieht, dass die Werte von D' in den verschiedenen Messreihen wenig oder keinen Gang aufweisen. Als Mittelwert von D' findet man

$$D_{Na} = 3,40.$$

Der Unterschied von dem Werte der Diffusionskonstante der *Na* Atome: 3,24, ist also gering. Die Messungen am kontinuierlichen Hintergrund von *K* stehen hiermit in Übereinstimmung.

TABELLE 7.

z	$x = 1$	1,5	2	2,5	3,5	$\overline{D(z)}$	$D':z_0 = -9,8$
5	7,40	7,56	7,48			7,4 ⁸	2,54
10		5,00	5,12	5,06		5,0 ⁶	2,56
20		3,83	3,54	3,82		3,7 ³	2,50
30			3,30	3,42	3,36	3,3 ⁶	2,54

z	$x = 1$	1,5	2	2,5	3,5	$\overline{D(z)}$	$D':z_0 = -9,8$
5	7,12	8,02	8,02			7,72	2,64
10		5,20	5,48	5,34		5,34	2,70
20		4,30	4,60	4,30		4,40	2,90
30			3,30	3,67	3,44	3,47	2,64

Als Mittelwert von D'_K findet man

$$D'_K = 2,68.$$

während die Diffusionskonstante von *K*:2,74 ist. Diese Resultate sind schwer in Übereinstimmung zu bringen mit HAMADA's Hypothese über die Art der Entstehung des kontinuierlichen Hintergrundes im Spektrum der Alkalimetalle.

Die untenstehende Tabelle gibt die gefundenen Werte für die Diffusionskonstanten der Alkalimetalle wieder, mit Angabe der bei den Messungen benutzten Linien oder des eventuell gebrauchten kontinuierlichen Hintergrundes.

TABELLE 8.

D	λ in Å
<i>Li</i>	5,50
<i>Na</i>	3,20
<i>K</i>	2,70
<i>Rb</i>	2,40
<i>Cs</i>	1,90
	6700
	5890 und der kontinuierliche Hintergrund bei $\lambda = 4600$ Å.
	7644, 7699 und der kont. Hintergrund.
	7801
	4555

KAPITEL V.

DIE GASKINETISCHEN ATOMRADIEN DER ALKALIMETALLE.

Die gaskinetische Beschreibung der Diffusion in einem aus mehr als 2 Komponenten bestehenden Gasmisch, bleibt, hat man es wie in den beschriebenen Experimenten mit der Diffusion einer Verunreinigung in dem Gemisch zu tun, einfach. Bezeichnen wir die Anzahl der Komponenten mit m und mit n_k die Anzahl der Atome pro cc der k^{ten} Komponente. Nehmen wir weiter an, dass n_k lediglich eine Funktion der z -Koordinate ist und betrachten wir die Fläche $z = z_0$. Die Anzahl der Atome der k^{ten} Komponente N_k , die pro Zeit- und Oberflächeneinheit diese Fläche passiert, wird nach einer bekannten Rechnung gegeben durch

$$N_k = n_k v_0 - \frac{1}{3} \lambda_k \frac{\partial n_k}{\partial z} \bar{C}_k. \quad (1)$$

darin bedeutet λ_k die freie Weglänge, C_k die mittlere absolute Geschwindigkeit, v_0 die durch die Diffusion verursachte Gasströmung. Den Punkt, in dem das Atom zuletzt mit einem anderen zusammenprallte, bevor es das betrachtete Oberflächenelement erreichte, nehmen wir als dessen „Ausgangsort“ an. Die mittlere Entfernung dieses Ortes vom Oberflächenelement ist dann λ_k . Lässt man diese Annahme fallen, dann muss in der Gleichung für N_k , λ_k durch eine andere Grösse ersetzt werden.

Da der Druck zeitlich konstant bleiben muss und demnach $\sum N_k = 0$ ist, findet man, dass:

$$v_0 = - \frac{1}{3n} \sum_1^m \lambda_k \frac{\partial n_k}{\partial z} \bar{C}_k, \text{ wobei } n = \sum_1^m n_k$$

$$\text{folglich ist } N_1 = - \frac{n_1}{3n} \sum_1^m \lambda_k \frac{\partial n_k}{\partial z} \bar{C}_k - \frac{1}{3} \lambda_1 \frac{\partial n_1}{\partial z} \bar{C}_1.$$

oder falls $n_1 \ll n$

$$N_1 = - \frac{1}{3} \lambda_1 \frac{\partial n_1}{\partial z} \bar{C}_1. \quad (2)$$

Daraus folgt unmittelbar, dass $D_1 = \frac{1}{3} \lambda_1 \bar{C}_1$ ist. Wenn $\frac{n_1}{n}$ nicht vernachlässigt werden darf, so ist es klar, dass der Transport der Atome der Art 1, auch abhängen wird von $\frac{\partial n_2}{\partial z}$ usw. Von

diesen $m-1$ Grössen können $m-2$ willkürlich gewählt werden, nur die $m-1^{\text{e}}$ hängt dann durch die Bedingung dass $\sum n_k =$ konstant ist, mit $\frac{\partial n_1}{\partial z}$ usw. zusammen. In diesem Fall ist das Problem wesentlich komplizierter.

Der oben gegebene Ausdruck für die Diffusionskonstante nach MEYER muss nun noch nach JEANS für die Persistenz der Geschwindigkeit korrigiert werden (16).

Unter Persistenz der Geschwindigkeit ist die Tatsache zu verstehen, dass ein Atom im Mittel für alle möglichen Zusammenstösse, nach einem Stoss den Bruchteil θ der Geschwindigkeit v vor dem Stoss behält. Man kann also erwarten, dass nach einem Stoss das Atom mit einer Geschwindigkeit θv in der Richtung von v sich weiter bewegt. θ ist allein von dem Verhältnis der Massen der aufeinanderprallenden Atome abhängig. Durch die Persistenz der Geschwindigkeit wird die Annahme über den „Ausgangsort“ der Atome, die ein bestimmtes Oberflächenelement passieren, unrichtig. Nach JEANS wird dieser Ausgangsort dadurch gekennzeichnet, dass die Geschwindigkeit des Atoms in diesem Orte ganz unbestimmt ist. Um diesen Ort zu bestimmen, denkt JEANS sich die Geschwindigkeit eines Atoms, das das Oberflächenelement trifft umgekehrt und er verfolgt wo die Geschwindigkeit des Atoms ganz unbestimmt geworden ist. Betrachten wir den Fall des Zusammenstosses gleichartiger Atome und bezeichnen wir die umgekehrte Geschwindigkeit mit v . Nachdem das Atom (im Mittel) den Weg λ zurückgelegt hat stösst es mit einem anderen zusammen und wird sich dann mit der Geschwindigkeit θv in der ursprünglichen Richtung weiter bewegen. Bis zum nächsten Zusammenstoss wird bei dieser Geschwindigkeit der Weg $\theta \lambda$ zurückgelegt, dann wird die Geschwindigkeit $\theta^2 v$ mit der ein Weg $\theta^2 \lambda$ durchlaufen wird usw. Der Punkt, in dem die mittlere Geschwindigkeit null geworden ist und folglich alle Geschwindigkeiten für das Atom gleich möglich sind, liegt in dem Abstand

$$\lambda + \theta \lambda + \dots = \frac{\lambda}{1-\theta}.$$

und nicht im Abstand λ vom Oberflächenelement. In der oben erwähnten Formel ist demnach λ durch $\frac{\lambda}{1-\theta}$ zu ersetzen. Nicht

so einfach kommt man zum Ziele, wenn man es mit einem Gemisch von Molekülen verschiedener Masse zu tun hat.

Dann muss λ nämlich durch den Mittelwert von

$$P = \lambda + p\lambda + pq\lambda + pqr\lambda + \dots$$

ersetzt werden, wobei p, q, r usw. die Persistenzen sind bei Zusammenstößen zwischen den verschiedenen Atomen. Es wird dann \bar{P} gesucht für ein Atom der Masse m_1 in einem Gemisch von Atomen mit den Massen $m_1 \dots m_k$, deren Anzahl pro cc $N_1 \dots N_k$ ist. Die Persistenzen bei Zusammenstößen zwischen einem Atom von der Masse m_1 mit Atomen deren Massen $m_1 \dots m_k$ beträgt, nennen wir $\theta_{12} \theta_{13} \dots \theta_{1k}$. Im Mittel hat für alle möglichen Zusammenstöße ein Bruchteil β_1 von den Grössen $p, q \dots$ den Wert θ_1, β_{12} den Wert θ_{12} usw. sodass $s = \beta_1 \theta_1 + \dots + \beta_{jk} \theta_{jk}$ den Mittelwert vorstellt für jede der Grössen p, q usw. Dass die Mittelwerte von $p, q \dots$ einander gleich sind, ist klar, da ja durchaus keine Regelmässigkeit in der Aufeinanderfolge der Zusammenstöße des Atoms 1 mit den anderen Atomen besteht. Betrachtet man den Mittelwert von

$$P(1-s) = \lambda + (p-s)\lambda + p(q-s)\lambda + \dots$$

so sieht man, da der Mittelwert von $p-s, q-s$ usw. null ist, dass

$$\bar{P} = \frac{\lambda}{1-s} = \frac{\lambda}{1 - \sum_i^K \beta_{1r} \theta_{1r}}$$

ist

Nun ist β_{1r} der Anzahl der Zusammenstöße zwischen einem Atom der Art 1 und den Atomen der r^{ten} Art in der Zeiteinheit proportional. Man findet daher, dass

$$\frac{\beta_1}{\sqrt{2} \pi n_1 \sigma_1^2} = \frac{\beta_{12}}{n_2 \pi S_{12}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}} \quad \text{ist,}$$

worin σ , den Radius eines Atoms der Art 1 vorstellt und $S_1 = \sigma_1 + \sigma_2$ ist.

Jede dieser Proportionen ist folglich gleich

$$\frac{1}{\sqrt{2} n_1 \pi \sigma_1^2 + \sum_i^K n_2 \pi S_{1r}^2 \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_2}}}$$

Da nun n_1 gegenüber $n_2, n_3 \dots$ zu vernachlässigen ist, wird

$$\bar{P} = \frac{1}{\sum_1^K (1 - \theta_{1r}) \pi n_r S_{1r} \sqrt{1 + \frac{m_1}{m_r}}}$$

Es lässt sich errechnen dass $\theta_{12} = \frac{m_1 - \alpha_{1r} m_r}{m_1 + m_r}$ ist, worin α_{1r} eine Zahl zwischen 0 und 0,3 ist. Mit Hilfe dieser Gleichung wird,

$$D_1 = \frac{1}{3} \bar{P} \bar{c}_1 = \frac{2}{3 \pi \sqrt{\pi} h \sum_1^K (1 + \alpha_{1r}) n_r S_{1r}^2 \sqrt{\frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2}}} \quad (3)$$

Vernachlässigt man α_{1r} so erhält man eine Formel die für den Fall eines aus zwei Komponenten bestehenden Gasgemisches übergeht in die vielfach angewandte STEFAN-MAXWELLSche Formel (15) für die Diffusionskonstante. Diese Formel wird benutzt, um aus den gemessenen Werten von D die gaskinetischen Atomradien der Alkalimetalle zu berechnen. In diesem Zusammenhang sei auf das Folgende gewiesen: Aus den Werten der Diffusionskonstante folgt, dass man den Einfluss etwaiger Molekülbildung vernachlässigen darf. Es besteht nämlich kein Anlass z. B. $NaOH$ einen wesentlich grösseren Molekülradius zuzuschreiben als LiO_4 .

Aus Formel 3 folgt also, dass das Verhältnis der Diffusionskonstanten des $NaOH$ und $LiOH$ nicht grösser ist als 1,1. Gemessen wurde dagegen ein Wert von 1,7:1.

Bei der Berechnung der Atomradien ergibt sich nun die Schwierigkeit, dass die Zusammensetzung der Atmosphäre einer Bunsenflamme bis jetzt nur unvollständig bekannt ist. Bei BECKER (17) finden sich die folgenden Angaben: Zusammensetzung 1 des Gases nach vollständiger Verbrennung: 72% N_2 , 21% H_2O , 7% CO_2 . Zusammensetzung 2 des Gases in der ersten Verbrennungszône 58% N_2 , 20% H_2 , 10% CO , 12% H_2O und CO_2 . Da die möglicherweise vorkommenden Moleküle mit Ausnahme des H_2 -Moleküls, was Masse und Volumen anlangt, sich nur wenig voneinander unterscheiden, so scheint die genaue Kenntnis der Zusammensetzung nicht von so grosser Bedeutung zu sein.

Unter der Voraussetzung, dass das Gas die erwähnte Zusammensetzung 1 hat, findet man als Werte für die Atomradien

in Å-Einheiten ausgedrückt, folgende Zahlen: *Li*: 2,20 *Na*: 2,60 *K*: 2,90 *Rb*: 3,00 *Cs*: 3,30.

Dagegen würde man bei der Zusammensetzung 2 finden *Li*: 2,30 *Na*: 2,80 *K*: 3,10 *Rb* 3,20 *Cs*: 3,60.

Wie man sieht, ist für die beiden Möglichkeiten der Unterschied nicht sehr gross. Nimmt man die Mittelwerte, so ergibt sich:

Li: 2,30 *Na*: 2,70 *K*: 3,00 *Rb* 3,10 *Cs*: 3,50. (Die Werte von *Rb* und *Cs* sind nicht so sicher wie die übrigen).

Zur Berechnung wurden folgenden Moleküldurchmesser benutzt: N_2 : 1,6; H_2O : 1,6 CO_2 : 1,7, CO : 1,6 und H_2 1,2 Å. Es sind dies die von JEANS aus Viskositäts- und Diffusionsmessungen berechneten Werte für die von SUTHERLAND definierten „Molekülrümpfe“. Bekanntlich hat SUTHERLAND darauf hingewiesen, dass das Verhalten der Viskosität eines Gases bei Temperaturänderung beschrieben werden kann mit Hilfe eines Molekülmodells, das aus einem festen Rumpf (Radius σ_∞) und einem zentralem Kraftfeld besteht. Bei Viskositätsmessungen kann man sich bei bestimmter Temperatur ein solches Molekül ersetzt denken durch eine feste elastische Kugel vom Radius.

$$\sigma = \sigma_\infty \left(1 + \frac{C}{T} \right)$$

worin C die für das betreffende Gas charakteristische SUTHERLAND-Konstante ist. Vor allem bei höheren Temperaturen scheint σ tatsächlich auf diese Art darstellbar zu sein. Nun ist im Allgemeinen $C < 200$. Es wird für alle Moleküle und Atome bei einer Temperatur von $2100^\circ K$: $\sigma \sim \sigma_\infty$. Nach SUTHERLAND's Vorstellung sind die hier bestimmten Radien der Alkalimetalle demnach identisch mit den Radien der Atomrümpfe.

In nachstehender Tabelle findet man den Vergleich der nach der Quantentheorie berechneten, von H. A. KRAMERS (18) angegebenen Atomradien, mit den gemessenen „Rumpf“radien.

<i>Li</i>	<i>Na</i>	<i>K</i>	<i>Rb</i>	<i>Cs</i>	
2,4	2,5	3,0	3,2	3,4 Å	Berechnet.
2,3	2,7	3,0	3,1	3,5 Å	Gemessen

Die Werte stimmen gut überein. Jedoch muss man bedenken, dass in den angenommenen Werte für die benutzten Molekülradien einige Willkür liegt.

ZUSAMMENFASSUNG.

Die Art, wie sich das Elektrodenmaterial im normalen wie auch in Glimmbogen (Gasdruck 1 Atm.) ausbreitet, wurde untersucht. Als Mass für die Dichte des Metaldampfes im Bogenkern, wurde die Intensität der emittierten Metalllinien benutzt. Aus diesen Messungen ergibt sich, dass durch abnehmende Metaldampfkonzentration

1^o. der Ionisationsgrad der Metallatome

2^o. die Intensität der N_2 -Banden

stark verringert wird. Dies kann man auf die abkühlende Wirkung des Metaldampfes zurückführen. Es wurde festgestellt, dass in einem normalen Bogen, zwischen einer Metallanode und einer Kohlekathode, der Einfluss des elektrischen Feldes auf den Massentransport zu vernachlässigen ist. Mit einem derartigen Bogen wurde die Rolle des Metaldampfes bei der Elektronenbildung im Bogenkerne untersucht.

Es zeigte sich weiter, dass eine Oxydschicht auf den Elektroden für die Verdampfung des Elektrodenmaterials von grosser Bedeutung ist, weil durch Reduktion der Elektroden, die Metaldampfkonzentration stark abnimmt.

Im Gegensatz zum Massentransport in Lichtbogen ist der Massentransport in Flammen – bei Anwesenheit nur einer punktförmigen Quelle – theoretisch gut zu übersehen. In Fortführung der von H. A. WILSON u.a. durchgeführten Untersuchung, wurde mit Hilfe von Intensitätsmessungen die Ausbreitung eines von einer Alkalisalzperle herrührenden Metaldampfes in einer Bunsenflamme näher untersucht. In einfacher Weise wurde die Beziehung zwischen Anzahl der Atome und Intensität des emittierten Lichtes bestimmt. Weiter wurde der kontinuierliche Grund im Alkalispektrum und die endliche Grösse der Quelle bei diesen Messungen in Betracht gezogen.

Für die Messung der Diffusionskonstanten wurden die Resonanzlinien und bei Na und K auch der kontinuierliche Hintergrund benutzt. Aus den gemessenen Diffusionskonstanten berechnet man leicht die gaskinetischen Atomradien. Hierbei wird quantitative Übereinstimmung mit den quantentheoretisch berechneten Werten gefunden.

LITTERATUR.

1. Proc. Acad. Amsterd. 8 (1931).
2. Handb. der Exp. Phys. 13. 3er Teil. 586 (1929).
3. H. A. WILSON, Phil. Mag. (6) 24. 118 (1912); H. MACHE. Phil. Mag. 47. 724 (1924).
4. L. S. ORNSTEIN. Physik. Zs. 32. 517 (1931).
5. L. S. ORNSTEIN, H. BRINKMAN und A. BEUNES. Zs. f. Phys. 77, 72 (1932).
6. R. T. COMPTON. Phys. Rev. 21 266 (1923).
7. W. GROTRIAN. Ann. d. Phys. 47 141. (1915).
8. R. LADENBURG u. R. MINKOWSKI. Ann. d. Phys. 87. 305 (1928).
9. H. A. WILSON. Rev. of Mod. Phys. 3, 187. (1931).
10. A. PANNEKOEK. Handb. d. Astrophys. Bd III (1) 256 (1930).
11. A. BECKER. Handb. der Exp. Phys.
12. F. M. VAN DER HELD. Ss. f. Phys. 70. 508 (1931).
13. S. KORFF. Rev. of Mod. Phys. 4 500 (1932).
14. H. KOHN. Phys. Zs. 29 49 (1928).
15. H. HAMADA. Phil. Mag. 15 574 (1933).
16. J. H. JEANS. The Dynamical Theory of Gases. (1925).
17. A. BECKER. Ann. d. Phys. 24 857 (1907).
18. H. A. KRAMERS. Intern. Critic. Tables. 51 (1926).

STELLINGEN.

I.

De konsekwente doorvoering van intensiteitsmetingen bij de door W. WIEN e.a. toegepaste methode voor de bepaling van de levensduur van aangeslagen atomen, is zeer gewenst (emissieproces, bepaling van de snelheidsverdeling der atomen).

W. WIEN. Handb. d. Exp. Phys. 14, p. 738.

R. LADENBURG. Ann. d. Phys. 87, p. 298 (1928).

II.

De door K. F. HERZFELD aangevoerde metingen, waarop hij de door hem opgestelde theorie over de electriciteitsgeleiding in isolerende vloeistoffen toepast, moeten in 2 opzichten verbeterd worden (electrosmose, potentiaalmeting).

K. F. HERZFELD, Phys. Rev. 37, p. 287 (1931).

III.

Diffusieverschijnselen in vloeistoffen (o.a. van fluorescerende stoffen) kunnen met sukses langs optiese weg en met behulp van intensiteitsmetingen, bestudeerd worden.

IV.

De toetsing van SAHA's ionisatieformule door middel van geleidingsmetingen in vlammen, is principieel te verbeteren (inbrengen van de alkali-atomen).

H. A. WILSON, Rev. of Mod. Phys. 3, p. 183 (1931).

V.

De laagfrequent wisselstroomverliezen in transformatoroliën kan men in verband brengen met een door O. BLÜH gevonden effect.

O. BLÜH, Ann. d. Phys. 79, p. 143 (1926).
L. S. ORNSTEIN, WILLEMSE und MULDER, Zs. f. Techn. Phys. 9, p. 241 (1928).

VI.

De feiten die aantonen, dat voor het bestaan van een stabile boogontlading, thermo-electriese electronenemissie in de kathodevlek een vereischte is, hebben meer overtuigingskracht dan de feiten die het tegendeel moeten bewijzen.

RAMBERG, Ann. d. Phys. 12, p. 319 (1932);
R. SEELIGER, Phys. Zs. 34, p. 767 (1933);
FABRY et BUISSON, Journ. de Phys., p. 948 (1910).

VII.

Bij de toetsing van de door DEBIJE-HÜCKEL gegeven theorie van sterke electrolyten, dient men de wisselwerking tussen ionen en dipolen in aanmerking te nemen.

GLOWATZKY, Ann. d. Phys. 18, p. 217 (1933).

