

sieht es hingegen nicht so aus, als ob die gesamte 9,4-Stdn.-Xenon-Aktivität über das 6,6-Stdn.-Jod gebildet würde⁷; allerdings ist der Effekt noch nicht ganz sicher, auf jeden Fall aber äußerst klein. Die Schwierigkeit, einen solchen Effekt nachzuweisen, liegt darin, daß starke Quellen nötig sind, weil die Halbwertszeiten in den allermeisten Fällen für die beabsichtigte Untersuchung äußerst ungünstig sind, so daß nur sehr kurz bestrahlt werden kann.

Die bisher durchgeführten Untersuchungen über die Intensitätsunterschiede bei den einzelnen isobaren Reihen bestätigen im wesentlichen die Ergebnisse der physikalischen Messungen. Einzelne isobare Reihen scheinen gegenüber ihren Nachbarn bevorzugt gebildet zu werden. Vielleicht

ist auch die Energie der die Spaltung auslösenden Neutronen von ausschlaggebender Bedeutung für die Intensitätsverhältnisse der Spaltprodukte. Diese feineren Intensitätsunterschiede nahe benachbarter Reihen vermuteten schon A. Flammersfeld, W. Gentner und A. Jensen³. Genauere Angaben können noch nicht gemacht werden, da die Verschiedenheit der Bruchstücke bei der Spaltung der beiden Uranisotope mit langsamem und energiereichen Neutronen die Untersuchung erschwert.

Abschließend möchten wir betonen, daß diese Arbeit nur einen sehr vorläufigen Überblick über die Chemie der Uranspaltung geben soll und daß noch eine große Zahl von Untersuchungen nötig ist, um die vielen Fragen endgültig zu klären.

K-Einfang beim natürlich aktiven Cassiopeium

Von ARNOLD FLAMMERSFELD

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Chemie, Tübingen

(Z. Naturforsch. **2a**, 86—89 [1947]; eingegangen am 11. Dezember 1946)

Die von dem natürlich aktiven ^{176}Cp ausgesandte durchdringende Strahlung wurde durch Absorption in Kupfer, Cadmium und Blei untersucht. Außer der bereits bekannten γ -Strahlung von 260 KeV wurde noch eine K -Strahlung gleicher Intensität nachgewiesen. Durch Vergleich mit den Ergebnissen von W. Bothe am 6,8-Tage-Cp wurden beide Strahlungen auf K -Einfang zurückgeführt, so daß auch der Grundzustand ^{176}Cp dual zerfällt. Der K -Einfang ist $2 \pm 0,4$ -mal so häufig wie der β -Übergang, so daß die Halbwertszeit des Isotops ^{176}Cp nur $1/3$ des von Libby aus der β -Aktivität bestimmten Wertes, nämlich $2,4 \cdot 10^{10}$ Jahre, beträgt.

I. Problemstellung

Das Element Cassiopeium besteht aus zwei Isotopen der Massenzahl 175 (Häufigkeit 97,5 %) und 176 (2,5 %)¹. Auf Grund der Isobarenregeln konnte Mattauch für das letztere Instabilität vorhersagen², worauf Heyden und Wefelmeier³ dessen Aktivität nachwiesen. Das Isotop 176 zeichnet sich durch einen bemerkenswert hohen Spin $i \geq 7$ aus⁴, und gelegentlich der Aufstellung der Kernisomerenregeln folgerte Mattauch, daß mindestens ein Isomer zu diesem Kern möglich sein müßte⁵. Eine daraufhin

unternommene Untersuchung der durch Neutronen verursachten künstlichen Aktivitäten des Cassiopeiums hatte ergeben, daß die eine Halbwertszeit von 6,8 Tagen vom Isomer zum natürlich aktiven ^{176}Cp herführt⁶.

Anlässlich dieser Untersuchung konnten Flammersfeld und Mattauch auch eine mit der natürlichen Aktivität verbundene γ -Strahlung der Energie 0,260 MeV auffinden, als deren Ursprung entweder K -Einfang (also dualer Zerfall des ^{176}Cp) oder komplexer β -Zerfall vermutet wurde.

Neuerdings wurden die Strahlungen künstlich erzeugter Cp-Isotope von Bothe mit stärkeren

¹ J. Mattauch u. H. Lichtblau, Z. Physik **111**, 514 [1939].

² J. Mattauch, Naturwiss. **25**, 812 [1937].

³ M. Heyden u. W. Wefelmeier, Naturwiss. **26**, 612 [1938].

⁴ H. Schüler u. H. Gollnow, Z. Physik **113**, 1 [1939].

⁵ J. Mattauch, Z. Physik **117**, 246 [1941].

⁶ A. Flammersfeld u. J. Mattauch, Naturwiss. **31**, 66 [1943]; Halbwertszeit nach W. Bothe⁷.

Präparaten genauer untersucht⁷. Bothe wies nach, daß der 6,8-Tage-Körper außer der bekannten β -Strahlung noch eine Röntgenstrahlung von ungefähr 60 keV und eine γ -Strahlung von rund 200 keV aussendet. Um über den Ursprung dieser interessanten Strahlen Klarheit zu erhalten, führten Bothe und Maier-Leibnitz⁸ Koinzidenzbeobachtungen durch und stellten fest, daß sowohl die 60-keV- wie die 200-keV-Strahlung nicht mit der β -Strahlung des 6,8-Tage-Körpers gekoppelt sind, daß aber beide unter sich koinzidieren. Daraus ist mit Bothe zu schließen, daß unabhängig von der β -Aktivität noch K -Einfang bei $^{176}\text{Cp}^*$ auftritt, als deren Folge die K -Strahlung direkt und die γ -Strahlung von dem angeregt zurückbleibenden ^{176}Yb ausgesendet werden. Da ein solcher dualer Zerfall nach Ausweis der Isotopentabellen nur beim Isotop 176 des Cassiopeiums stattfinden kann, war damit erneut auch die Massenzahl des 6,8-Tage-Körpers festgelegt und dessen bereits oben erwähnte Zuordnung zu einem Isomer des ^{176}Cp bestätigt.

Es war nun zu vermuten, daß die von Bothe beim angeregten Zustand gefundene γ -Strahlung von rund 200 keV und die von Flammersfeld und Mattauch beim Grundzustand gefundene von 260 keV identisch seien, da die Energieangaben innerhalb der Meßgenauigkeit, die für γ -Strahlen bei Absorptionsmessungen im allgemeinen nicht sehr groß ist, übereinstimmen dürften. Es bestand daher die Möglichkeit, aus der bei der natürlichen Aktivität gefundenen γ -Strahlung auf einen unabhängig von dem β -Zerfall stattfindenden K -Einfang des ^{176}Cp -Grundzustandes zu schließen, indem diese von demselben angeregt zurückbleibenden ^{176}Yb -Kern herrühren könnte wie im Fall des $^{176}\text{Cp}^*$. Wenn dies der Fall ist, muß sich bei der natürlichen Aktivität außer der γ -Strahlung noch die zugehörige K -Strahlung nachweisen lassen. In den früheren Versuchen konnte eine solche nicht bemerkt werden, weil die Absorptionskurven mit zu starken Absorbern begannen. Das Ziel der vorliegenden Arbeit war es daher, die durchdringenden Strahlungen der natürlichen Aktivität daraufhin noch einmal zu untersuchen.

⁷ W. Bothe, Nachr. Ges. Wiss. Göttingen. Math. Physik. Kl. [1944], Heft 9, u. Z. Naturforschg. 1, 173 [1946].

⁸ M. Maier-Leibnitz, Z. Naturforschg. 1, 243 [1946].

II. Versuchsanordnung

Die genaue Untersuchung der durchdringenden Komponente der natürlichen Cp-Aktivität gestaltet sich wegen der geringen Intensität schwierig und zeitraubend, da jeder Einzelpunkt sehr sorgfältig gemessen werden muß. Die Versuchsanordnung war folgende: Zum Nachweis diente ein Messingzählerrohr von 0,1 mm Wandstärke, das senkrecht innerhalb eines starken Bleipanzers montiert war. Das Präparat war zylindrisch um dieses Zählerrohr angeordnet und bestand aus einer Messinghülse von 0,1 mm Wandstärke, die mit ca. 5 g Cp_2O_3 gefüllt war⁹. In dem Zwischenraum fanden die ebenfalls zylindrischen Absorber Platz. Der Abstand Präparat — Zählerrohr wurde aus Intensitätsgründen klein gehalten, so daß die größte zulässige Absorberdicke 4 mm betrug. Das Zählerrohr arbeitete mit einem Batterieverstärker¹⁰ in Neher-Harper-Schaltung, der sich für derartige langdauernde Messungen als sehr brauchbar erwies. Es wurden zwei derartige Zählanordnungen gleichzeitig betrieben. Wegen der größeren Konstanz wurden nur luftgefüllte Zählerrohre verwendet. Als Absorber wurden Blei, Cadmium und Kupfer angewendet. Jeder Einzelmeßpunkt erforderte 3 Tage, indem 24 Std. lang Nulleffekt (nur Absorptionsfolie, kein Cp), dann 24 Std. mit Cp und wieder 24 Std. Nulleffekt gemessen wurden, wobei nur solche Werte Berücksichtigung fanden, für die der Nulleffekt am ersten und dritten Tage innerhalb der statistischen Fehler zusammenfiel. Zahlreiche solcher Einzelmeßpunkte lieferten dann gemittelt einen Meßpunkt der Absorptionskurve. Die Versuchsanordnung wurde auch besonders darauf geprüft, ob ein „Übergangseffekt“, der bei γ -Strahlen leicht auftritt, eine scheinbare weiche Komponente verursachen könnte. Zu diesem Zweck wurden mit derselben Anordnung die Absorptionskurven einiger anderer γ -Strahler aufgenommen, die keine nennenswerte K -Strahlung emittieren. Es ergab sich, daß weder die Absorptionskurven in Blei noch in Kupfer eine derartige Komponente aufwiesen, so daß die weiter unten beschriebenen Ergebnisse beim Cassiopeum

⁹ Für die leihweise Überlassung sind wir den HHrn. Dr. Hoernes (Auer-AG.) und Generaldirektor Dr. Feit sehr zu Dank verpflichtet.

¹⁰ A. Flammersfeld, Z. Naturforschg. 1, 168 [1946].

nicht durch die Apparatur vorgetäuscht sein können.

III. Ergebnisse

Zwei der erhaltenen Absorptionskurven in Blei und in Kupfer zeigt Abb. 1. Die Absorptionskurve in Blei lässt sich zwanglos in zwei Komponenten zerlegen, von denen die eine, härtere, die bereits bekannte γ -Strahlung darstellt. Aus dem erhaltenen μ/ρ und der bereits früher durchgeführten Eichung der Geometrie mit den γ -Strahlen des 8-Tage-Jods ergibt sich wieder die Energie

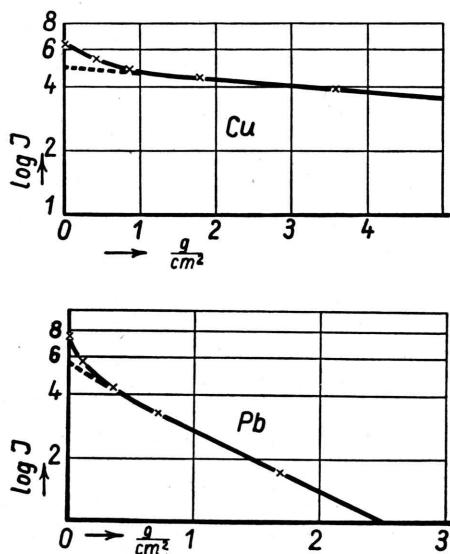


Abb. 1. Absorption der durchdringenden Strahlung des ^{176}Cp in Blei und Kupfer.

dieser Strahlung zu $E = 260$ keV. Bei kleiner Absorberdicke ist deutlich eine weiche Komponente vorhanden. Aus ihrer Absorbierbarkeit in Blei ergibt sich die Energie zu etwa 55 keV in guter Übereinstimmung mit dem zu erwartenden Wert von 52 keV für Yb-K-Strahlung. Die Absorptionskurve in Kupfer zeigt ebenfalls nach Abzug der harten Komponente einen weichen Anteil, für den sich in analoger Weise die Energie zu etwa 55 keV ergibt. Genau Entsprechendes gilt für die Absorptionskurve in Cadmium.

Wichtig ist noch das Verhältnis der beiden Intensitäten dieser Strahlungen. In beiden Absorptionskurven beträgt der weiche Anteil etwa 30%; berücksichtigt man die Fluoreszenzausbeute (85%), die wesentlich größere Absorbierbarkeit des letzteren im Messing und die Selbst-

Absorption im Cp_2O_3 , so findet man, daß etwa 19% dieser Strahlung austreten können, während die harte Strahlung nicht nennenswert geschwächt wird. Andererseits ist die Empfindlichkeit des Messing-Zählrohres für 52 keV größer als für 260-keV- γ -Strahlen¹¹, so daß also der Anteil von 30% in der Absorptionskurve bedeutet, daß die 52-keV- und die 260-keV-Strahlung in etwa gleicher Intensität emittiert werden.

Weiter ist noch von Bedeutung die Intensität der γ -Strahlung im Vergleich zu der der β -Strahlung. Zur Ermittlung dieses Verhältnisses wurde wie folgt verfahren: Die von einem dünnen Cp_2O_3 -Präparat (7 mg/cm²) ausgesandten β -Teilchen wurden mit einem 100 μ -Aluminium-Zählrohr in identischer Geometrie wie bei den γ -Versuchen gezählt. Aus der ebenfalls bekannten Absorptionskurve der β -Strahlen in Al wurde auf die Zählrohrdicke Null extrapoliert und so die pro g Cp_2O_3 emittierte Zahl von β -Teilchen bestimmt. Dann wurde am starken Cassiopeiumpräparat unter Zwischenschaltung von genügend Al-Absorbern die Intensität der durchdringenden Komponente gemessen, und mit Hilfe der Zählrohrempfindlichkeitskurven konnte daraus mit einiger Sicherheit die Zahl der γ -Quanten bestimmt werden. Nach Berücksichtigung des Anteils der weichen Komponente ergab sich so $2 \pm 0,4$ γ -Quanten pro β -Zerfall. Dieser Wert ist als genauer anzusehen als der früher mitgeteilte von 1–2 γ/β , weil jetzt genauere Werte der Zählrohr-Empfindlichkeiten⁸ zur Verfügung standen.

Betrachten wir nun die vorliegenden Ergebnisse und vergleichen sie mit den entsprechenden Resultaten von Bothe beim K -Einfang des angeregten $^{176}\text{Cp}^*$, so ergeben sich folgende Parallelen: 1. Die weiche Komponente stimmt überein mit der K -Strahlung, die beim K -Einfang des Cp^* auftritt. 2. Die γ -Strahlung hat dieselbe Energie wie die Strahlung des nach dem K -Einfang angeregten zurückbleibenden Yb-Kernes. 3. Die Intensitäten beider Komponenten sind gleich und sind doppelt so groß wie die der β -Teilchen. Wenn auch diese drei Ergebnisse für sich allein noch nicht hinreichen würden, um daraus auf K -Einfang des ^{176}Cp zu schließen, so ist doch die Parallelität

¹¹ Nach einer gerechneten Kurve von Maier-Leibnitz⁸ etwa um den Faktor 2, bei Benutzung der Überschlagsformel $\varepsilon \approx \mu R$ mit den γ -Absorptionskoeffizienten μ nach Allen (Handbuch der Physik, 23, Artikel Bothe) und neueren Messungen der β -Reichweite R^{12} wird der Faktor etwas kleiner.

Nach ihm ist

$$C_e = \frac{\pi^2 n m k}{h^2} \left(\frac{8 \pi V}{3 n N_L} \right)^{2/3} R T$$

$$= 3,26 \cdot 10^{-5} V^{2/3} n^{1/3} T \text{ [cal/°g-Atom]} \quad (1)$$

(m die Elektronenmasse, V das Atomvolumen, n die Zahl der freien Elektronen pro Atom, N_L die Loschmidttsche Zahl, h das Plancksche Wirkungsquantum, k die Gaskonstante pro Atom und R die universelle Gaskonstante). Bei einem typischen Metall wie Silber ist die Zahl der freien Elektronen $n_e = 1$ und das Atomvolumen V in der Größenordnung von 10 ccm; man findet dann

$$C_e = 1,54 \cdot 10^{-4} T \text{ cal/°g-Atom.}$$

Danach beträgt die Elektronenwärme bei Zimmertemperatur nur 0,045 cal/°, d. h. 0,74% der Atomwärme. Ihr Anteil ist somit rund 5-mal kleiner als die unter b) erwähnte Korrektur $C_p - C_v$, und es leuchtet ein, daß sie wegen ihrer Geringfügigkeit nur schwierig zu ermitteln sein wird, wenn wirklich nur die *freien* Elektronen einen Beitrag liefern.

d) Noch unsicherer ist schließlich eine bei hohen Temperaturen nach Born und Brody zu erwartende Korrektur C_a , die von der Anharmonizität der Gitterschwingungen herrührt. Die genannten Autoren leiteten dafür ebenfalls einen T proportionalen Anstieg ab, so daß sie von der Elektronenwärme gar nicht ohne weiteres zu trennen ist. Sie kommen ferner zu dem Schluß, daß diese Korrektur meist positiv sein dürfte². Eucken vertritt die entgegengesetzte Auffassung; nach ihm muß die Anharmonizitätskorrektur bei konstantem Gesamtvolume wegen der mit zunehmender Elongation rasch anwachsenden abstoßenden Kräfte unter allen Umständen negativ sein³.

2. Die Möglichkeiten, die interessante Elektronenwärme nachzuweisen, übersehen wir am besten, wenn wir die Grenzfälle hoher und tiefer Temperaturen betrachten.

Bei *hohen* Temperaturen sollte die von den Gitterschwingungen herrührende Atomwärme schließlich den klassischen Grenzwert von $3 R = 5,958 \text{ cal/}^\circ$ erreichen. Dieser Betrag muß von

² M. Born u. E. Brody, Z. Physik 6, 132 [1921].

³ A. Eucken, Lehrbuch d. Chem. Physik, Akadem. Verlagsgesellschaft Leipzig 1944, Bd. II, 2. Tl., S. 672/673.

der gemessenen Atomwärme abgezogen und der Rest unter die Anteile $C_p - C_v$, C_e und C_a aufgeteilt werden. Tatsächlich ist aber allen dahin zielen Bemühungen bis jetzt ein wirklich überzeugender Erfolg versagt geblieben. Wie unsicher dieses Vorgehen ist, ersieht man am besten aus der vortrefflichen Prüfung der Frage durch Eucken⁴. Die Gründe für das unbefriedigende Ergebnis sind in folgenden Tatsachen zu sehen:

a) Die Elektronenwärme erscheint unter allen Umständen als Differenz großer Zahlen, ist also mit sämtlichen Versuchsfehlern unverhältnismäßig belastet;

b) dieser Umstand ist um so mißlicher, als die C_p -Messungen um so unsicherer werden, je höher die Versuchstemperaturen liegen. Dadurch wird der an sich günstige Einfluß, daß C_e linear mit T wächst, zunichte gemacht;

c) ferner fällt auch die mit der Temperatur ansteigende Korrektur $C_p - C_v$ immer mehr ins Gewicht und läßt sich mangels thermodynamischer Unterlagen bei hohen Temperaturen nicht so genau ermitteln wie bei tiefen;

d) schließlich muß sich die Anharmonizitätskorrektur von Born-Brody mit steigender Temperatur irgendwie bemerkbar machen. Wie oben erwähnt, herrscht hier nicht einmal hinsichtlich des Vorzeichens Klarheit, und ihre Absolutberechnung ist vorderhand unmöglich. Wahrscheinlich ist die Korrektur geringfügiger als die Elektronenwärme, und verschiedene Autoren sind heute geneigt, eine beobachtete Überschreitung des klassischen Grenzwertes von $3 R$ für C_v eher auf den Einfluß der Elektronen als auf den der Anharmonizität der Gitterschwingungen zurückzuführen.

3. Bei *tiefen* Temperaturen trifft man viel günstigere Verhältnisse. Hier verschwinden die Anharmonizitätskorrektur und die Differenz $C_p - C_v$ vollkommen, so daß neben der Elektronenwärme nur noch der vom Gitter herrührende Anteil auftritt. Es ist nun für den Nachweis von C_e ein glücklicher Umstand, daß bei Heliumtemperaturen der Gitteranteil C_g nach dem T^3 -Gesetz von Debye, C_e jedoch nur linear mit T abnimmt. Man erhält daher

$$C_v = C_g + C_e = 464,5 \left(\frac{T}{\Theta_D} \right)^3 + a T \quad (2)$$

⁴ A. Eucken, Handbuch d. Experimentalphys. VIII, 1. Tl., Energie- und Wärmeinhalt, Akadem. Verlagsgesellschaft 1929, S. 214/223.

Diese Beziehung beschreibt bei einer ganzen Reihe von Metallen zwischen 1° und etwa 15° abs die Atomwärme tatsächlich vorzüglich, wie in den Kältelaboratorien von Leiden und Oxford gefunden wurde. Für normale Metalle, Ag, Cu, Al, wird der Koeffizient des T -Gesetzes dabei durchaus in der nach Gl. (1) zu erwartenden Größenordnung gefunden, wenn man die Zahl der freien Elektronen zu 1 bis 3 annimmt. Dagegen ist bei den Übergangsmetallen Co, Ni, Pt und Pd der Proportionalitätsfaktor von T etwa eine Zehnerpotenz größer, als man erwartet, wenn die Elektronenwärme nur von den *freien* Elektronen verursacht wird. So kann nach Pickard zwischen $2,5$ und 22° abs die Atomwärme des Palladiums durch den Ausdruck

$$_{2,5^\circ}^{22^\circ} C_v = 464,5 \left(\frac{T}{275} \right)^3 + 31 \cdot 10^{-4} T \text{ [cal/}^\circ\text{g-Atom]} \quad (3)$$

wiedergegeben werden⁵. Dabei ist der Zahlenfaktor vor T rund 22-mal größer, als sich aus Gl. (1) bei Wirksamkeit eines einzelnen freien Elektrons errechnet! Bei den ferromagnetischen oder zumindest stark paramagnetischen Metallen sind offenbar die wenigen *freien* Elektronen überhaupt nicht die Ursache der anomal hohen Elektronenwärme. Sicherlich ist bei ihnen der ursprüngliche Sommerfeldsche Ansatz unzulässig, da er die Wechselwirkung des Elektronengases mit dem Gitter nicht berücksichtigt; darauf kommt es bei diesen Metallen aber gerade an.

4. Wir berichten heute über Messungen der wahren Atomwärme des Palladiums zwischen 12° abs und Zimmertemperatur. Dieses Metall haben wir mit gutem Grund gewählt. In der ursprünglichen Sommerfeldschen Theorie hängt die in bezug auf T lineare Beschaffenheit der Elektronenwärme mit der Tatsache einer extrem hohen Entartungstemperatur des Elektronengases von $T_o \approx 10^4$ Grad zusammen, und das lineare Gesetz muß für Temperaturen $T \ll T_o$ gelten, d. h. bis zum Schmelzpunkt der Metalle, mindestens aber bis Zimmertemperatur. Beim Palladium kann nun die Entartungstemperatur keineswegs so hoch liegen, da die Annahme des uneingeschränkten T -Gesetzes mit dem bei tiefen Temperaturen ermittelten Faktor zu viel zu großen Werten für die Elektronenwärme bei hohen Temperaturen führt. So müßte nach Gl. (3) bei 1000° abs die Elek-

tronenwärme $C_e = 3,1 \text{ cal/}^\circ$ betragen, während $C_p = 7,18 \text{ cal/}^\circ$ gefunden wird; zieht man noch die Differenz $C_p - C_e = 0,64 \text{ cal/}^\circ$ in Betracht, so bleibt für den Anteil des Gitters an der Atomwärme der viel zu kleine Wert von $3,44 \text{ cal/}^\circ$ übrig. Daher muß bei hohen Temperaturen die Elektronenwärme des Palladiums sicher kleiner sein, als aus dem bei Heliumtemperaturen gefundenen Gesetz folgt. Andererseits weist der C_v -Wert von $7,18 - 0,64 = 6,54 \text{ cal}$ darauf hin, daß der klassische Grenzwert von $3 R = 5,958 \text{ cal}$ bei 1000° abs immer noch viel stärker überschritten wird, als es die ursprüngliche Annahme freier Valenzelektronen fordert. Die Elektronenwärme des Palladiums muß also im ganzen Gebiet beträchtlich sein. Genaue Messungen seiner Atomwärme oberhalb von 12° abs sollten einen also am ehesten instand setzen, das Gesetz ausfindig zu machen, dem die Elektronenwärme in einem größeren Temperaturbereich folgt. Dieses Ziel glauben wir auch durch eine phänomenologische Erweiterung des Sommerfeldschen T -Gesetzes erreicht zu haben.

B. Experimentelles

1. Das Palladium wurde uns von der Firma W. C. Heraeus (Hanau) in größter Reinheit freundlichst leihweise zur Verfügung gestellt, wofür wir auch hier bestens danken. Der zylindrische Versuchskörper hatte eine Länge von 36 mm bei 17,1 mm Durchmesser; er wurde mit einem 0,05 mm dicken Konstantdraht zur Zufuhr der elektrischen Heizenergie und einem Bleidraht von 0,07 mm Stärke zur elektrischen Temperaturmessung bewickelt. Guter Wärmekontakt und elektrische Isolation wurden mit feinstem Seidenpapier und etwas Japanlack erreicht. Die Lackierung ließen wir einige Tage an der Luft trocknen und vollendeten diesen Prozeß durch eine 18 Std. währende Erwärmung in einem elektrischen Trockenschrank, wobei die Temperatur langsam auf 120°C gesteigert wurde. Die spezif. Wärme des Lacks wurde durch gesonderte Versuche an analog behandelten Proben im ganzen Temperaturbereich genau bestimmt und ebenso wie die der Heiz- und Bleiwickelung rechnerisch berücksichtigt.

2. Der Versuchskörper wurde in die früher beschriebene Anordnung eingebaut, in der er bis 10° abs mit festem Wasserstoff abgekühlt werden konnte⁶. Vor und nach jeder Messung wurde der Bleidraht bei 0°C auf Konstanz des Widerstandes geprüft und weiterhin durch Eintauchen des ganzen Versuchskörpers in flüssigen Wasserstoff und flüssige Luft geeicht. Bei 20° abs leiteten wir die Temperatur aus

⁵ G. L. Pickard, Nature [London] **138**, 123 [1936]. (Das Original war uns nicht zugänglich.)

⁶ K. Clusius u. J. Goldmann, Z. physik. Chem. Abt. B **31**, 256 [1936].

dem Dampfdruck des Bades, bei 81° abs aus der Tension eines gleichzeitig eintauchenden O_2 -Dampfdruckthermometers ab. Die Abweichungen der Hat-Werte der Temperaturen des Bleidrahtes von den Soll-Werten der zur Temperaturberechnung benutzten Tabellen waren stets kleiner als $0,15^\circ$ und konnten mit der Nernstschen α -Regel bequem berücksichtigt werden.

C. Ergebnisse und Diskussion

1. Die Ergebnisse für vier verschiedene Meßreihen sind in Tab. 1 verzeichnet.

Meßreihe	T° abs	C_p	Meßreihe	T° abs	C_p
IV/ 1	13,70	0,1024	I/ 3	88,67	3,886
IV/ 6	14,84	0,1221	III/ 8	89,77	3,925
IV/10	14,96	0,1288	I/ 4	92,38	4,018
IV/14	16,82	0,1537	III/ 9	93,71	3,998
IV/ 2	16,95	0,1509	I/ 5	95,95	4,130
IV/18	17,33	0,1735	III/10	97,35	4,216
IV/ 7	17,45	0,1666	I/ 6	101,63	4,311
IV/11	17,49	0,1673	I/ 7	105,82	4,435
IV/15	19,50	0,2192	I/ 8	110,82	4,574
IV/ 3	19,62	0,2188	I/ 9	115,53	4,696
IV/ 8	19,94	0,2367	I/10	120,16	4,792
IV/19	20,87	0,2518	I/11	124,73	4,878
IV/ 4	22,51	0,3137	I/12	129,18	4,973
IV/ 9	22,69	0,3203	I/13	134,49	5,072
IV/13	24,03	0,3716	I/14	138,77	5,143
IV/16	25,32	0,4298	I/15	143,67	5,213
IV/ 5	25,92	0,4585	I/16	149,94	5,302
IV/20	26,23	0,4803	I/17	155,31	5,362
IV/17	27,88	0,5539	I/18	159,99	5,432
IV/21	33,20	0,8562	I/19	164,95	5,478
IV/22	38,57	1,199	I/20	170,26	5,539
IV/23	41,88	1,407	I/21	179,53	5,633
IV/24	44,59	1,625	I/22	185,76	5,677
IV/25	47,90	1,826	I/23	191,05	5,740
IV/26	50,07	2,025	I/24	196,69	5,743
III/ 1	57,50	2,413	II/ 1	201,18	5,738
IV/27	57,92	2,443	I/25	201,87	5,766
IV/28	61,55	2,657	II/ 2	205,34	5,820
III/ 2	62,31	2,692	I/26	206,95	5,821
IV/29	65,08	2,854	II/ 3	210,52	5,888
III/ 3	67,38	2,992	II/ 4	215,78	5,897
III/ 4	72,14	3,211	II/ 5	222,09	5,914
IV/30	75,10	3,350	II/ 6	226,04	5,955
III/ 5	76,66	3,430	II/ 7	230,15	5,970
IV/31	78,82	3,501	II/ 8	237,31	5,973
I/ 1	80,70	3,532	II/ 9	242,16	6,005
III/ 6	81,42	3,633	II/10	249,17	6,044
IV/32	83,61	3,695	II/11	253,02	6,081
I/ 1	84,43	3,707	II/12	258,67	6,100
III/ 7	85,34	3,762	II/13	263,68	6,115
			II/14	268,44	6,133

Tab. 1. Atomwärme von Palladium
(gemessen wurden $92,717 \text{ g} = 0,86895 \text{ g-Atome}$;
Atomgewicht 106,7).

Meßreihe I am 17.5.44, Bad: flüssige Luft.
Meßreihe II am 25.5.44, Bad: CO_2 -Methylalkohol.
Meßreihe III am 8.6.44, Bad: abgepumpte flüssige
Luft.

Meßreihe IV am 28.6.44, Bad: fester u. flüssiger H_2 .

Bei *tiefen* Temperaturen folgen zwischen 13 und 22° abs unsere Daten gut der von Pickard in Abschnitt A 3 angegebenen Funktion (3). Diese ist als ausgezogene Kurve in Abb. 1 mit unseren Meßpunkten eingetragen, woraus sich der gute Anschluß der neuen Werte an die Oxford-Beobachtungen ergibt. Immerhin findet man jedoch hier schon eine Andeutung, daß oberhalb von 20° abs die ausgeglichenen C_p -Werte etwas tiefer liegen, als die Funktion (3) es erwartet läßt. Zur Veranschaulichung der durch die Elektronenwärme bedingten Anomalie ist noch die Debye-Funktion für $\Theta = 275^\circ$ eingezeichnet, die viel

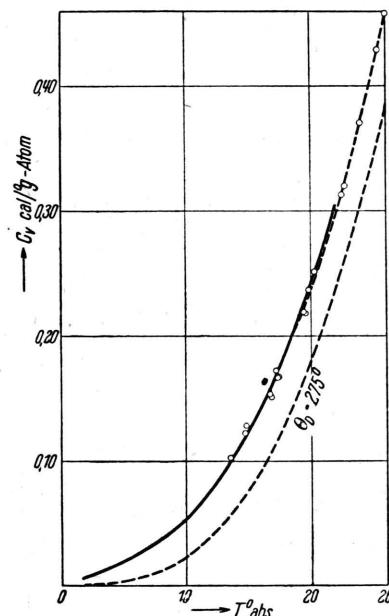


Abb. 1. Atomwärme des Palladiums bei tiefen Temperaturen. Die ausgezogene Kurve entspricht der von Pickard angegebenen Funktion $C_v = 464.5 (T/275)^3 + 31 \cdot 10^{-4} T$. Zum Vergleich sind die Meßpunkte dieser Arbeit und die Debye-Funktion $C_v = D(275^\circ)$ eingetragen. Im Bereich dieses Schaubildes ist C_p mit C_v gleichzusetzen.

rascher abfällt als die wirklich beobachtete Atomwärme.

Am *oberen* Ende unseres Meßbereiches erreichen wir die Ordinate für $18^\circ C$ durch eine kleine Extrapolation bei $6,24_5 \text{ cal}$, was recht genau dem von Jaeger und Diesselhorst⁷ angegebenen Wert ($6,25 \text{ cal}$) entspricht. Aus mittleren spezifischen Wärmern haben verschiedene Beobachter

⁷ W. Jaeger u. H. Diesselhorst, Wiss. Abh. physik. techn. Reichsanst. 3, 269 [1900].

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
T° abs	C_p graph.	$C_p - C_v$	C_v beob.	Θ_{C_v}	C_{e_1}	$C_v - C_{e_1}$	$\Theta_{(C_v - C_{e_1})}$	C_e	$C_v - C$	$\Theta_{(C_v - C_e)}$
20	0,232	—	0,232	252	0,062	0,170	279	0,050	0,182	273
40	1,295	0,000 ₈	1,294	264	0,124	1,170	276	0,090	1,204	273
60	2,566	0,005	2,561	270 _{,5}	0,186	2,375	285	0,129	2,432	281
80	3,558	0,012 ₅	3,545 ₅	273	0,248	3,297 ₅	294	0,164	3,381	286 _{,5}
100	4,260	0,022 ₅	4,237 ₅	271	0,310	3,927 ₅	302	0,198	4,039 ₅	291
120	4,790	0,034	4,756	261 _{,5}	0,372	4,384 ₅	307	0,231	4,525 ₅	290
140	5,162	0,046	5,116	248	0,434	4,682	316	0,261	4,855	290
160	5,422	0,058 ₅	5,363 ₅	234 _{,5}	0,496	4,867 ₅	329	0,289	5,074 ₅	292
180	5,626	0,070 ₅	5,555 ₅	214	0,558	4,997 ₅	344	0,313	5,242 ₅	292
200	5,794	0,083	5,711	184	0,620	5,091	361	0,334	5,377	289
220	5,920	0,095 ₅	5,824 ₅	147	0,682	5,142 ₅	383	0,353	5,471 ₅	289
240	6,010	0,107	5,903	101 _{,5}	0,744	5,159	413	0,369	5,534	293
260	6,086	0,119	5,967	—	0,806	5,161	447	0,382	5,585	297
273,2	6,132	0,127	6,005	—	0,846	5,159	471	0,391	5,614	299

Tab. 2. Atomwärme des Palladiums und ihre Aufteilung zum Nachweis der Elektronenwärme zwischen 20° und 273,2° abs.

folgende Interpolationsformeln abgeleitet:

Behn⁸:

$$C_p = 6,199 + 3,457 \cdot 10^{-3} t - 2,73 \cdot 10^{-5} t^2, \quad (4a)$$

Jäger und Veenstra⁹:

$${}^{1500^\circ} {}^0 C_p = 6,229 + 1,286 \cdot 10^{-3} t + 2,75 \cdot 10^{-8} t^2, \quad (4b)$$

Holzmann¹⁰:

$$C_p = 6,232 + 1,691_5 \cdot 10^{-3} t. \quad (4c)$$

Aus diesen Beziehungen folgen für 18°C die Werte 6,25₂ cal/° (Behn), 6,25₂ cal/° (Jaeger u. Veenstra) und 6,26₂ cal/° (Holzmann). Der Anschluß unserer Messungen an frühere Beobachter ist also auch bei Zimmertemperatur gut.

Aus den Daten der Tab. 1 ergibt sich graphisch die Entropie des Palladiums bei 25°C zu 9,04 Clausius.

2. Da unsere Meßpunkte oberhalb 20° abs mit wenigen Ausnahmen auf 1 bis 2% genau auf einem glatten Kurvenzug liegen, benutzten wir für die folgenden Betrachtungen von 10 zu 10° interpolierte Werte, die auszugsweise in Tab. 2 zusammengestellt sind. Die Differenz $C_p - C_v$ wurde durch die Beziehung

$$C_p - C_v = A T C_p^2 = 1,24 \cdot 10^{-5} T C_p^2 \quad (5)$$

berücksichtigt. Der numerische Wert von A ergab sich aus der exakten Formel¹¹

$$C_p / C_v = 1 + \alpha \gamma T \quad (5a)$$

⁸ U. Behn, Ann. Physik **66**, 237 [1898].

⁹ F. M. Jaeger u. W. A. Veenstra, Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. **37**, 280 [1934].

bei 20° mit den Werten $\gamma = 2,23$ und $\alpha = 34,5 \cdot 10^{-6}$, dem Ausdehnungskoeffizienten.

3. Die so erhaltenen C_v -Werte wurden nach drei verschiedenen Verfahren unter Berücksichtigung der Tatsache analysiert, daß es unterhalb der Zimmertemperatur viel aufschlußreicher ist, den Verlauf der Θ_D -Werte als den der C_v -Kurve zu betrachten. Dabei wurde zunächst angenommen, daß in dem von uns untersuchten Temperaturbereich die Born-Brodysche Korrektur wegfällt, so daß die C_v -Werte außer einem von den Elektronen herrührenden Anteil C_e nur noch die von den Gitterschwingungen hervorgerufene Atomwärme enthalten. Bei voller Gültigkeit der Debye'schen Theorie für das Gitter und beim Fehlen einer Elektronenwärme muß der aus C_v berechnete Θ_D -Wert über den gesamten Temperaturbereich konstant sein.

I. Es wurde zunächst untersucht, wie weit dies für die Atomwärme C_v selbst zutrifft, wie weit sie sich also durch eine Debye-Funktion *allein* darstellen läßt:

$$\Theta_D = D(C_v). \quad (6a)$$

Die aus C_v tabellarisch für Θ_D gefundenen Werte sind in Tab. 2, Spalte 5, und auf Abb. 2 durch die ausgezogene Kurve I als Funktion von T wiedergegeben. Von einer Konstanz des Θ_D -Wertes kann keine Rede sein. Für das folgende ist zu beachten, daß ein *zu kleiner* Θ_D -Wert einer *zu großen*

¹⁰ H. Holzmann, Siebert-Festschrift, Hanau 1931.

¹¹ Zahlenwerte nach E. Grüneisen, Handbuch d. Physik X, S. 28.

Atomwärme entspricht und umgekehrt. Der steile Abfall von Θ_D bei tiefen Temperaturen, bei denen sich die zusätzliche Elektronenwärme am deutlichsten bemerkbar macht, veranschaulicht diese Tatsache. Zwischen 30 und 120° abs durchläuft Θ_D ein breites Maximum, fällt aber dann erst langsam und schließlich rasch auf verschwindende Werte ab. Das Maximum liegt in dem Gebiet, wo die C_v -T-Kurve ihren Wendepunkt durchlaufen hat und noch steil ansteigt; hier ist Θ_D gegen eine Variation von C_v am unempfindlichsten. Bei höheren Temperaturen wird jedoch Θ_D in dem Maße, wie sich die C_v -Kurve dem Grenzwert $3R = 5,958 \text{ cal/}^\circ$ nähert, außerordentlich stark durch geringe zusätzliche Wärmeeffekte — hier offensichtlich die Elektronenwärme — beeinflußt, und zwar herabgedrückt. Außer den Ferromagnetica Fe, Co, Ni ist bisher wohl kaum ein Metall bekannt, das durch einen absonderlichen Verlauf der Θ_D -T-Kurve die Anwesenheit der Elektronenwärme im gesamten Temperaturbereich so deutlich verrät wie das Palladium.

II. Welcher Temperaturfunktion folgt aber diese Elektronenwärme? Untersuchen wir probeweise an zweiter Stelle den Θ_D -T-Verlauf, wenn die Elektronenwärme C_{e_1} mit der bei Helium- und Wasserstofftemperaturen gültigen Formel bis Zimmertemperatur in Rechnung gestellt wird.

$$\Theta_D = D(C_v - 31 \cdot 10^{-4} T) \quad (6b)$$

Wir wissen zwar, daß diese Darstellung bei 1000° abs bestimmt versagt (s. A 4), immerhin können wir aber so feststellen, wann und wo die Abweichungen vom linearen Gesetz beginnen. Die erhaltenen Θ_D -Werte stehen in Tab. 2, Spalte 8, und sind in Abb. 2 durch die punktierte Kurve II veranschaulicht. Man erkennt, daß Θ_D bei tiefen Temperaturen bis etwa 40° abs konstant ist, um dann monoton stark anzusteigen. Ein solcher Verlauf der Θ_D -T-Kurve wird bei einem Element „ohne Gruppenbildung“ niemals beobachtet. Physikalisch würde er bedeuten, daß die Grenzfrequenz mit steigender Temperatur schneller wird, wozu kein ersichtlicher Grund vorliegt. Da dieser Θ_D -Verlauf zu kleinen Atomwärmen entspricht, wird er offensichtlich dadurch vorgetäuscht, daß die Elektronenwärme nach Gl. (6b) zu hoch angesetzt ist, und daß die Abweichungen vom linearen Gesetz — und zwar Unterschreitungen — bereits dicht oberhalb von Wasserstofftemperaturen beginnen. Tatsächlich dürfte das

sich oben erwähnte, auf Abb. 1 bemerkbare Zurückbleiben der ausgeglichenen C_v -Werte gegenüber der Pickardschen Kurve oberhalb 20° abs auf das beginnende Versagen des linearen Gesetzes für C_e zurückzuführen sein.

III. Um zu einer rationalen Darstellung der Verhältnisse zu gelangen, erinnerten wir uns, daß Mott zuerst auf eine Proportionalität zwischen C_e und $\chi_e T$ bei freien Elektronen hingewiesen hat, wobei χ_e die von den Elektronen herrührende paramagnetische Atomsuszeptibilität bedeutet¹².

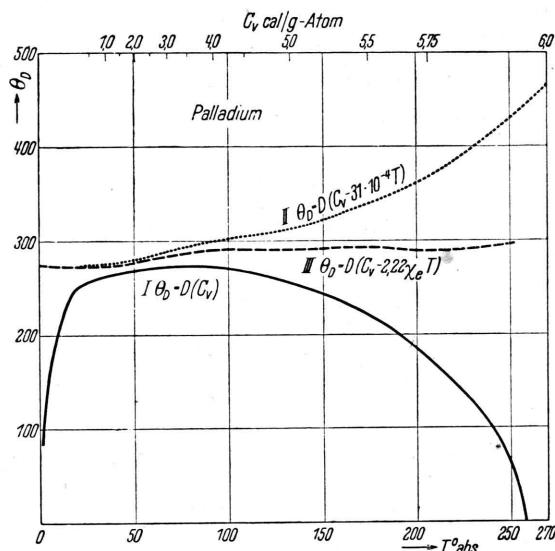


Abb. 2. Verlauf der Θ_D -Werte des Palladiums für verschiedene Berechnungsarten. Näheres siehe Text.

Wird mit χ_D die diamagnetische Atomsuszeptibilität der positiven Metallionen und mit χ_A die experimentell gemessene Atomsuszeptibilität bezeichnet, so gilt

$$\chi_A = \chi_e - |\chi_D| \quad (7)$$

Nach Mott ergibt sich bei tiefen Temperaturen für das Verhältnis

$$C_e / \chi_e T = \pi^2 k^2 / 3 \mu^2 \quad (8)$$

(μ das Bohrsche Magneton). Für den Fall eines Paramagnetismus „kollektiver“ Elektronen tritt auf die rechte Seite von Gl. (8) noch ein Faktor, der die Wechselwirkung zwischen Elektronen und Gitter berücksichtigt, sich aber numerisch nicht ohne weiteres feststellen läßt¹³. Wir

¹² Mott, Proc. phys. Soc. **47**, 571 [1935],

¹³ E. C. Stoner, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **154**, 656 [1936].

sind nun *versuchsweise* so vorgegangen, daß wir 1. für den gesamten Temperaturbereich die Proportionalität zwischen C_e und $\chi_e T$ angenommen und 2. den Proportionalitätsfaktor in der Weise normiert haben, daß die resultierende Formel bei tiefsten Temperaturen in das lineare Gesetz einmündet. Wir erhalten so unter Berücksichtigung von (3) die Beziehung

$$C_e = \frac{31 \cdot 10^{-4} \chi_e T}{\chi_{e_0}}; \quad (9)$$

in dieser bedeutet χ_e die temperaturabhängige Elektronensuszeptibilität und χ_{e_0} deren Wert bei den tiefsten Temperaturen. Für χ_A liegen Messun-

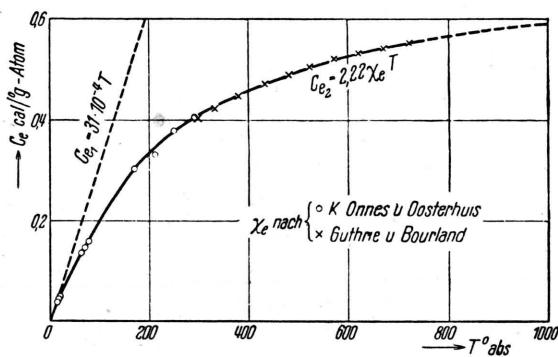


Abb. 3. Verlauf der Elektronenwärme C_e des Palladiums.

gen von K. Onnes und Oosterhuis zwischen 14° abs und Zimmertemperatur¹⁴, anschließend bis 450° C solche von Guthrie und Bourland vor¹⁵, deren Ergebnisse gut zu den holländischen Werten passen. Durch Extrapolation der gegen T aufgetragenen $1/\chi_A$ -Werte, die freilich mit einer gewissen Unsicherheit behaftet ist, finden wir unter Berücksichtigung der temperaturunabhängigen diamagnetischen Atomsuszeptibilität¹⁶ des Palladiums von $\chi_D = -58 \cdot 10^{-6}$ schließlich χ_{e_0} zu $1390 \cdot 10^{-6}$. Wir erhalten dann aus Gl. (9)

$$C_e = 2.22 \cdot \chi_e T [\text{cal}/^\circ] \quad (10)$$

für die „kollektive“ Elektronenwärme. Diese Funktion ist auf Abb. 3 an Hand der Meßpunkte für die Suszeptibilität eingetragen. Zu der geringen Extrapolation oberhalb von 700° abs wurde

¹⁴ H. K. Onnes u. E. Oosterhuis, Commun. phys. Lab. Univ. Leiden 139 e; Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam, Proc. 1914, 1033.

die Curie-Weissche Beziehung

$$\chi_e = \frac{C'}{T - \Theta'} - \chi_D \quad (11)$$

benutzt ($C' = 3,044 \cdot 10^{-3}$ und $\Theta' = -227^\circ$). Vom Nullpunkt ausgehend ist noch gestrichelt die von Pickard bei Helium-Wasserstofftemperaturen gefundene, linear mit T ansteigende Elektronenwärme C_{e_1} vergleichsweise eingezeichnet.

Die so festgelegte Elektronenwärme C_{e_2} befriedigt nun die experimentellen Daten für die Atomwärme überraschend gut. In Tab. 2 sind in Spalte 9 die aus Abb. 3 abgelesenen C_{e_2} -Werte, in Spalte 10 die $C_v - C_{e_2}$ -Werte und in der letzten Spalte die daraus resultierenden Θ_D -Werte angegeben. Letztere sind ferner als Kurve III in Abb. 2 eingetragen. Man erkennt sofort, daß bis auf einen geringfügigen Gang und kleinere Unregelmäßigkeiten die so ermittelten Θ_D -Werte nunmehr nahezu konstant sind und jedenfalls systematische Abweichungen nach hohen Temperaturen zu nicht mehr zeigen. Man darf nicht übersehen, daß man sich bei 0° C in der Nähe des Äquipartitionswertes $3R$ befindet, und hier der Θ_D -Wert gegen geringe Fehler von C_v sehr empfindlich ist; eine Abweichung von $0,1\%$ in C_v spiegelt sich in einer Abweichung von fast 1% von Θ_D wider. Das bedeutet aber, daß C_e bei dieser Temperatur auf $1,5\%$ genau festgelegt sein muß.

Die gefundene gute Übereinstimmung ermutigte uns, zu untersuchen, ob auch oberhalb von Zimmertemperatur die aufgestellten Beziehungen für C_p , $C_p - C_v$ und C_{e_2} noch anwendbar sind. Wie diese Prüfung zwischen 300 und 1000° abs ausfällt, geht aus Tab. 3 hervor. Für die C_p -Werte wurde die oben von Jäger und Veenstra angegebene Funktion benutzt (s. C1). Die letzte Spalte zeigt, daß die so ermittelten Werte für den Anteil des Gitters an der Atomwärme sich sehr allmählich dem Grenzwert von $5,958$ cal nähern und ihn erst bei etwa 1000° erreichen. Auch dieses Ergebnis muß als befriedigend bezeichnet werden. Eine Verfolgung zu noch höheren Temperaturen haben wir jedoch nicht vorgenommen, wohl bewußt, daß der Gültigkeitsbereich aller verwendeten Beziehungen — insbesondere auch der immer mehr ins Gewicht fallenden $C_p - C_v$ —

¹⁵ A. N. Guthrie u. L. T. Bourland, Physic. Rev. 37, 303 [1931].

¹⁶ Siehe z. B. E. Stoner, Magnetism and matter, S. 516/517, Methuen & Co. [1934].

T° abs	C _p	C _p - C _v	C _v	C _{e₂}	C _v - C _{e₂}
300	6,26 ₄	0,14 ₈	6,11 ₈	0,40 ₈	5,71 ₂
400	6,39 ₂	0,20 ₂	6,19 ₀	0,45 ₆	5,73 ₄
500	6,52 ₂	0,26 ₄	6,25 ₈	0,49 ₈	5,76 ₂
600	6,65 ₃	0,32 ₉	6,32 ₄	0,52 ₈	5,79 ₈
700	6,78 ₄	0,39 ₉	6,38 ₅	0,54 ₈	5,83 ₇
800	6,90 ₆	0,47 ₀	6,43 ₈	0,56 ₈	5,87 ₀
900	7,04 ₈	0,54 ₈	6,50 ₀	0,57 ₉	5,92 ₁
1000	7,18 ₁	0,64 ₀	6,54 ₁	0,58 ₉	5,95 ₂

Tab. 3. Aufteilung der Atomwärme des Palladiums zwischen 300° und 1000° abs.

Korrektur — dann nur durch Extrapolation erweitert werden kann und dadurch zunehmend überschritten wird. Ein größeres Gewicht können die vorgebrachten Überlegungen auf diesem Wege jedenfalls nicht erhalten.

4. Weiter geht aus unserer Untersuchung hervor, daß das Born-Brodysche Glied keine merkliche Rolle unterhalb 1000° abs beim Palladium spielt, so daß seine Vernachlässigung nachträglich gerechtfertigt erscheint.

5. Zusammenfassend stellen wir fest, daß sich die Elektronenwärme des Palladiums in der be-

schriebenen halbempirischen Weise mit Hilfe der Temperaturabhängigkeit seines Paramagnetismus in dem weiten Bereich von Heliumtemperaturen bis 1000° abs *quantitativ* darstellen läßt. Dieses günstige Ergebnis hängt damit zusammen, daß die Elektronenwärme dieses Metalls besonders groß ist und viel stärker ins Gewicht fällt als die Korrektur $C_p - C_v$; erst bei 950° abs werden beide Werte gleich. Dadurch wird die Abspaltung des richtigen Betrages für die Elektronenwärme außerordentlich erleichtert. Eine Ausdehnung dieser Betrachtungen auf andere Metalle auf analogem Wege muß späteren Arbeiten vorbehalten bleiben.

6. Den experimentellen Teil der vorliegenden Arbeit führten wir im Jahre 1944 durch. Die geplante Ausdehnung der Messungen auf Rhodium wurde durch die Zerstörung der gesamten Apparatur bei einem Luftangriff am 13. Juli 1944 verhindert; gerade dieses Metall ist interessant, da sein Paramagnetismus mit steigender Temperatur zunehmen soll.

Den Hrn. A. Sommerfeld und R. Gans sind wir für klärende Aussprachen und verschiedene Hinweise dankbar.

Zur Isotopentrennung in aufsteigenden H₂-D₂-Flammen

Von KLAUS CLUSIUS und GEBHARD FABER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität München

(Z. Naturforsch. 2a, 97-99 [1947]; eingegangen am 9. Oktober 1946)

Eine verbesserte Anordnung zur Untersuchung der Entmischungerscheinungen in aufsteigenden H₂-D₂-Flammen wird angegeben. Mit ihr werden die Trennfaktoren F_g im unverbrannten Gasrest in Abhängigkeit vom primären Wasserstoffgehalt untersucht. Bei 9% Wasserstoff wird ein Grenzwert von $F_g = 2,2$ erreicht, während in guter Übereinstimmung damit die theoretische Abschätzung $F_g = 2,1$ verlangt.

1.

In einer früheren Arbeit haben wir einen Verbrennungseffekt weitgehend aufgeklärt, der bei Wasserstoff-Sauerstoffmischungen in der Nähe der unteren Zündgrenze auftritt¹. Er besteht darin, daß eine vertikale Gassäule vom unteren Ende her schon bei etwa 4% H₂ gezündet werden

¹ K. Clusius, W. Kölisch u. L. Waldmann, Z. physik. Chem. (A) 189, 131 [1941]; daselbst weitere Literatur.

kann, wobei die Flamme dann nach oben fortschreitet, daß aber mindestens 9% H₂ bei einer Zündung am oberen Ende zugegen sein müssen, damit eine abwärts laufende Flamme zustande kommt. Die Erscheinung röhrt von der guten Beweglichkeit der leichten Wasserstoffmoleküle her, die in die Flammenfront so rasch eindiffundieren, daß die Verbrennung im aufsteigenden heißen Gas unterhalten wird, auch wenn die Bedingungen für eine allseitige Flammenausbreitung noch nicht er-