

Unter den Voraussetzungen (III, 12 d) erhält man daraus bis auf den Faktor $1/\eta$ die HEISENBERGSche Unschärferelation:

$$\Delta x \Delta \bar{p}_{x,t} \geq 4 \hbar / \eta. \quad (\text{IV}, 3)$$

Die Bedeutung von η ist leicht zu erkennen, wenn man ein gebundenes Teilchen betrachtet (z. B. $E_{\text{pot}} = -K/x$). $1/\eta$ wird in diesem Falle < 1 und die verlangte Unschärfe $\Delta x \Delta \bar{p}_{x,t}$ wird etwas verringert. Wegen des großen Nenners $m_0 c^2$ in Gl. (IV, 2 b) ist die Verkleinerung der Unschärfe jedoch im allgemeinen gering. Es erscheint einleuchtend, daß Ort und Impuls eines durch ein Kraftfeld gebundenen Teilchens

genauer bestimmt werden können als Ort und Impuls eines freien Teilchens.

Für den Fall $\Delta x \ll |2 \hbar / m_0 \eta c|$

erhält man aus Ungleichung (IV, 2 a) die Beziehung:

$$\Delta \bar{p}_{x,t} \geq 2 m c [1 + (\Delta x / \Delta y)^2 + (\Delta x / \Delta z)^2]. \quad (\text{IV}, 4)$$

Diese ist identisch mit der Ungleichung (III, 13 a), wenn man berücksichtigt, daß (III, 13 a) nur für den zweidimensionalen Fall angeschrieben wurde. Die Potentiale E_{pot} , V und \mathfrak{A} haben also keinen Einfluß auf die Ungleichungen (76), (77) und (78) sondern verkleinern nur den Wert von Δx , für den sie gelten.

Theorie des Anodenfalls

IV. Der Anodenfall des Homogenkohle-Hochstrombogens in Luft

Von W. BEZ* und K. H. HÖCKER

Aus dem Institut für Theoretische und Angewandte Physik der Technischen Hochschule Stuttgart
(Z. Naturforschg. 11 a, 118–123 [1956]; eingegangen am 5. Dezember 1955)

Der Anodenfall von Bögen mit Stromdichten $\approx 40 \text{ A/cm}^2$ (Achsentemperatur 7000°K) baut sich nach den Gesetzen der Feldionisierung auf. Bei höheren Stromdichten ($\geq 100 \text{ A/cm}^2$) ist Feldionisierung unmöglich. An ihre Stelle tritt thermische Ionisierung. In der nachstehenden Arbeit wird das zugehörige Gleichungssystem entwickelt. — Bögen, bei denen in den Randzonen Feldionisierung maßgebend mitwirkt, zeigen starke Kontraktion. Der hier behandelte Bogen mit einer Achsentemperatur von $11\,000^\circ \text{K}$ ist ein Beispiel dafür. Die Kontraktion führt zu Stromdichten von mehr als $50\,000 \text{ A/cm}^2$. Für die Anodenfallspannung ergeben sich 29 V.

Wie in einer früheren Arbeit¹ gezeigt wurde, bedient sich der Anodenfall zur Lösung seiner Hauptaufgabe, nämlich der Erzeugung der für die Quasineutralität der Bogensäule erforderlichen Ionen, zweier verschiedener Mechanismen: der Feldionisierung und der thermischen Ionisierung. Grenzen und Möglichkeiten der erstgenannten wurden in II² aufgezeigt. Den thermischen Mechanismus, wie er beim Homogenkohle-Hochstrombogen zu erwarten ist, wollen wir im folgenden näher betrachten. Bekanntlich brennt dieser Bogen anodenseitig nicht stabil; er zeigt das Phänomen des Zischens. Dieses ist eng verknüpft mit der Kontraktion der Entladung vor der Anode. Deren Zustandekommen haben wir in III³ qualitativ erklärt. Die Kontraktion bedeutet für die Behandlung des thermischen Mechanismus eine Komplikation. Im Hinblick auf eine spätere Deutung der vielfältig auftretenden Zischerscheinungen wollen wir dieser nicht aus dem Wege gehen.

§ 1. Die Bewegung von Ionen und Elektronen

Wir verwenden ein eindimensionales Koordinatensystem, dessen Nullpunkt an der Grenze Bogensäule – Anodenfallgebiet liegt und dessen positive Richtung auf die Anode weist. Wie in früheren Arbeiten^{4,5} gezeigt wurde, läßt sich die Driftbewegung von Ionen und Elektronen im Plasma unter dem Einfluß eines inhomogenen elektrischen Feldes durch folgende Differentialgleichung darstellen:

$$d\left(\frac{M}{2}v^2\right) = \mp e dU \pm \frac{3}{4} K^2 \frac{M}{2} v^2 f \frac{dx}{\lambda} \quad (1)$$

(oberes Vorzeichen: Ionen; unteres Vorzeichen: Elektronen), wobei

$$K_+^2 = 8/3a; \quad K_-^2 = 2/a \quad (2)$$

und a ein Unsicherheitsfaktor in der Beweglichkeit von der Größenordnung 1 ist.

* Dissertation D 93, Stuttgart 1955.

¹ K. H. HÖCKER, Appl. Sci. Res. B 5, 543 [1955].

² K. H. HÖCKER u. W. BEZ, Z. Naturforschg. 10 a, 706 [1955] (Anodenfall II).

³ W. BEZ u. K. H. HÖCKER, Z. Naturforschg. 10 a, 714 [1955] (Anodenfall III).

⁴ W. BEZ u. K. H. HÖCKER, Z. Naturforschg. 9 a, 64 [1954].

⁵ W. BEZ u. K. H. HÖCKER, Z. Naturforschg. 9 a, 72 [1954] (Anodenfall I).



Beim Niederstrombogen, d. h. bei einer Achsen-temperatur der Bogensäule um 7000°K , war diese komplizierte Behandlung der Bewegung der Ladungsträger auf die Ionen beschränkt. Die Bewegung der Elektronen ließ sich in guter Näherung durch die einfache Formel des freien Falles beschreiben, weil die Ausdehnung des Anodenfallgebietes in der Größenordnung einer freien Weglänge der Elektronen ($\lambda_e > \lambda_i$) und die Fallenergie der Elektronen groß gegen ihre thermische Energie war. Wir haben gezeigt¹, daß die genannten Bedingungen für den freien Fall der Elektronen oberhalb etwa 9000°K nicht mehr zutreffen. Daher müssen wir Gl. (1) auch für die Elektronenbewegung benutzen.

Für die thermische Bewegung der Ladungsträger im inhomogenen elektrischen Feld gilt

$$-\frac{d}{dx} \left(\frac{M}{2} v_{+, \text{th}}^2 \right) = \frac{2}{3a} \frac{M}{2} v_{+, \text{th}}^2 \frac{f_+}{\lambda_+} - \frac{1}{2} \frac{M}{2} \left(v_{+, \text{th}}^2 - v_{\text{th, Gas}}^2 \right) \frac{f_+}{\lambda_+}. \quad (3)$$

Für Elektronen ist entsprechend

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{m}{2} v_{-, \text{th}}^2 \right) = \left(1 - \frac{2m}{M} \right) \frac{2}{a} \frac{m}{2} v_{-, \text{th}}^2 \frac{f_-}{\lambda_-} - \frac{2m}{M} \left(\frac{m}{2} v_{-, \text{th}}^2 - \frac{M}{2} v_{\text{th, Gas}}^2 \right) \frac{f_-}{\lambda_-}. \quad (4)$$

Wir haben dabei die vereinfachende Annahme gemacht, daß die Temperatur der Neutralgaspartikel im gesamten Gebiet konstant ist, weil die Neutralgasteilchen bei der hohen Temperatur des Bogens an der Anode elastisch reflektiert werden. Der Akkommodationskoeffizient ist praktisch null.

Für die freien Weglängen gilt (vgl. ¹)

$$\lambda_+ = 1/(4 \sqrt{2} N Q); \quad \lambda_- = 1/(N Q + n_+ Q_+). \quad (5)$$

Die hierbei eingehenden Wirkungsquerschnitte Q und Q_+ entnehmen wir den Messungen von MAECKER⁶. Es ist $Q = 2 \cdot 10^{-15} \text{cm}^2$ und in Korrektur der GROSDOVERschen Formel

$$Q_+ = \frac{e^4}{(k T_+)^2} \ln \frac{k T_+}{e^2 n_+^{1/3}}.$$

§ 2. Die thermische Ionisierung

Unter thermischer Ionisierung versteht man im allgemeinen die Ionisierung eines Gases erhöhter Temperatur durch Elektronen und Photonen.

Herrscht isothermes Gleichgewicht, so stehen den Ionisierungen ebenso viele Rekombinationsprozesse gegenüber. Dann ist das Plasma durch die SAHA-Gleichung zu beschreiben.

Sofern das Gas unter Atmosphärendruck steht, wird der größte Teil der Ionisierungsprozesse durch Elektronenstoß hervorgerufen⁷. In unserer Rechnung berücksichtigen wir daher diese allein. Entsprechend erfolgt die Rekombination überwiegend durch Dreierstoß.

Im Anodenfallgebiet des Bogens müssen solche Bedingungen herrschen, daß die Erzeugung begünstigt wird. Wir bezeichnen mit z_i die Zahl der Ionisationen pro cm^3 und sec und mit z_r die Zahl der Rekombinationen pro cm^3 und sec. Die Differenz der beiden Größen gibt z , die Zahl der pro cm^3 und sec überschüssig gebildeten bzw. überschüssig rekombinierenden Ladungsträger:

$$z = z_i - z_r. \quad (7)$$

Ein Verfahren zur Berechnung der Größe z_i hat KIHARA⁸ angegeben. Die auf Grund eines vernünftigen Atommodells abgeleitete Gleichung stützt sich auf das empirische Material über Ionisierungswahrscheinlichkeiten bei Elektronenstoß⁹. Sie lautet

$$z_i = \frac{3 \sigma}{c_i} \frac{k}{m} n_- N T_- \exp(-m c_i^2 / 2 k T_-). \quad (8)$$

Hierbei ist σ eine das Gas kennzeichnende Konstante von der Dimension einer Fläche. Die Größe c_i ist eine eben solche Konstante mit der Dimension einer Geschwindigkeit ($m c_i^2 / 2$ hat nahezu die Bedeutung der Ionisierungsenergie $e U_i$). Die Werte von c_i und σ sind so bestimmt, daß die experimentellen Kurven von SMITH⁹ über den Wirkungsquerschnitt der Stoßionisation Q_i in Abhängigkeit von der Spannung U der stoßenden Elektronen gut wiedergegeben werden. Dies wird erreicht, wenn man wählt:

$$c_i = 0,8 \sqrt{2 e U_i / m}, \quad (9)$$

$$Q_i = \begin{cases} \sigma (v_{-, \text{th}}^2 - c_i^2)^{3/2} / c_i v_{-, \text{th}}^2 & ; \quad v_{-, \text{th}} \geq c_i \\ 0 & ; \quad v_{-, \text{th}} \leq c_i \end{cases} \quad (10)$$

Diese Formel ist besser als die meistens benutzte lineare Approximation an die gemessenen Werte. Eine Verbesserung in Richtung der Gl. (10) ist hier

⁶ H. MAECKER, Th. PETERS u. H. SCHENK, Z. Phys. **140**, 119 [1955].

⁷ A. UNSÖLD, Physik der Sternatmosphären, Springer, 1938, 1. Auflage, S. 84 ff.; 1955, 2. Auflage, S. 652.

⁸ T. KIHARA, Rev. Mod. Phys. **24**, 45 [1952].

⁹ P. T. SMITH, Phys. Rev. **36**, 1293 [1930]; **37**, 808 [1931].

notwendig, weil beim thermischen Mechanismus die Elektronen der MAXWELLSchen Geschwindigkeitsverteilung mit relativ hoher Energie zusätzlich ins Spiel kommen.

Bezeichnet man mit $Q_{i,m}$ das Maximum des Ionisierungsquerschnittes, dann setzt KIHARA σ so fest, daß für $v_{-,th} = 0,9 \sqrt{2 e U_m / m}$

$$Q = Q_{i,m} \quad (11)$$

wird. U_m ist die dem Wert von $Q_{i,m}$ entsprechende Spannung.

Die Berechnung der Zahl der pro cm^3 und sec erfolgenden Rekombinationen z_r erfolgt über:

$$z_r = -\alpha n_- n_+, \quad (12)$$

wobei α der Rekombinationskoeffizient ist:

$$\alpha = \left(\frac{8 k T_-}{\pi m} \right)^{1/2} \cdot \frac{8 \pi r_0^3 m}{3 M \lambda_-} \quad (13)$$

(THOMSON¹⁰, s. a. MASSEY und BURHOP¹¹).

Die Größe r_0 bezeichnet den Halbmesser der Rekombinationszone. Er ist gegeben durch die Gleichung:

$$r_0 = 2 e^2 / 3 k T_- . \quad (14)$$

Damit folgt

$$z_r = \sqrt{2 \pi} \frac{128}{81} \frac{\sqrt{m}}{M} \frac{e^6}{(k T_-)^{3/2}} \frac{1}{\lambda_-} n_+ n_- . \quad (15)$$

Beim thermischen Gleichgewicht müssen die Zahlenwerte von (8) und (15) übereinstimmen. Berechnen wir die Werte von z_i und z_r unter Säulenbedingungen, so zeigt sich, daß die Zahl der Ionisationen um einen Faktor 8 größer als die Zahl der Rekombinationen ist. Das ist Ausdruck dafür, daß die zugrunde liegenden Modelle quantitativ nicht ganz befriedigend sind. Da bessere nicht zur Verfügung stehen, stimmen wir die beiden Formeln aufeinander ab. Dabei geben wir der auf empirischen Ergebnissen fußenden Gleichung von KIHARA [Gl. (8)] für die Stoßionisierung den Vorzug und multiplizieren den Rekombinationskoeffizienten mit einem Faktor 8.

§ 3. Die Kontraktion im Anodenfallgebiet; der Mikrobrennfleck

In diesem Paragraphen suchen wir zu den Stromgleichungen zu kommen. Wir haben uns dabei vor allem Rechenschaft über die anodische Entladungsform zu geben. In III zeigten wir qualitativ, daß beim Hochstrombogen infolge der Einwirkung des thermi-

schen und des Feldionisierungsmechanismus eine Kontraktion vor der Anode auftreten muß. Es ist praktisch nicht möglich, auf der Basis der in III gezeichneten Potentiallinien die Kontraktion quantitativ zu berechnen. Wir versuchen deshalb, auf Grund der Energiebilanz zu einer Gleichung zu kommen, die die Mikrokontraktion erfaßt.

Die von den Ladungsträgern in einem Intervall dx aus dem elektrischen Feld aufgenommene Energie wird teilweise in benachbarte Intervalle getragen, teilweise wird sie durch Stöße neutralen Partikeln mitgeteilt. Wir wollen diesen letzten Teil der insgesamt aufgenommenen Energie $(j U')_{\text{Stoss}}$ nennen. Dieser Energieabgabe der Ladungsträger entspricht die Energieabgabe des Plasmas an den Außenraum. Neben der klassischen und Dissoziationswärmeleitung ist hier an Anregungen und Ionisationen zu denken. Es gilt also:

$$\begin{aligned} & \text{Energieverlust durch Ionisierung} + \text{Energieverlust durch Strahlung} + \text{Energieverlust durch klassische und Dissoziationswärmeleitung} = (j U')_{\text{Stoss}} \\ & (= z e U_i) \end{aligned} \quad (16)$$

Der Energieverlust durch Strahlung ist bei der vorgegebenen Temperatur klein gegen die anderen Verluste. Daher ist der zweite Summand zu vernachlässigen.

Wir versuchen, einen Ausdruck für die rechte Seite der Gl. (16) zu finden. Dazu setzen wir an, daß die gesamten Stoßverluste durch Einführung einer mittleren Energie der Ladungsträger $\frac{1}{2} m v_B^2$ erfaßt werden können und zwar in dem Sinne, daß die abgegebene Energie proportional dem Überschuß dieser Energie über die Neutralteilchen $(\frac{1}{2} m v_B^2 - \frac{1}{2} M v_{th,Gas}^2)$ und der Stoßwahrscheinlichkeit f/λ ist. Der Proportionalitätsfaktor ist gegeben durch den Bruchteil der Überschußenergie, der beim Stoß übertragen wird: bei Ionen $\frac{1}{2}$, bei Elektronen $2m/M$. Dann ist

$$\begin{aligned} (j U')_{\text{Stoss}} = & \frac{1}{2} \frac{j_+}{e} \frac{f_+}{\lambda_+} \left(\frac{1}{2} M v_{B,+}^2 - \frac{1}{2} M v_{th,Gas}^2 \right) \\ & + \frac{2m}{M} \frac{j_-}{e} \frac{f_-}{\lambda_-} \left(\frac{1}{2} m v_{B,-}^2 - \frac{1}{2} M v_{th,Gas}^2 \right). \end{aligned} \quad (17)$$

In der Bogensäule ist $(j U')_{\text{Stoss}} = j U'$ schlechthin, weil jedes Säulenelement aus den Nachbar-elementen ebensoviel Zuwachs erhält, wie es nach dort abgibt. Unter dieser Voraussetzung stellt (17) eine

¹⁰ J. J. THOMSON, Phil. Mag. **47**, 337 [1924].

¹¹ H. S. W. MASSEY and E. H. S. BURHOP, Electronic and Ionic Impact Phenomena, Clarendon Press, Oxford 1952.

Identität dar, wie man sofort sieht, wenn man $\frac{1}{2} m v_B^2 - \frac{1}{2} M v_{th, Gas}^2$ gemäß den Gln. (12b) und (15) aus ⁴ einsetzt

$$\begin{aligned} \frac{1}{2} M v_{B,+}^2 - \frac{1}{2} M v_{th, Gas}^2 &= \frac{16}{9} \frac{1}{2} M v_+^2 + \frac{1}{2} M v_+^2, \\ \frac{1}{2} m v_{B,-}^2 - \frac{1}{2} M v_{th, Gas}^2 &= \frac{2}{3} \frac{1}{2} M v_-^2 + \frac{1}{2} m v_-^2. \end{aligned} \quad (17a)$$

Wir haben aus (17a) die Größen

$$\frac{1}{2} M v_{B,+}^2 - \frac{1}{2} M v_{th, Gas}^2 \quad \text{und} \quad \frac{1}{2} m v_{B,-}^2 - \frac{1}{2} M v_{th, Gas}^2$$

für die Säule (11 000° K) bestimmt und so gefunden, daß die mittlere Energie der Elektronen um 80° über der allgemeinen Gastemperatur liegt, während die Iontemperatur praktisch mit der Gastemperatur identisch ist. Das scheint uns ein recht vertrauenerweckendes Ergebnis zu sein.

Wir wollen Gl. (16) jetzt auf den Anodenfall anwenden. Dort ist der erste Term und damit die rechte Seite eine stark variierende Funktion der Koordinate x , während die Wärmeleitung über die geringen Dimensionen des Anodenfalls sich praktisch nicht ändert. Daher folgt durch Differentiation von Gl. (16)

$$dz \cdot e U_i = d(j U')_{Stoss}. \quad (18)$$

Weil die Größe U'_{Stoss} im Kontraktionsgebiet langsam veränderlich ist, schreiben wir an Stelle von (18) die Gleichung

$$dz \cdot e U_i = dj \cdot U'_{Stoss}. \quad (19)$$

Die Gl. (19) verknüpft die Änderung der in (7) berechneten Ionisierung z mit der Kontraktion des Stromes j . Eine solche Kontraktion kann nicht zu beliebig hohen Werten getrieben werden. Die elektrostatische Abstoßung der Ladungsträger steht dem ebenso entgegen wie die Diffusion. Wir wollen nun unsere Rechnung nicht mit entsprechenden Gleichungen belasten und schreiben daher vor, daß Gl. (19) höchstens bis zu solchen Werten der Stromdichte gültig sein soll, die empirisch festgestellt sind (50 000 A/cm²).

Die Aufteilung des Gesamtstromes auf Ionen- und Elektronenstrom wird durch die Kontraktion nicht verändert und nur durch die Ionisierungsprozesse beeinflusst. Es gilt daher:

$$\Delta j_+ = (j_+/j) \Delta j - e z \Delta x, \quad (20)$$

$$\Delta j_- = (j_-/j) \Delta j + e z \Delta x. \quad (21)$$

§ 4. Die Lösungen der Gleichungen des thermischen Anodenfallmechanismus

Die Lösung des Differentialgleichungssystems ist recht schwierig. Wir haben ein numerisches Verfahren entwickelt, das mancherlei Wünsche bezüglich Genauigkeit und Eleganz offen läßt. Dies zeigt sich im Kurvenverlauf $v_{+,th}^2$ und v_+^2 , wie ihn Abb. 1 zeigt. Die ausgezogene Kurve stellt das Ergebnis der ersten Näherung unserer numerischen Rechnung dar.

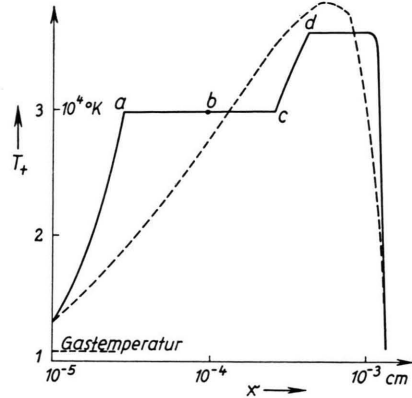


Abb. 1 a. Die Iontemperatur T_+ ($\sim v_{+,th}^2$) im Anodenfallgebiet. Ausgezogen: Gang der 1. Näherung; gestrichelt: interpolierter Verlauf der richtigen Lösung.

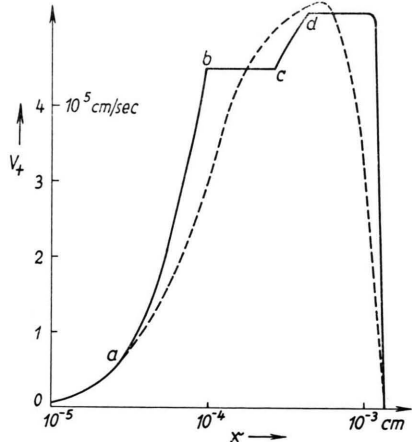


Abb. 1 b. Die Fortschrittsengeschwindigkeit der Ionen v_+ im Anodenfallgebiet.

Diese besteht kurz skizziert darin, daß wir ein Maximum für $v_{+,th}^2$ und v_+^2 auf Grund des zu erwartenden Anodenfalls abschätzen und uns die Forderung stellen, daß $v_{+,th}^2$ und v_+^2 nicht über diesen Wert hinaus ansteigen dürfen. Die Punkte, an denen diese Maximalwerte erreicht werden, sind durch a und b gekennzeichnet. Andererseits können wir den abgeschätzten Maximalwert nur solange als vernünftig betrachten, wie sich

aus ihm keine positive Raumladung bestimmt. Dieser Fall würde in c eintreten. Deshalb führen wir dort eine stetige Korrektur unserer Maximumbedingung durch, indem wir die Raumladung gleich null setzen. Wir verfahren auf diese Weise solange, bis unser Gleichungssystem von selbst wieder eine negative Raumladung liefert (Punkt d). Von d an setzen wir $v_{+,th}^2$ und v_+^2 konstant mit derselben Begründung wie bei a und b bis zu der Stelle, an der die Gleichung für die Bewegung der Ionen wieder eine Abnahme der Geschwindigkeiten liefert.

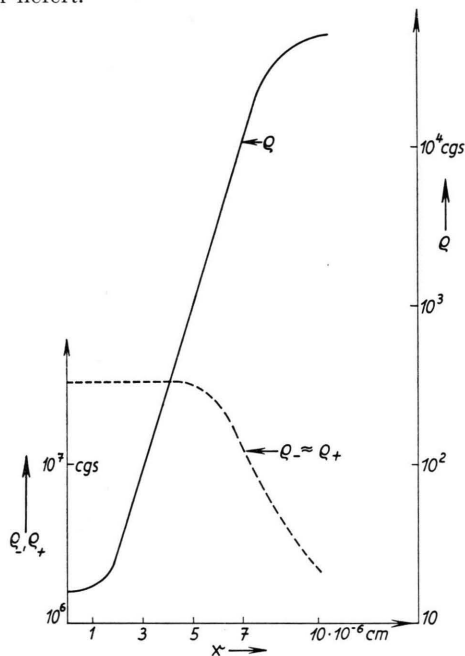


Abb. 2. Die Ladungsdichten q_- , q_+ und die Raumladung q zu Beginn des Anodenfallgebietes.

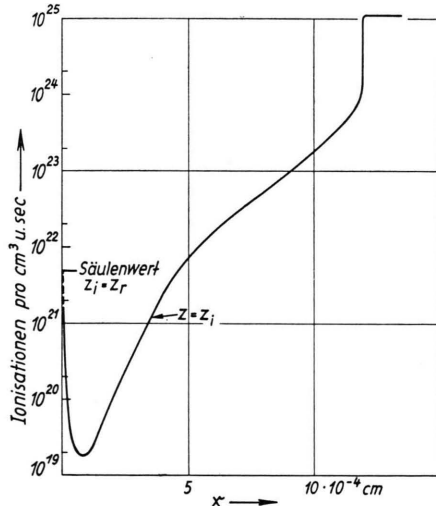


Abb. 3. Die Ionisierung $z = z_i - z_r$ im Anodenfallgebiet. Die Funktion z_r fällt so steil ab, daß sie in diese Darstellung nicht eingetragen werden kann.

Die gestrichelten Kurven in Abb. 1 sind auf Grund dieser Ergebnisse interpoliert. Wir haben uns mit diesem groben Verfahren hier begnügt, weil die Quadrate der Ionengeschwindigkeiten in die übrigen Größen nur schwach eingehen. Das Verfahren gestattet, den Gang der charakteristischen Größen im Anodenfall zu erkennen. Auf die Darstellung von Einzelheiten der numerischen Rechnung wollen wir verzichten und uns auf die Diskussion der Ergebnisse beschränken.

Die Ladungsdichten q^- und q^+ sind in der Nähe der Bogensäule relativ groß, während die Raumladung q im Vergleich zu diesen Größen klein ist. Dies zeigt Abb. 2. Als nächstes betrachten wir den Verlauf der Ionisierungsfunktion $z = z_i - z_r$ (Abb. 3). Die Größen z_i und z_r sinken wegen der Verdünnung der Trägerdichten infolge wachsender Feldstärke ab. Da $z_r \sim n_+ n_-$ ($n_+ \approx n_-$), z_i aber nur proportional zu n_- ist, sinkt z_r wesentlich stärker. Die Ionisierung wird erst am Ende des Anodenfallgebietes, wenn die Elektronentemperatur T_- auf $150\,000^\circ\text{K}$ angewachsen ist, für die Erzeugung des Ionenstroms wesentlich. (Am Anfang des Fallgebietes tritt auf einer Strecke der Dicke $5 \cdot 10^{-5}\text{ cm}$ eine Schwankung in z über zwei Größenordnungen auf, die wir wegen

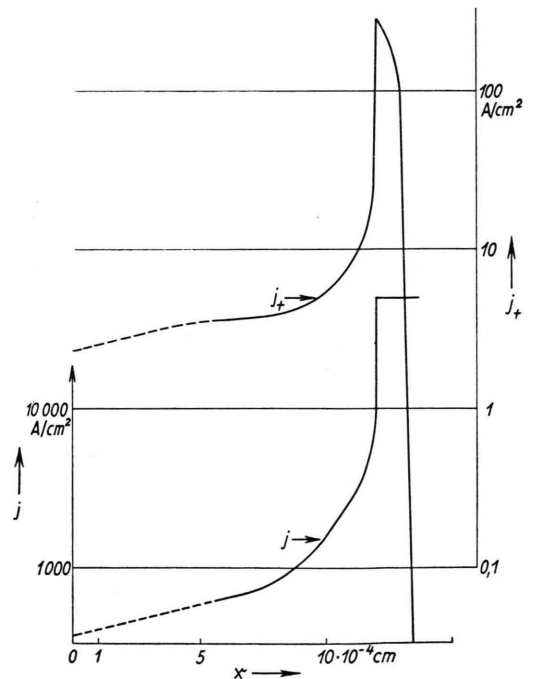


Abb. 4. Die Gesamtstromdichte j und die Ionenstromdichte j_+ im Anodenfallgebiet. An der Knickstelle wird die experimentell gegebene Gesamtstromdichte $j = 50\,000\text{ A/cm}^2$ erreicht.

unserer schematisierten Gleichungen nicht für unbedingt real halten.)

Der Gang der Ionisierungskurve z spiegelt sich im Verlauf der Gesamt- und der Ionenstromdichte wider. Der starke Anstieg beider unmittelbar vor der Anode ist durch die Kontraktion bedingt, der Abfall repräsentiert die Ionenerzeugung (Abb. 4). Das Ende des Anodenfallgebietes wird durch die Forderung verschwindenden Ionenstroms bestimmt:

$$j_+(d) = 0. \quad (22)$$

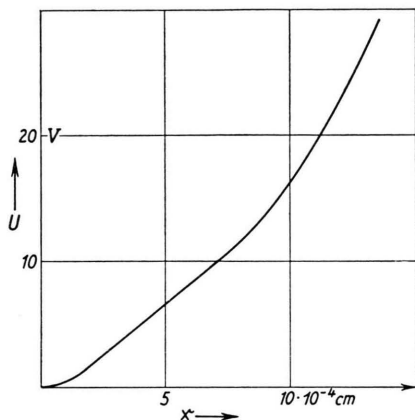


Abb. 5. Die Spannungsfunktion U im Anodenfallgebiet.

Zusätzlich zu dieser Bedingung müssen die Bewegungsgleichungen der Ionen folgende Werte liefern:

$$v_+^2(d) = 0 \quad \text{und} \quad v_{+,th}^2(d) = v_{th,Gas}^2. \quad (23)$$

Bei unserer Näherungsrechnung sind die beiden Forderungen (22) und (23) nicht in Strenge gleichzeitig erfüllt. Die Differenz von $6 \cdot 10^{-5}$ cm ist jedoch gering und stellt ein Maß für die Brauchbarkeit der Rechnung dar.

Abb. 5 zeigt die Spannungsfunktion im Anodenfallgebiet. Für die Anodenfallspannung erhalten wir $U_a = 29$ V. Das Fallgebiet ist $1,4 \cdot 10^{-3}$ cm dick. Die Elektronentemperatur (Abb. 6) steigt bis zu einem Wert von $T_- = 180\,000^\circ\text{K}$ an, während das Temperaturäquivalent der Anodenfallspannung $280\,000^\circ\text{K}$ beträgt.

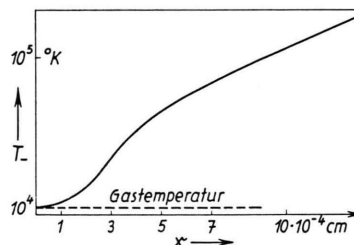


Abb. 6. Die Elektronentemperatur T_- im Anodenfallgebiet.

Zur Anwendung der van't Hoffschen Reaktionsisobaren auf Molekülverbindungen

Von HEINZ MAUSER

Aus dem Physikalisch-Chemischen Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch., 11 a, 123–127 [1956]; eingegangen am 25. November 1955)

Die Anwendungsmöglichkeit der VAN'T HOFFschen Reaktionsisobaren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie von Molekülverbindungen wird kritisch untersucht. Es wird eine Beziehung angegeben, die es erlaubt, die Größenordnung des Fehlers bei Anwendung der VAN'T HOFFschen Beziehung im Bereich endlicher Konzentrationen abzuschätzen. Im Anhang wird ein Überblick über die Normierungsmöglichkeiten bei Anwendung der Kilo- oder Volummolarität als Konzentrationsmaß gegeben.

Die Bildungsenthalpien von Molekülverbindungen in verdünnten Lösungen werden allgemein aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstanten mittels der VAN'T HOFFschen Reaktionsisobaren bestimmt. Da die thermodynamischen, mit Hilfe der Aktivitäten gebildeten Gleichgewichtskonstanten nicht zur Verfügung stehen, muß dabei immer auf die klassischen Gleichgewichtskonstanten zurückgegriffen werden. Die VAN'T HOFFsche Re-

aktionsisobare gilt jedoch streng nur für die thermodynamische Gleichgewichtskonstante. Daher erscheint es wünschenswert, über eine Formel zu verfügen, die es erlaubt, den bei dem üblichen Verfahren auftretenden Fehler abzuschätzen. Da unseres Wissens diese Frage noch nicht ausführlich diskutiert wurde, soll sie in Anbetracht ihrer grundsätzlichen Bedeutung im folgenden eingehender untersucht werden.