

Eine Dichtemeßmethode für den Akkommodationskoeffizienten der Translation von Gasmolekülen

Von J. W. HIBY*, K. G. MÜLLER und M. PAHL

Aus der Forschungsstelle für Spektroskopie in der Max-Planck-Gesellschaft, Hechingen

(Z. Naturforsch. 9a, 547—551 [1954]; eingegangen am 14. April 1954)

Herrn Professor Schüler zum 60. Geburtstag gewidmet

Prinzip und Ausführung einer Relativmethode zur Bestimmung des partiellen Akkommodationskoeffizienten α_{Trans} der kinetischen Energie von Gasmolekülen an festen Oberflächen werden beschrieben. Sie beruht auf dem Effekt der Dichteänderung reflektierter Moleküle bei Temperaturänderung einer Reflexionswand, deren Fläche sehr klein gegen die Wand des Gasraumes ist. Die Formeln hierzu werden abgeleitet. Ein besonders konstruiertes Ionisationsmanometer, dessen Platte zugleich als Reflexionsfläche dient, wird mit Xe geeicht und als Anwendungsbeispiel für N_2 an gasbedeckter Ni-Fläche $\alpha_{\text{Trans}} = 0,86 \pm 0,1$ gemessen. Auf Grund der dabei gemachten Erfahrungen sind noch konstruktive Verbesserungen vorzunehmen, die im einzelnen angegeben werden.

1. Problemstellung

Als Maß für den Energieaustausch zwischen Gasmolekülen von der Temperatur T_e und einer Oberfläche von der Temperatur T_r dient bekanntlich der bereits von Knudsen¹ eingeführte Akkommodationskoeffizient

$$\alpha = \frac{T_r - T_e}{T_2 - T_e} \quad (1)$$

In dieser Definitionsgleichung bedeutet T_r die Temperatur der reflektierten Moleküle. Da am Wärmeaustausch auch die inneren Freiheitsgrade der Rotation und Schwingung beteiligt sind, muß man α_{Trans} für den Austausch der reinen Translationsenergie und α_i für die inneren Freiheitsgrade getrennt definieren. Der Akkommodationskoeffizient für sämtliche Freiheitsgrade ergibt sich dann zu²

$$\alpha_{\text{ges}} = \frac{\alpha_{\text{Trans}} (C_{v\text{Trans}} + \frac{1}{2}R) + \alpha_i (C_v - \frac{3}{2}R)}{C_v + \frac{1}{2}R} \quad (2)$$

(R : Gaskonstante, C_v : Gesamte Molwärme, $C_{v\text{trans}}$: Translationsanteil der Molwärme).

Die experimentellen Methoden zur Bestimmung von α_{ges} beruhen zumeist auf dem schon von Knudsen¹ angegebenen Prinzip der Messung des Wärmeverlustes eines elektrisch geheizten Drahtes (Pirani-Manometer); sie bieten keine besonderen

Schwierigkeiten. Hingegen stellte die getrennte Bestimmung der partiellen Akkommodationskoeffizienten bis vor kurzem noch ein experimentell schwer zu lösendes Problem dar.

So hat u. a. Knudsen³ für H_2 zunächst α_{ges} bestimmt und sodann aus der Messung der Radiometerkraft $\alpha_{\text{Trans}} = \alpha_{\text{Rot}}$ gefunden. Auf spektroskopischem Wege ist die getrennte Bestimmung von α_{Rot} versucht worden⁴. Aus optischen Messungen des Doppler-Effekts haben Ornstein und van Wijk⁵ an He die Geschwindigkeitsverteilung vor einer geheizten Glaswand und daraus α_{Trans} gewonnen; ihre Methode ist jedoch an durchsichtige Wände gebunden.

Erst kürzlich haben Schäfer und Riggert⁶ sowohl α_{ges} als auch die partiellen Akkommodationskoeffizienten verschiedener Gase in einer einzigen Apparatur mit großer Genauigkeit bestimmt. Dieser Erfolg beruht auf einer genaueren Analyse der von Eucken und Krome⁷ für die Messung von α_{ges} und der Molwärme entwickelten „Band-Drahtmethode“.

Noch vor Erscheinen der Arbeit von Schäfer und Riggert haben wir uns mit der Frage befaßt, den Akkommodationskoeffizienten der Translation nach einem neuen Prinzip, nämlich durch eine Gasdichtemessung im Raum vor der reflektierenden Fläche zu bestimmen. Unsere bisher erzielten Er-

* Jetzt am Forschungsinstitut Verfahrenstechnik an der Technischen Hochschule Aachen.

¹ Ausführliche Darstellung und weitere Literaturangaben bei K. F. Herzfeld, Hand- und Jahrb. d. chem. Physik, Bd. 3, 2 S. 228 ff. und A. Eucken, Lehrbuch der chem. Physik, Bd. II, 3. Aufl., 1948/49 S. 389 ff. und 1368 ff.

² A. Eucken, Lehrb. d. chem. Physik, Bd. II, S. 1371.

³ M. Knudsen, Ann. Phys. Lpz. (5) 6, 129 [1930].

⁴ W. R. van Wijk, Z. Phys. 75, 584 [1932].

⁵ L. S. Ornstein u. W. R. van Wijk, Z. Phys. 78, 734 [1932].

⁶ K. Schäfer u. K. H. Riggert, Z. Elektrochem. 57, 751 [1953].

⁷ A. Eucken u. H. Krome, Z. phys. Chem. (B) 45, 175 [1940].



gebnisse erreichen zwar nicht die Genauigkeit von Schäfer und Riggert, jedoch sind wir der Meinung, daß das im folgenden beschriebene Meßverfahren noch verbessert werden und in besonders gelagerten Fällen die Band-Draht-Methode ergänzen kann, deren Genauigkeit bei Molekülen mit geringen inneren Freiheitsgraden begrenzt ist.

2. Prinzip der Methode

Wir betrachten eine ebene Platte, die sich inmitten eines großen, mit verdünntem Gase von der Dichte ϱ_0 erfüllten Hohlraumes befindet. Ihre Oberfläche sei sehr klein gegen die Wand des Gasraumes. Bei gleicher Temperatur von Platte und Gas ist die Dichte der auf die Platte einfallenden Moleküle gleich der Dichte der an ihr reflektierten. Hält man nun die Gastemperatur auf demselben Wert T_e konstant und bringt die Platte auf eine höhere Temperatur $T_2 = T_e + \Delta T$, so ändert sich die Einfallsdichte $\varrho_e = \frac{1}{2} \varrho_0$ und -temperatur T_e praktisch nicht, wohingegen die Dichte ϱ_r der reflektierten Teilchen infolge ihrer vergrößerten Geschwindigkeit abnimmt. In einem Volumelement, dessen Abstand von der Platte sehr klein gegen die mittlere freie Weglänge λ des Gases ist, wird damit auch die mittlere Dichte ϱ kleiner sein:

$$\varrho = \frac{1}{2} \varrho_0 + \varrho_r. \quad (3)$$

Bedeutet T_r die Translationstemperatur der reflektierten Moleküle, so ist

$$\alpha_{\text{Trans}} = \frac{T_r - T_e}{T_2 - T_e} = \frac{T_r - T_e}{\Delta T}. \quad (4)$$

Einsetzen von $\varrho_r = \varrho_e \sqrt{T_e/T_r}$ mit $T_r = \alpha \cdot \Delta T + T_e$ in (3) ergibt

$$\varrho = \frac{\varrho_0}{2} \left(1 + \sqrt{\frac{T_e}{T_r}} \right) = \frac{\varrho_0}{2} \left(1 + \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha \frac{\Delta T}{T_e}}} \right). \quad (5)$$

Wir führen $\Delta \varrho = \varrho - \varrho_0$ ein und erhalten aus (5) wegen $\alpha \cdot \Delta T / T_e \ll 1$ als erste Näherung

$$\alpha_{\text{Trans}} = 4 \left(\frac{-\Delta \varrho}{\varrho_0} \right) \frac{T_e}{\Delta T}, \quad (6)$$

eine Beziehung zwischen α_{Trans} und der durch eine Plattenerwärmung ΔT hervorgerufenen Dichteänderung $\Delta \varrho$ im Raum zwischen der Platte und einer im Abstand $\ll \lambda$ davor angenommenen Ebene. Bringt man in dieser Ebene ein Gitter an und von diesem weiter entfernt noch eine Glühkathode entsprechend dem Schema in Abb. 1, so läßt sich mit

einem derartigen Ionisationsmanometer $\Delta \varrho$ messen und daraus α_{Trans} an Oberflächen aus elektrisch leitendem Material gewinnen.

3. Korrekturen

In die Gl. (6) müssen noch zwei Korrekturen eingeführt werden, die bedingt sind durch die im nächsten Abschnitt beschriebene Konstruktion.

a) Bei der Ableitung von (6) war Voraussetzung, daß die Platte vor ihrer Erwärmung um ΔT dieselbe Temperatur T_e besitzt wie das Gas. Infolge der Wärmestrahlung von der geheizten Glühkathode steigt jedoch nach Einschalten der Kathodenheizung die Plattentemperatur zeitlich an bis auf einen stationären Wert T_1 . Die eigentliche Messung kann erst beginnen, wenn T_1 erreicht ist. Innerhalb von $\Delta T = T_2 - T_1$ wird wie bei (6) α_{Trans} als konstant vorausgesetzt und die Definitionsgleichung (4) für die beiden Plattentemperaturen T_1 und T_2 getrennt aufgestellt. Entsprechend sind die Temperaturen T_r und Dichten ϱ_r der reflektierten Moleküle sowie die mittleren Dichten ϱ vor der Platte mit Indizes 1 bzw. 2 zu versehen. Man erhält für $\Delta \varrho = \varrho_2 - \varrho_1 = \varrho_{r2} - \varrho_{r1}$:

$$\Delta \varrho = \frac{\varrho_0}{2} \left(\frac{1}{\sqrt{1 + \alpha (T_2 - T_e)/T_e}} - \frac{1}{\sqrt{1 + \alpha (T_2 - T_1)/T_e}} \right), \quad (7)$$

und wiederum in erster Näherung

$$\alpha_{\text{Trans}} = 4 \sqrt{\frac{T_e}{T_1}} \left(\frac{-\Delta \varrho}{\varrho_1} \right) \frac{T_e}{\Delta T}. \quad (8)$$

b) Die Dichtemittelung (3) setzt unendlich große Ebenen von Platte und Gitter voraus. Zur Berücksichtigung der Dichteabweichungen am Plattenrand denken wir uns das vollständige Ionisationsvolumen V , das zum Plattenstrom beiträgt, zunächst grob unterteilt in das eigentliche Meßvolumen $k \cdot V$ zwischen Platte und Gitter mit der mittleren Dichte $\bar{\varrho}_i$ und in ein Randvolumen $(1-k)V$ mit der Dichte ϱ_0 des Außenraumes ($0 < k < 1$). Führt man die bisherigen Ableitungen für eine mittlere Dichte $\bar{\varrho}_i$ durch und berechnet die Änderung $\Delta \bar{\varrho}$, die die mittlere Dichte $\bar{\varrho}$ im Ionisationsvolumen V erfährt, so ergibt sich wieder (8), mit einem Faktor $1/k$ versehen.

Diese grobe Überlegung läßt sich verfeinern, indem man das Randvolumen differentiell unterteilt und den allmählichen Übergang von ϱ_i zu ϱ_0 berücksichtigt, ferner auch die Verschiedenheit der örtlichen Elektronendichte und -geschwindigkeit.

Hierbei kann sich lediglich ein anderer Absolutwert für die Konstante k ergeben. k ist demnach ein Korrekturfaktor, der für gegebenen Emissionsstrom I_g nur von den geometrischen Verhältnissen, nicht aber von der Gasart abhängt. Er muß praktisch durch Messung der relativen Dichteänderung bei einem Eichgas bekannter Akkommodation bestimmt werden; zur Vermeidung von Raumladungseinflüssen müssen Ionendichte und damit Ionenstrom klein gehalten werden. Bei unserer Anordnung ist zu erwarten, daß k nicht wesentlich kleiner als 1 sein wird.

Die endgültige Beziehung für die Auswertung der Messungen lautet nunmehr:

$$\alpha_{\text{Trans}} = \frac{4}{k} \sqrt{\frac{T_e}{T_1}} \left(\frac{-\Delta \varrho}{\varrho_1} \right) \frac{T_e}{\Delta T}. \quad (9)$$

Dabei ist $\Delta T = T_2 - T_1$; die relative Änderung der Dichte ist gleich der des gemessenen Ionenstroms I_{PI} :

$$\Delta \varrho / \varrho_1 = \Delta I_{PI} / I_{PI}.$$

4. Apparaturbeschreibung

Das nach dem Schema von Abb. 1 gebaute Ionisationsmanometer ist in einem weiten Glasgefäß (Meßröhre MR) von etwa 600 cm³ untergebracht, dessen Außenseite von Wasser auf konstanter Temperatur $T_e \pm 0,1^\circ\text{C}$ umströmt wird. Aus einem Vorratsgefäß

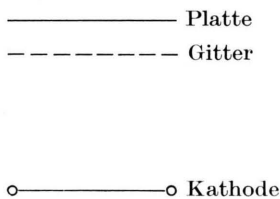


Abb. 1 Ionisationsmanometer, schematisch.

$P_1 \approx 20$ Torr strömt das Gas mit etwa 60 Torr · cm³/min durch einen hohen Strömungswiderstand W_1 in den Meßraum ein und wird durch einen Widerstand W_2 und eine Ausfrierfalle zur Diffusionspumpe abgesaugt. In MR stellt sich ein stationärer Druck P_2 ein, der bei richtiger Wahl von W_1 die Bedingung $\lambda \gg$ Abstand Platte-Gitter erfüllt, in unserem Falle $P_2 \leq 10^{-3}$ Torr. P_1 und damit auch P_2 nehmen mit der Zeit laufend ab; man muß deshalb Dichte-Zeitkurven aufnehmen.

Die Auffangelektrode des Ionisationsmanometers besteht aus einer 10 × 10 mm großen Nickelplatte (−10 Volt), die mit gutem Wärmekontakt auf einem Kupferteil sitzt, welcher seinerseits durch eine quarz-isolierte Heizspirale erwärmt werden kann.

In 1 mm Abstand von der Reflexionsfläche aus Ni befindet sich das Gitter (+100 Volt) aus 50 μ starkem, im Zickzack gespanntem Ni-Draht. Der an 0 Volt liegende Heizfaden (Wolframdraht 0,1 mm \varnothing) ist 10 mm vor dem Gitter angebracht. Die Elektroden-

halterungen und Zuleitungen sind an einem gemeinsamen Zentralrohr befestigt, das vom selben Thermostaten mit Wasser beschickt wird wie der Außenmantel der MR; dadurch wird die Zeitkonstante der Temperatureinstellung kurz gehalten.

An der Innenwand der MR liegt federnd eine Bronzespirale an (−10 Volt gegen Kathode), die solche Ionen, welche außerhalb des von Platte und Gitter begrenzten Ionisationsraumes entstanden sind, abziehen soll.

In die Meßplatte ist ein Kupfer-Konstantan-Thermoelement hart eingelötet; die Messung der Temperaturdifferenz gegen das Thermostatenwasser erfolgt nach einem Kompensationsverfahren.

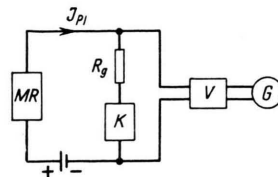


Abb. 2. Prinzipschaltbild der elektrischen Meßanordnung.

Das Prinzipschaltbild der elektrischen Meßanordnung gibt Abb. 2 wieder. Der von der Platte der Meßröhre MR kommende Ionenstrom erzeugt an dem Gitterableitwiderstand R_g des Verstärkers V einen Spannungsabfall, der mittels der Einrichtung K möglichst genau kompensiert wird (s. Abb. 3). Die Kompensationsspannung ist ein Maß für den Ionenstrom. Der Anodenstrom des Verstärkers wird durch ein Galvanometer G (Stromkonstante 2,2 · 10^{−8} A/mm/m) angezeigt, das als Nullinstrument geschaltet ist.

Mit dem Verstärker (Elektrometerröhre T 113) konnten bei entsprechender Wahl von R_g Ströme bis in die Größenordnung des Gitterstromes der Röhre T 113 (einige 10^{−13} A) gemessen werden.

Die Kompensation des vom Ionenstrom an R_g erzeugten Spannungsabfalles wurde nach der in Abb. 3 entwickelten Schaltung vorgenommen, mit der man zugleich weitgehende Unabhängigkeit von Emissionsschwankungen der MR erhält. Der Emissionsstrom selbst (10^{−5} A) wird an einem Mikroampèremeter beobachtet und durch Nachregulieren des Heizstroms der MR mittels eines Kurbelwiderstandes innerhalb der Ablesegenauigkeit von 1% konstant gehalten. Die geforderte Meßgenauigkeit des Ionenstromes I_{PI} beträgt jedoch 0,1%. Die Kompensationsspannung wird deshalb durch den Spannungsabfall des Emissionsstromes an $R_1 + R_2$ erzeugt. R_1 ist konstant (= 100 k Ω), R_2 ein dreistufiger Dekadenwiderstand, der eine Einstellung von $(R_1 + R_2)$ auf 0,1% erlaubt. Um Emissions-

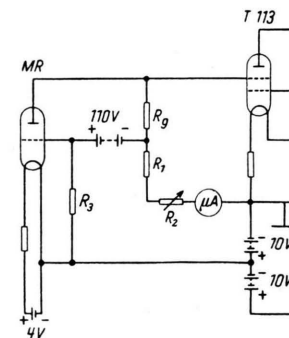


Abb. 3. Kompensationschaltung zur Messung des Verhältnisses von Ionenstrom zu Elektronenstrom.

stromänderungen vollkommen kompensieren zu können, muß lediglich die Bedingung

$$I_{P1}R_g + I_g(R_1 + R_2) = 0$$

erfüllt sein, sofern man strenge Proportionalität zwischen I_g und I_{P1} annehmen darf. Die Prüfung mit einer künstlich erzeugten Änderung von $\Delta I_g/I_g = 1\%$ ergab jedoch noch ein $\Delta R_2/(R_1 + R_2) = -0,2\%$; die Voraussetzung der Proportionalität zwischen I_g und I_{P1} war also nicht streng erfüllt. Deshalb wurde ein Widerstand R_3 parallel zur Gitter-Kathodenstrecke geschaltet. Wird R_3 so bemessen, daß der durch ihn fließende, konstante Strom I_0 20% des Gesamtstromes $I_{ges} = (I_g + I_0)$ beträgt, so müßte einem $\Delta I_g/I_g = 1\%$ ein $\Delta I_g/I_{ges} = 0,8\%$ entsprechen. Auf diese Weise wurde für $\Delta I_g/I_g = 1\%$ ein $\Delta R_2/(R_1 + R_2) = -0,1\%$ erreicht, was der geforderten Ablesegenauigkeit entspricht. Dieses Kompensationsprinzip läßt sich allgemein für Ionisationsmanometer verwenden.

5. Messungen

Die Gasströmung wurde so eingestellt, daß in der Meßröhre ein Druck P_2 zwischen $5 \cdot 10^{-4}$ und $1 \cdot 10^{-3}$ Torr herrschte. Der hierbei auftretende Ionenstrom erforderte zu seiner Messung — je nach Gasart — einen Eingangswiderstand R_g am Gleichstromverstärker von $2 \cdot 10^7$ bis $1 \cdot 10^8 \Omega$. (Für die Messung bei Drucken $< 5 \cdot 10^{-4}$ Torr reichte die parallel zu R_g liegende Quarzisolierung der Plattenheizung nicht mehr aus.)

Während einer Abspumpzeit von 2 bis 3 Stdn. vor jeder Messung wurde die Platte mehrfach auf ca. 200°C aufgeheizt, um Platte und Heizofen von okkludierten und adsorbierten Fremdgasen zu befreien, bis ein Restdruck $< 0,5\%$ des vorgesehenen Meßdruckes P_2 erreicht war. Danach erfolgte die Zuströmung des Meßgases und die elektrische Aufheizung der Platte auf die vorher ermittelte, stationäre Temperatur T_1 , die sich mit geheizter Kathode infolge der Wärmestrahlung einstellt.

Nach dieser Vorbereitung begann der eigentliche Meßvorgang mit der zeitlich laufenden Ionenstrom-(Dichte)-Ablesung bei gleichzeitiger Registrierung der Plattentemperatur und Kontrolle der Temperaturen T_e des Mantels sowie des Kühlwassers der Diffusionspumpe (Modell G von Leybold); letzteres, um Schwankungen der Pumpleistung zu vermeiden, die sich anfangs bei Änderung des Wasserdrucks störend bemerkbar machten. Der zeitliche Dichteabfall infolge Abnahme des Vorratsdruckes bei $T_1 = \text{const}$ war innerhalb unserer Meßzeit praktisch noch linear, wie aus Abb. 4 an Teil A der Dichte-Zeit-Kurve für Xe zu ersehen ist.

Um sodann die Platte möglichst rasch auf die Temperatur T_2 zu bringen, wurde sie nach etwa 10 min Beobachtungsdauer ca. 1 min lang stark und anschließend mit einem schwächeren Strom beheizt, der gerade zur Konstanthaltung von T_2 erforderlich war. Der zeitliche Verlauf der Plattentemperatur ist in Abb. 4 miteingezeichnet.

Zur Prüfung unserer Apparatur und für die Bestimmung des Faktors k in Gl. (9) verwendeten wir

Xenon, bei dem $\alpha_{ges} = \alpha_{Trans} = 1$ aus Messungen anderer Autoren¹ an gasbedeckter Nickelfläche bekannt ist. Die Abb. 4 zeigt ein typisches Meßdiagramm, in dem einwandfrei der erwartete Effekt der Dichteabnahme vor der Platte um etwa 2% bei Erhöhung von deren Temperatur um ca. 10% zu erkennen ist. Allerdings besitzt das Kurvenstück

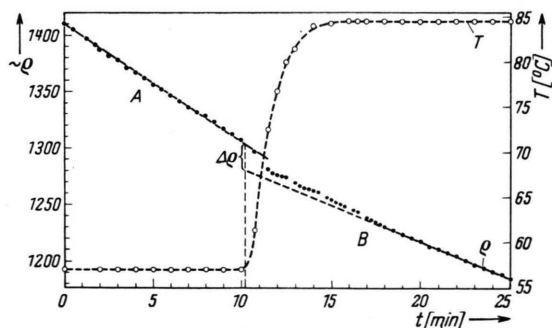


Abb. 4. Beispiel eines Meßdiagramms mit Xe.

B, das nach dem Abklingen der Desorption gemessen wird, eine etwas geringere Neigung als das Stück A vor der Erwärmung der Platte. Verschiedene Kontrollversuche lassen darauf schließen, daß es sich hierbei wahrscheinlich nicht um Desorption handelt, sondern um die Folge einer Wärmeausdehnung von nicht unmittelbar wassergekühlten Apparatteilen (z. B. der Gitterhalterung), die nach dem Einschalten der Plattenheizung langsam angewärmt werden und dabei eine zunehmende Änderung der Feldverteilung verursachen. Für die Auswertung wurde deshalb die Gerade B nach rückwärts verlängert bis zu einem Zeitpunkt 15 sec nach Beginn der Heizung und $\Delta\rho$ als Differenz der zugehörigen Ordinatenwerte von A und B abgelesen. In der Wahl dieses Zeitpunktes liegt zwar eine gewisse Willkür, jedoch bleibt in Anbetracht des geringen Neigungsunterschiedes der beiden Kurvenstücke der mögliche Fehler innerhalb der Ablesegenauigkeit von $\Delta\rho$, die ± 10 bis 15% beträgt. Die Meßpunkte selbst weichen von den Geraden um höchstens $\pm 0,2\%$ ab, abgesehen von der Zeitdauer der Gasabgabe während des Temperaturanstieges. Die Temperaturmessungen waren auf 1% genau.

Fünf nach Gl. (9) ausgewertete Meßreihen ergaben im einzelnen für $k \cdot \alpha_{Xe}$ die Werte:

$$0,81 \pm 0,11; 0,98 \pm 0,10; 0,92 \pm 0,09; 0,72 \pm 0,11; 0,88 \pm 0,11$$

und bei Annahme von $\alpha_{Xe} = 1$ den Mittelwert

$$k = 0,87 \pm 0,035.$$

Als Anwendungsbeispiel für unsere Methode haben wir weiterhin noch vier Messungen an N_2 vorgenommen mit dem gemittelten Ergebnis

$$k \cdot \alpha_{\text{Trans } [N_2]} = 0,75 \pm 0,09 \text{ und damit}$$

$$\alpha_{\text{Trans } [N_2]} = 0,86 \pm 0,1.$$

Dieser Wert stimmt innerhalb unserer Fehlergrenze überein mit dem von Schäfer und Riggert⁶ kürzlich gemessenen $\alpha_{\text{Trans } [N_2]} = 0,89$ an einer gasbedeckten Goldoberfläche. (Ein wesentlicher Einfluß der Metallart ist bei gasbedeckten Flächen nicht zu erwarten.)

Der Grund für die Zunahme der Streuung unserer Meßwerte bei N_2 gegenüber Xe ist die geringere Ionenausbeute des N_2 . Noch stärkere Streuung zeigten Versuche mit Argon, hauptsächlich wegen starker Desorption nach Einschalten der Plattenheizung.

6. Bemerkungen

Der Nachweis der translatorischen Akkommodation von Gasmolekülen durch eine Dichteänderung im Gasraum, also durch einen Effekt, der unmittelbar von der Translationsbewegung der Moleküle abhängt und sich nicht in der reflektierenden Fläche selbst vollzieht, darf auf Grund unserer Ergebnisse an Xe und N_2 als gesichert gelten. Die bisher verwendete Apparatur erlaubt keine wesentliche Steigerung der Meßgenauigkeit. Verbesserungen ließen sich jedoch sicher erreichen bei einer umfangreichen Neukonstruktion, die wir aus äußeren Gründen z. Zt. nicht mehr ausführen können, zu der wir aber noch einige Vorschläge angeben möchten:

a) Die Genauigkeit der Dichtemessung könnte verbessert werden durch Verwendung eines empfindlicheren Galvanometers und Hinzuschalten einer vierten Dekadenstufe, beides in Verbindung mit noch sorgfältigerer Durchführung des angegebenen Kompensationsverfahrens und evtl. zusätzlicher Stabilisierung des Emissionsstromes.

b) Die Heizspirale muß von der Platte so gut isoliert werden, daß man auch bei schwer ionisierbaren Gasen die volle Empfindlichkeit des Röhrengalvanometers

ausnutzen kann. In dieser Hinsicht dürfte auch eine Vergrößerung des Ionisierungsvolumens und damit der ganzen Meßröhre einigen Gewinn bringen, zumindest eine Vergrößerung des Abstandes Platte-Gitter, wobei eine geringfügige Verkleinerung des Faktors k in Kauf genommen werden muß.

c) Noch besser wäre es, die Plattenerwärmung auf T_2 nicht mittels einer Heizspirale zu bewirken, sondern durch Beschicken der Platte mit einer hochisolierenden Flüssigkeit aus einem zweiten Umlaufthermostaten auf T_2 . Dabei könnten durch einfaches Umschalten auf Thermostat I (mit T_e) in rascherer Folge Dichteänderungen nach beiden Richtungen erzielt und in einer Serie mehrere Meßwerte gewonnen werden. Die Gasdesorption von der hoch erhitzten Heizspirale würde damit vermieden.

d) Um die Erwärmung falscher Teile des Meßraumes zu vermeiden, muß die Wasserkühlung konsequent durchgeführt werden; vor allem ist die Rückseite der Platte durch eine gekühlte Fläche gegen Wärmeabgabe abzuschirmen.

e) Bei der erforderlichen, starken Durchströmung muß eine Diffusionspumpe genügender Saugleistung verwendet werden, um Schwankungen des Stationärdruckes im Meßraum zu vermeiden.

Die Untersuchungen werden im Augenblick nicht fortgeführt, da mit der Arbeit von Schäfer und Riggert eine Methode gegeben ist, die auf meßtechnisch einfachere Weise sehr genaue Ergebnisse liefert und weiterhin den Vorteil hat, daß man mit ihr den pauschalen sowie die partiellen Akkommodationskoeffizienten aus einer Messung erhält. Unsere Methode könnte aber für spezielle Untersuchungen von Interesse sein und meßtechnisch vielleicht bei solchen Gasen Bedeutung erlangen, bei denen die Genauigkeit der anderen Methode nicht ausreicht. Dies ist der Fall, wenn die beiden Akkommodationskoeffizienten $\alpha_{\text{Band-Draht}}$ und α_{Draht} sich nur wenig unterscheiden.

Herrn Prof. Dr. H. Schüler, dem Leiter der Forschungsstelle, sind wir für das der Untersuchung entgegengebrachte Interesse zu Dank verpflichtet. Ferner danken wir den Herren Glasbläsermeister G. Huber und Feinmechaniker H. Dräger für die sorgfältige Ausführung der Glasbläser- bzw. Werkstattarbeiten sowie Frau G. Kleinheins für ihre Hilfe bei den Messungen.