

küls vom Standpunkt des vereinigten Atoms aus. Auch hier treten Summen über Übergangsintegrale vom Typ

$$\sum_b Z_b K_{\alpha, \beta} (R_b) \quad (25)$$

auf, die die potentielle Energie der Ladungsverteilung $a_\alpha(1) \cdot a_\beta(1)$ beim „vereinigten Atom“ im COULOMB-Feld aller Atome b mit den Kernladungen Z_b des betrachteten Moleküls darstellen.

Anhang

wicklung von Ladungsverteilungen mit d-Elektronen nach Standardladungsverteilungen [N L M]

$$\left. \begin{array}{l} (n d\sigma) \cdot (n' d\sigma) \\ (n d\sigma) \cdot (n' d\pi_{\pm}) \\ (n d\sigma) \cdot (n' d\delta_{\pm}) \\ (n d\pi_{\pm}) \cdot (n' d\pi_{\pm}) \\ (n d\pi_{\pm}) \cdot (n' d\delta_{\mp}) \\ (n d\delta_{\pm}) \cdot (n' d\delta_{\pm}) \\ (n d\pi_{\pm}) \cdot (n' d\delta_{\pm}) \\ (n d\pi_{\pm}) \cdot (n' d\delta_{\mp}) \end{array} \right\} = F \left\{ \begin{array}{l} (N+1)! [N S \Sigma] + (N+3)! \frac{1}{14} [N D \Sigma] + (N+5)! \frac{1}{56} [N G \Sigma] \\ (N+3)! \frac{1}{28} [N D \Pi] + (N+5)! \frac{\sqrt{30}}{336} [N G \Pi], \text{ bzw. } \Pi \\ -(N+3)! \frac{1}{14} [N D \Delta] + (N+5)! \frac{\sqrt{15}}{336} [N G \Delta], \text{ bzw. } \Delta \\ (N+1)! [N S \Sigma] + (N+3)! \left(\frac{1}{28} [N D \Sigma] \pm \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Delta] \right) + (N+5)! \\ \cdot \left(-\frac{1}{84} [N G \Sigma] + \frac{\sqrt{5}}{168} [N G \Delta] \right) \\ (N+3)! \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Delta] + (N+5)! \frac{\sqrt{5}}{168} [N G \Delta] \\ (N+1)! [N S \Sigma] - (N+3)! \frac{1}{14} [N D \Sigma] + (N+5)! \left(\frac{1}{336} [N G \Sigma] \pm \frac{\sqrt{35}}{336} [N G \Pi] \right) \\ (N+5)! \frac{\sqrt{35}}{336} [N G \Pi] \\ (N+3)! \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Pi] + (N+5)! \left(-\frac{\sqrt{10}}{672} [N G \Pi] \pm \frac{\sqrt{70}}{672} [N G \Phi] \right) \\ \pm (N+3)! \frac{\sqrt{3}}{28} [N D \Pi] + (N+5)! \left(\mp \frac{\sqrt{10}}{672} [N G \Pi] + \frac{\sqrt{70}}{672} [N G \Phi] \right) \end{array} \right\}$$

Es ist $F = (\zeta/\bar{\zeta})^{n+1/2} \cdot (\zeta'/\bar{\zeta}')^{n'+1/2} \cdot [(2n)! (2n')!]^{-1/2}$, $N = n + n' - 1$. Für $|m|$ bzw. $|M| = 0, 1, 2 \dots$ steht $\sigma, \pi, \delta \dots$ bzw. $\Sigma, \Pi, \Delta \dots$ Negative Werte von M sind durch einen Querstrich über den griechischen Buchstaben gekennzeichnet, das Vorzeichen von m ist als rechter unterer Index an $\pi, \delta \dots$ angeschrieben. Für $L = 0, 1, 2 \dots$ steht $S, P, D \dots$.

Theorie des Anodenfalls

V. Das Zischen 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, 192–196 [1956]; eingegangen am 18. Januar 1956)

Als Beitrag zum Verstehen der Zischerscheinung geben wir im folgenden eine Theorie des Zischens, in der zuerst die hochfrequenten Schwankungen ($\approx 80\,000$ Hz) von Stromstärke und Spannung als Folge eines instabilen Anodenfallmechanismus erklärt werden. Die starke Kontraktion der Entladung im Anodenfallgebiet (Mikrobrennfleck) führt zur Verdampfung der Anode. Diese bewirkt zusammen mit magnetischen Kräften die Zischfrequenzen (1500 Hz). — Die Frequenzen von hoch- und niedrigfrequenter Spannung werden abgeschätzt und mit der Erfahrung verglichen. Die Materialabhängigkeit der Zischfrequenz sowie die Zischneigung und der Zischeinsatz werden gedeutet.

Das Phänomen des Zischens beim Kohlebogen ist schon seit etwa 30 Jahren bekannt¹. In neuerer Zeit

wurde es vor allem von WEIZEL und FASSBÄNDER² und von SCHLUGE und FINKELNBURG³ experimentell

* Dissertation D 93, Stuttgart 1955.

¹ A. v. ENGEL u. M. STEENBECK, Elektrische Gasentladungen Bd. II, Springer Berlin, 1934.

² W. WEIZEL u. J. FASSBÄNDER, Z. techn. Phys. 21, 391 [1940].
W. WEIZEL u. J. FASSBÄNDER, Z. Phys. 120, 252 [1943].

³ H. SCHLUGE u. W. FINKELNBURG, Z. Phys. 122, 714 [1944].
W. FINKELNBURG, Hochstromkohlebogen, Springer, Berlin 1948.



Dieses Werk wurde im Jahr 2013 vom Verlag Zeitschrift für Naturforschung in Zusammenarbeit mit der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften e.V. digitalisiert und unter folgender Lizenz veröffentlicht: Creative Commons Namensnennung-Keine Bearbeitung 3.0 Deutschland Lizenz.

This work has been digitized and published in 2013 by Verlag Zeitschrift für Naturforschung in cooperation with the Max Planck Society for the Advancement of Science under a Creative Commons Attribution-NoDerivs 3.0 Germany License.

Zum 01.01.2015 ist eine Anpassung der Lizenzbedingungen (Entfall der Creative Commons Lizenzbedingung „Keine Bearbeitung“) beabsichtigt, um eine Nachnutzung auch im Rahmen zukünftiger wissenschaftlicher Nutzungsformen zu ermöglichen.

On 01.01.2015 it is planned to change the License Conditions (the removal of the Creative Commons License condition "no derivative works"). This is to allow reuse in the area of future scientific usage.

untersucht. Das Zischgeräusch ist mit Schwankungen von Stromstärke und Spannung verbunden. Die Frequenz dieser Schwankungen wurde in der Größenordnung von 1000 Hz ermittelt, ihre Amplitude erreicht 13 A bzw. 30 V. Diesen niederfrequenten Schwankungen sind hochfrequente Stromstärke- und Spannungsschwankungen überlagert, deren Frequenz zwischen 50 000 und 80 000 Hz liegt. Sie erfolgen mit einer Amplitude bis zu 0,5 A bzw. 3 V. Im Oszillogramm (Abb. 1) erscheinen diese Schwankungen als kleine Zacken, die der niederfrequenten Schwankung aufgesetzt sind. Im folgenden versuchen wir, diese Erscheinungen als Instabilitäten des Potentialverlaufes vor der Anodenoberfläche zu deuten.

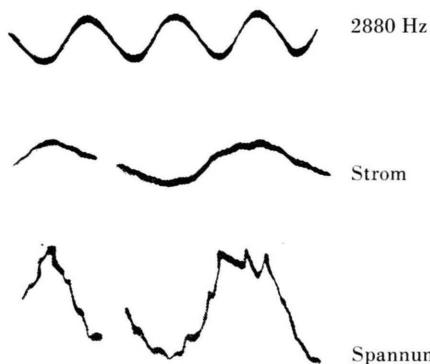


Abb. 1. Elektronenstrahl-Oszillogramm des zischenden Bogens (Kokskohle RW Gamma S, Stromstärke 30 A) nach SCHLUGE und FINKELNBURG³.

§ 1. Die hochfrequenten Spannungs- und Stromstärkeschwankungen

Über die Entstehung des Mikrobrennflecks auf der Anodenoberfläche wurde in III⁴ qualitativ berichtet. Es wurde dargestellt, daß die verschiedenen Ausdehnungen der Fallgebiete in den Außen- und Innenzonen eine ausgebeulte Potentialfläche im Bereich des Anodenfalls und damit eine ins Innere der Entladung führende Bewegung der Elektronen bewirken, die zur Ausbildung der Mikrokontraktion führt. Wir haben in IV⁵ versucht, die Mikrokontraktion in einer Näherungsrechnung quantitativ zu erfassen. Die so berechnete Entladungsform ist nun aber gemäß III eine Phase in einem periodischen Wechsel. Sie gilt nur für einen Moment, ist also nicht stabil; denn das Einwandern der Elektronen

ins Innere der Entladung, d. h. die Ausbildung des Mikrobrennflecks, bewirkt einen Mangel an Raumladung in den Außenzonen, was dort ein Absinken des Potentialanstieges zur Folge hat. Dadurch entsteht eine Feldverzerrung im *Säulenplasma* vor der Anode derart, daß der Gradient die Elektronen aus dem Innern der Entladung nach außen treibt. Die Trägerdichte im Innern sinkt, die Spannung im Anodenfallgebiet fällt ab, der Mikrobrennfleck verschwindet. Durch das Auffüllen der Randzonen mit Ladungsträgern steigt dort die Spannung wieder an. Dies hat zur Folge, daß die Feldverzerrung im *Säulenplasma* aufhört und sich die Mikrokontraktion im Anodenfall wieder ausbildet.

Wir schätzen nun die Frequenz dieses periodischen Vorganges ab. Dabei bezeichnen wir mit h die Ausdehnung des Gebietes, in dem Feldverzerrung im *Säulenplasma* vor der Anode herrscht. Wie oben erwähnt, wird der Zustand der Feldverzerrung im anodenseitigen Plasma durch das Abwandern der Elektronen in die Außenzonen egalisiert. Die nachfolgenden Elektronen werden daher nicht mehr durch die Feldverzerrung beeinflußt und stellen nach einer Zeit τ die ursprünglichen Verhältnisse (die zur Ausbildung der Mikrokontraktion im Anodenfall führen) an der Grenze Bogensäule-Anodenfallgebiet wieder her. Diese Zeit ist gegeben durch

$$\tau = h/v_-, \quad (1)$$

wobei v_- die Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen bei vorgegebener Plasmatemperatur ist. Wir nehmen an, daß die Zeit, die für Auf- und Abbau der Feldverzerrung benötigt wird, klein ist im Vergleich zu der Zeit, wie sie durch (1) gegeben wird. Dies ist plausibel, da Auf- und Abbau der Feldverzerrung durch die geringe Ausdehnung des Anodenfallgebietes bestimmt sind. Unter dieser Voraussetzung gibt τ die Zeitspanne unseres periodischen Vorganges. Die Frequenz ist dann gegeben durch

$$\nu = 1/\tau = v_-/h. \quad (2)$$

Mit der einer Achsentemperatur von $11\,000^\circ$ K entsprechenden Fortschreitungsgeschwindigkeit der Elektronen $v_- = 3 \cdot 10^4$ cm/sec und $h = 5$ mm ergibt sich für ν ein Zahlenwert von 60 000 Hz. Der Zahlenwert für h ist etwa durch den anodenseitigen Durchmesser der Entladung gegeben und hier eher

⁴ W. BEZ u. K. H. HÖCKER, Z. Naturforschg. **10 a**, 714 [1955], (Anodenfall III).

⁵ W. BEZ u. K. H. HÖCKER, Z. Naturforschg. **11 a**, 118 [1956], (Anodenfall IV).

zu hoch als zu niedrig angesetzt. Das bedeutet, daß wir für die Frequenz v unseres periodischen Vorganges eine untere Grenze errechnet haben.

§ 2. Der Zischeffekt

a) Die Bewegung des Mikrobrennflecks

Der in § 1 beschriebene periodische Wechsel in der Brennform des Bogens bewirkt, daß wir zwei Brennflecke (großer Brennfleck und Mikrobrennfleck) als Ansatzpunkte des Bogens an der Anodenoberfläche bekommen. Wir betrachten zunächst den Mikrobrennfleck und fragen, welche Folgerungen für die anodischen Verhältnisse sich aus seiner periodischen Bildung auf der Anodenoberfläche ergeben. Daß im Mikrobrennfleck infolge der sehr großen zugeführten Leistung jU_a (Stromdichte j ungefähr $50\,000\text{ A/cm}^2$, s. Anm. 3) eine Verdampfung des anodischen Materials stattfindet, ist bekannt und verständlich. Wegen der geringen Ausdehnung des Anodenfallgebietes wird der Dampf in diesem Bereich noch die Verdampfungstemperatur der Anodenoberfläche besitzen, die vorhandenen Atome hoher Temperatur werden durch den Dampfstrahl „weggeblasen“. Die Verdampfungstemperatur der Kohle liegt nicht wesentlich über 4000°K . Bei dieser Temperatur ist in einer C-Atmosphäre weder ein thermischer Mechanismus noch ein Feldionisierungsmechanismus möglich. Abkühlung des Trägergases und Ausbrennen der Anode bewirkt, daß sich der Mikrobrennfleck nicht wieder an derselben Stelle ausbilden kann, sondern an einer beliebigen anderen im Innern des Bogenansatzes der zweiten Brennform. SCHLUGE und FINKELNBURG bezeichnen den Bogenansatz als Tummelplatz des Mikrobrennflecks, was vollkommen unserer Deutung entspricht. Für den Aufenthaltsort des Mikrobrennflecks erscheinen die Randzonen des großen Brennfleckes bevorzugt, da flächenmäßig die Randzonen überwiegen.

SCHLUGE schloß aus seinen Filmaufnahmen, daß eine *stetige* Bewegung des Mikrobrennflecks auf der Anodenoberfläche stattfindet. Eine solche steht nicht im Widerspruch zu unserer Anschauung, nur ist diese Bewegung zeitlich begrenzt, d. h. sie reißt nach einer gewissen Zeit ab und wird erst nach Zwischenschaltung einer Ausweitung der Entladung auf den großen Brennfleck an anderer Stelle fortgeführt.

b) Die Bewegung des großen Brennflecks auf der Anodenoberfläche

An der Stelle des Mikrobrennflecks verdampft das Anodenmaterial. Da der Mikrobrennfleck nach und nach die gesamte Fläche des großen Brennflecks bestricht, wird diese vollständig abgebrannt. Dadurch entsteht eine Bewegung des Bogenansatzes auf der Anodenstirnfläche. Deren Richtung wird nach SCHLUGE und FINKELNBURG durch das Eigenmagnetfeld des im allgemeinen nicht koaxial brennenden Bogens bestimmt, das die Entladung vom unteren zum oberen Rand treibt.

c) Die Zischfrequenz

Der Bogen zündet dann an der unteren Kante der Positivkohle neu, wenn die Anodenoberfläche einmal abgedampft ist. Diese Aussage läßt sich mit den Messungen von SCHLUGE und FINKELNBURG quantitativ stützen.

Wir entnehmen aus der Beziehung

$$v \cdot l \cdot \pi d_B^2 / 4 = n \cdot \pi d_A^2 / 4 \quad (3)$$

die Größe der Zischfrequenz

$$n = v \cdot l \cdot d_B^2 / d_A^2. \quad (4)$$

Der Faktor l berücksichtigt eine Bewegung des Mikrobrennflecks innerhalb einer periodischen Schwingung des Potentials (§ 2 a). Mit den Werten

$$\text{Anodendurchmesser} \quad d_A = 7\text{ mm},$$

$$\text{Durchmesser des Mikrobrennflecks} \quad d_B = 0,3 - 0,5\text{ mm},$$

$$\text{Frequenz der hochfrequenten Spannungsschwankungen} \quad v = 50\,000 - 80\,000\text{ Hz},$$

$$\text{Faktor} \quad l = 1 - 10,$$

erhalten wir einen Wert für die Zischfrequenz in der Größenordnung der experimentellen Ergebnisse ($1000 - 1500$ Hertz). Die Abhängigkeit der Zischfrequenz vom Anodenmaterial (Abb. 2) können wir mit der Anodenverdampfung in Zusammenhang bringen. Je größer die Verdampfung, desto schneller erfolgt die Bewegung des Bogenansatzpunktes von der unteren zur oberen Kante der Positivkohle, d. h. desto größer wird auch die Zischfrequenz sein. Leider sind nur die Zischfrequenzen für eine Reihe von Homogenkohlen publiziert worden, nicht aber deren Abbrand *. Von den in Abb. 2 angegebenen

* Nach persönlicher Mitteilung von Herrn SCHLUGE sind seine Messungen mit unseren theoretischen Ergebnissen im Einklang.

Kohlensorten hat die Graphitkohle RW 534 den stärksten, die Rußkohle Gamma V den geringsten Abbrand.

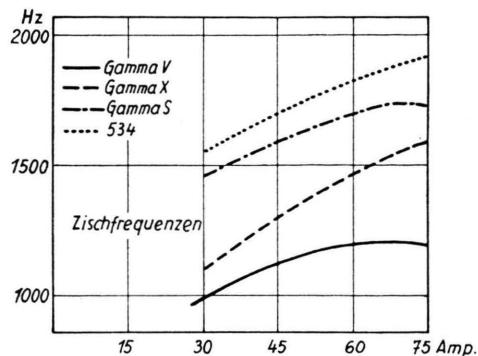


Abb. 2. Abhängigkeit der Zischfrequenz von der Stromstärke für vier verschiedene Homogenkohlen von 7 mm Durchmesser nach Messungen von SCHLUGE und FINKELNBURG³.

Die Abhängigkeit der Zischfrequenz von der Stromstärke läßt sich auf analoge Weise deuten. Da die Stromdichte des Mikrobrennflecks konstant, d. h. unabhängig von der Stromstärke ist³, wird die Fläche des Mikrobrennflecks auf der Anodenoberfläche proportional zur Stromstärke vergrößert. Folglich nimmt nach Gl. (4) mit wachsender Stromstärke die Zischfrequenz zu (vgl. Abb. 2). Gleichzeitig steigt die pro Sekunde abgedampfte Menge des Anodenmaterials (vgl. Abb. 3).

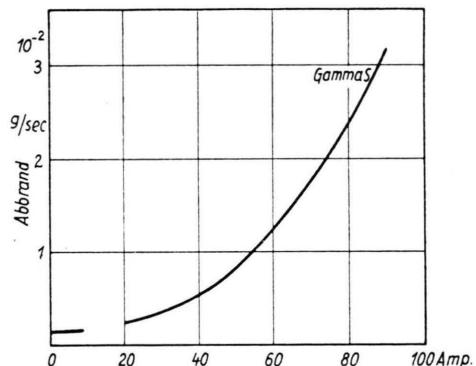


Abb. 3. Stromstärkeabhängigkeit des positiven Abbrands der Homogenkohle RW Gamma S von 7 mm Durchmesser nach Messungen von FINKELNBURG⁶.

§ 3. Zischneigung und Zischeinsatz

a) Der Zischeinsatz

Beim Zischeinsatz sinkt die Bogenbrennspannung um ungefähr 10 V ab². Dies geht auf Abnahme des Anodenfalls und Abnahme der Säulenfeldstärke zurück. Die Abnahme des Anodenfalls röhrt daher,

dass im Innern der Entladung sich die Potentialverhältnisse des thermischen Ionisierungsmechanismus einstellen und daß dieser einen geringeren Anodenfall erfordert (vgl. II⁷). Die Abnahme der Säulenfeldstärke beruht auf einer Verbesserung der Leitfähigkeit des Bogenplasmas durch Kontraktion der Bogensäule. Empirische Zahlen liegen bei 10 V/cm bzw. 15 V/cm.

Der Zischeinsatz liegt nicht an einer definierten Stelle in dem Sinne, daß ein Bogen unterhalb einer bestimmten Stromstärke ruhig brennt und oberhalb zischt, da der Bogen die Möglichkeit besitzt, den Übergang vom Feldionisierungsmechanismus zum thermischen Ionisierungsmechanismus zu verzögern, indem er die Entladung etwas auf die Mantelflächen der Positivkohle ausdehnt. SCHLUGE und FINKELNBURG drücken dieses Verhalten aus, indem sie den Zischeinsatz gleich der Zischneigung 50% definieren und dabei unter Zischneigung den Bruchteil der Zeit verstehen, bei der der Bogen zischt.

b) Zischneigung und Stromstärke

Zischneigung setzt also ein, wenn die Stromstärke einen solchen Wert hat, daß die Grenze zwischen Feld- und thermischen Ionisierungsmechanismus im Anodenfall erreicht ist. Bei weiter steigender Stromstärke nimmt die Zischneigung bis auf Werte von 80 oder gar 100% rasch zu, um danach wieder langsam abzusinken (Abb. 4). Bei extrem hohen Stromstärken, bei denen auch die Randzonen praktisch durch thermischen Ionisierungsmechanismus bestimmt sind, wird es natürlich keinen Zischeffekt mehr geben. Der Abfall der Kurven in Abb. 4 drückt u. E. aus, daß mit steigender Stromstärke der Kern der Entladung mehr und mehr stabil wird und von Störungen seitens der Randzonen weniger abhängt. Außerdem wird unter sonst vergleichbaren Bedingungen im Bereich im und unterhalb des Maximums der Zischneigung gelten, daß bei jeder Neuzündung eine endliche, wenn auch evtl. kleine Wahrscheinlichkeit besteht, daß der Bogen unter Übergriff auf die Mantelflächen der Elektrode gemäß Feldionisierungsmechanismus brennt. Daher gilt innerhalb der angedeuteten Grenzen, daß die Zischneigung um so kleiner wird, je größer die Zischfrequenz ist. Der Effekt ist meßbar, wie man aus den empirischen Kurven für die Kohlensorten

⁶ W. FINKELNBURG, Z. Phys. **116**, 214 [1939].

⁷ K. H. HÖCKER u. W. BEZ, Z. Naturforschg. **10a**, 706 [1955], (Anodenfall II).

Gamma S und RW 534 in den Abb. 2 und 4 ablesen kann.

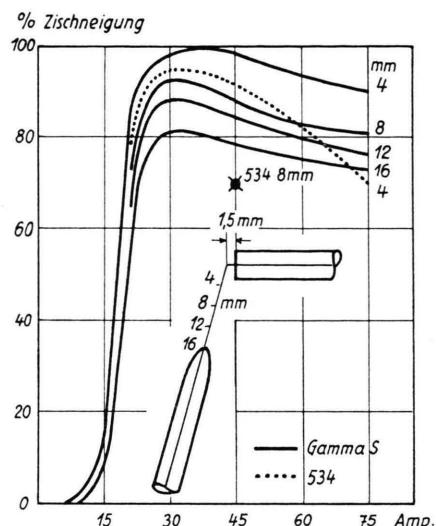


Abb. 4. Abhängigkeit der Zischneigung von der Stromstärke und der Bogenlänge für zwei verschiedene positive 7 mm Homogenkohlen nach Messungen von SCHLUGE und FINKELNBERG.³

c) Die Abhängigkeit der Zischneigung von der Bogenlänge

Bei zunehmender Bogenlänge wird die der Kathode zugewandte Mantelfläche der Positivkohle – man bedenke, daß die Kohlen in Winkelstellung gebrannt werden – nicht mehr in gleicher Weise durch die aus dem Plasma aus Richtung Kathode erfolgende Konvektionserwärmung beliefert wie bei kleinerer Bogenlänge. Folglich ist im Mittel bei größeren Bogenlängen die Temperatur des die Positivkohle umgebenden Gasraumes geringer als bei kleineren Bogenlängen. Geringere Temperatur bedeutet aber, daß der neuzündende Bogen häufiger die Bedingungen der Feldionisierung vorfindet. Das heißt, daß mit zunehmender Bogenlänge die Zischneigung geringer und der Zischeinsatz etwas zu größeren Stromstärken hin verschoben wird.

Wir danken Herrn Dr. H. SCHLUGE für die uns zur Verfügung gestellten Filme und Diapositive, sowie für seine kritische Diskussion unserer Ergebnisse.

Zur Anwendung der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren auf reversible galvanische Ketten

Von HEINZ MAUSER und GUSTAV KORTÜM

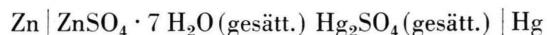
Aus dem Physikalisch-chemischen Institut der Universität Tübingen
(Z. Naturforsch., **11 a**, 196–200 [1956]; eingegangen am 13. Dezember 1955)

Die Anwendung der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren zur Bestimmung der Reaktionsenthalpie aus der Temperaturabhängigkeit der EMK reversibler galvanischer Ketten wird untersucht. Ist die Mischphase, in der die Reaktion abläuft, mit anderen Phasen im thermischen Gleichgewicht, so ist eine „naive“ Anwendung der van't Hoff'schen Reaktionsisobaren nicht mehr zulässig. Für drei charakteristische Fälle werden die korrekten Beziehungen abgeleitet.

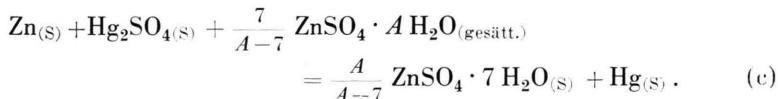
In neuerer Zeit haben BARIEAU¹ und JAMES² die Anwendung der GIBBS-HELMHOLTZSCHEN Gleichung zur Berechnung der Reaktionsentropie reversibler galvanischer Ketten untersucht. BARIEAU vertritt die Ansicht, daß bei Ketten, in welchen ein Phasengleichgewicht mit einem Bodenkörper besteht, die „complete cell reaction“ aufgefunden wer-

den muß, und daß die Temperaturabhängigkeit der EMK in jedem Falle die Reaktionsentropie eben dieser Zellreaktion ergibt.

So gibt BARIEAU für die Kette



die folgenden möglichen Zellreaktionen an:



¹ R. E. BARIEAU, J. Amer. Chem. Soc. **72**, 4023 [1950].

² C. M. JAMES, J. Chem. Phys. **19**, 1059 [1951].