

Über spektroskopische Temperaturmessungen an kondensierten Funkenentladungen

VON JAN VAN CALKER UND HERBERT BRAUNISCH

Physikalisches Institut der Universität Münster

(Z. Naturforschg. 11 a, 612–613 [1956]; eingegangen am 13. Juni 1956)

Zur Temperaturmessung in stromstarken elektrischen Entladungen benutzt man bekanntlich mangels anderer Möglichkeiten die von der Entladung emittierte optische Strahlung. Aus dem Intensitätsverhältnis zweier Spektrallinien des gleichen Atoms oder Ions läßt sich unter der Voraussetzung thermischen Gleichgewichts, der Absorptionfreiheit und der räumlichen Homogenität die Temperatur im Plasma nach der Beziehung

$$I_1/I_2 = A_1 g_1 \nu_1 / A_2 g_2 \nu_2 \cdot \exp[(E_2 - E_1)/kT]$$

bestimmen. Hierin bedeuten I_1 und I_2 die Intensitäten der Spektrallinien, A_1 und A_2 die Übergangswahrscheinlichkeiten, g_1 und g_2 die statistischen Gewichte jeweils der oberen Terme, ν_1 und ν_2 die Frequenzen der verwendeten Linien, E_1 und E_2 ihre Anregungsenergien, k die BOLTZMANN-Konstante und T die Temperatur. Nun fällt in jeder Gasentladung die Temperatur von ihrem Maximalwert im Entladungskanal nach außen bis auf Zimmertemperatur ab, so daß in den Spektrographen immer die Strahlung aus Volumenelementen sehr verschiedener Temperatur gelangt und die Voraussetzung der Homogenität nicht erfüllt ist. Die Besetzungszahl jedes Energieniveaus wächst nicht unbegrenzt mit der Temperatur, sondern erreicht nach LARENZ und BARTELS¹ bei einer bestimmten Temperatur ein Maximum, um mit wachsender Temperatur wieder abzufallen. Ist die Temperatur im Entladungskanal hinreichend hoch, so wird stets die Strahlung aus den Volumenelementen überwiegen, deren Temperatur in der Umgebung des Besetzungszahlenmaximums liegt. Zwei Spektrallinien werden also die Temperaturen nur bis zu einer gewissen Grenztemperatur sinnvoll zu bestimmen gestatten (HULDT²). Die im Entladungskanal herrschende hohe Temperatur wird am besten durch Linien hochionisierter Atome wiedergegeben werden, und es ist zu erwarten, daß Spektrallinien von Atomen niedrigerer Ionisationsstufe auch niedrigere Temperaturen indizieren.

Zur experimentellen Prüfung dieser Zusammenhänge bietet sich das Si-IV als das am höchsten ionisierte Atom, von dem einige Oszillatorenstärken bekannt sind, an. Diese wurden von RUDKJØBING³ quantenmechanisch nach der Methode des „self-consistent field“ berechnet. Neben den Si-IV-Linien 4116,15 Å, 4088,88 Å, 3165,78 Å und 3149,67 Å benutzten wir die Mg-II-Linien 2802,70 Å, 2798,06 Å, 2795,53 Å und 2790,79 Å, deren Oszillatorenstärken von BIERMANN und LÜBECK⁴ nach dem gleichen Verfahren berechnet wurden, und die Mg-I-Linien 3838,26 Å, 3832,31 Å, 3829,35 Å, 3336,68 Å, 3332,15 Å,

3329,93 Å, deren $A \cdot g$ -Werte von KERSTEN und ORNSTEIN⁵ bestimmt wurden.

Die Untersuchung erstreckte sich auf folgende Entladungen:

1. Kondensierter Niederspannungsfunke nach PFEILSTICKER⁶ (Ladespannung 220 V, $C = 1760 \mu\text{F}$, $L = 3,75 \cdot 10^{-2} \text{ mH}$), gezündet über einen TESLA-Transformator, dessen Sekundärwicklung im Entladekreis liegt.

2. Kondensierter Niederspannungsfunke (Ladespannung 220 V, mit den Kapazitäten $C = 440 \mu\text{F}$, $880 \mu\text{F}$, $1760 \mu\text{F}$ und $2640 \mu\text{F}$), durch Einsprühen von Hochfrequenz gezündet, wobei die Induktivität und der Ohmsche Widerstand im Entladekreis möglichst klein gehalten wurden.

3. Funkenerzeuger nach FEUSSNER, bei dem neben der Induktivität auch die Kapazität variiert wurde, und zwar zwischen den Kapazitätswerten $C = 2100 \mu\text{F}$ bis $C = 6500 \mu\text{F}$ und den Induktivitätswerten $L = 0,001 \text{ mH}$ bis $L = 0,8 \text{ mH}$.

Als Elektrodenmaterial wurde Si-haltiges Al, das Mg in sehr geringer Konzentration enthielt, verwendet. Die Abhängigkeit der Plattenempfindlichkeit von der Wellenlänge wurde mittels der von CROSSWHITE⁷ vermessenen Fe-Linienintensitäten eliminiert.

Alle unsere Untersuchungen ergaben, daß die aus Linienintensitäten ermittelte Temperatur in der erwarteten Weise von der Anregungsenergie der benutzten Spektrallinien abhängt. Im einzelnen beobachteten wir an den drei Entladungsarten:

1. PFEILSTICKER-Funken.

In Übereinstimmung mit STETTER⁸ erhielten wir keine nennenswerte Temperaturabhängigkeit vom Druck im Entladungsgefäß und Temperaturen von 6000°K , wenn wir Mg-I-Linien zur Temperaturmessung heranziehen; für die Mg-II-Linien ergeben sich jedoch Temperaturen von etwa $13\,000^\circ \text{K}$. Die Intensität der oben aufgeführten Si-IV-Linien reichte für Temperaturmessungen nicht aus.

2. Kondensierte Niederspannungsfunken mit sehr kleinem L .

Bei Vergrößerung der Kapazität von 440 auf $2640 \mu\text{F}$ steigt die durch die Mg-I-Linie indizierte Temperatur von 6000 auf 8500°K , die durch die Mg-II-Linien indizierte von $11\,000$ auf $15\,000^\circ \text{K}$ und die durch die Si-IV-Linien bestimmte von etwa $27\,000^\circ \text{K}$ auf etwa $33\,000^\circ \text{K}$.

3. Funkenerzeuger nach FEUSSNER.

Variiert man die Kapazität und die Induktivität des Entladekreises, so ergeben sich, wie zu erwarten, Änderungen der gemessenen Temperaturen. Die für die Mg-I-

¹ R. W. LARENZ u. A. H. BARTELS, Naturwiss. 37, 164 [1950].

² L. HULDT, Spectrochim. Acta 7, 264 [1956].

³ M. RUDKJØBING, Publ. Københ. Observ. 1947, Nr. 145.

⁴ L. BIERMANN u. K. LÜBECK, Z. Astrophys. 25, 325 [1948].

⁵ J. A. H. KERSTEN u. L. S. ORNSTEIN, Physica 8, 1124 [1941].

⁶ K. PFEILSTICKER, Spectrochim. Acta 1, 424 [1940].

⁷ H. M. CROSSWHITE, Spectrochim. Acta 4, 122 [1950].

⁸ A. STETTER, Spectrochim. Acta 5, 350 [1953].



Linien gemessenen Werte liegen im Durchschnitt bei etwa 6000° K, die für die Mg-II-Linien gemessenen bei etwa 12 500° K und die für die Si-IV-Linien gemessenen bei etwa 33 000° K.

Unsere Messungen bestätigen die Überlegungen von HULDT² und zeigen, wie sehr in kondensierten Funkenentladungen die von den Spektrallinien indizierte Tem-

peratur von der Anregungsenergie der benutzten Spektrallinie abhängt.

Einzelheiten sollen später ausführlich mitgeteilt werden.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Bewilligung eines Forschungsstipendiums und die Bereitstellung apparativer Mittel.

Über eine tiefblaue Verbindung des Goldes

Von HERMANN LUX und TITUS NIEDERMAIER

Anorganisch-chemisches Laboratorium der Technischen Hochschule München und Institut für anorganische Chemie der Universität München

(Z. Naturforschg. 11 a, 613 [1956]; eingegangen am 9. Juni 1956)

Wie wir bereits zeigen konnten¹, geht Gold beim Schmelzen mit KOH in Sauerstoffatmosphäre bei 300 bis 500° C völlig farblos in Lösung, falls die Gasphase mehr als etwa 3% Wasserdampf enthält. Bei Ausschluß von Feuchtigkeit erhält man dagegen Schmelzen von grasgrüner Farbe.

Da Goldverbindungen dieser Farbe bisher nicht bekannt sind, haben wir die Erscheinung durch Aufnahme der Extinktionskurven näher untersucht. Es hat sich dabei herausgestellt, daß die Schmelzen in trockener Sauerstoffatmosphäre zwei Komponenten enthalten. Neben einer gelblich-braunen, wahrscheinlich als Oxoaurat(III) anzusprechenden Verbindung liegt noch eine zweite vor, deren Farbkurve einem tiefen Blau entspricht. Das Verhältnis der beiden Komponenten ist etwas abhängig von der Menge des gelösten Goldes, so daß die Schmelzen auch in reiner Sauerstoffatmosphäre ein um so tieferes Grün zeigen, je mehr Gold gelöst ist.

Setzt man bei konstantem Goldgehalt den Sauerstoffpartialdruck über der Schmelze schrittweise herab, so geht die Farbe schließlich in ein tiefes Tintenblau über. Da die den verschiedenen Sauerstoffpartialdrücken ent-

sprechenden Farbkurven von beiden Seiten her reversibel einstellbar sind und bei ungefähr 430 m μ einen isosbestischen Punkt haben, kann es sich nicht um kolloide Lösungen handeln. Die auffallend tiefe Farbe weist vielmehr darauf hin, daß ein mehrkerniges Komplex-Anion vorliegt, das zwei verschiedene Oxydationsstufen des Goldes – wahrscheinlich +1 und +3 – nebeneinander enthält.

Daß diese Annahme richtig ist, geht weiterhin aus folgendem hervor. Bei kleinen Sauerstoffpartialdrücken – unterhalb etwa 0,7% O₂ – zeigen die Extinktionskurven, daß noch eine dritte Komponente hinzukommt. Die Farbtiefe erreicht im Dreikomponentensystem bei 410° C ein Maximum bei etwa 0,03% O₂. Spült man nun viele Stunden lang mit reinem Stickstoff, so geht die tiefblaue Farbe allmählich zurück, ohne daß sich metallisches Gold ausscheidet. Die Farbkurven zeigen auch in diesem Fall wieder ein Zweikomponentensystem, dessen andere Komponente wiederum eine gelbliche Farbe, aber von geringerer Intensität aufweist. Wir schreiben diese Farbkurve dem einwertigen Gold zu. Unsere Versuche zeigen somit auch quantitativ, daß die tiefblaue Farbe ihr Maximum dort erreicht, wo beide Oxydationsstufen in etwa gleicher Konzentration vorliegen, wie es für den Fall eines gemischten Komplexes erwartet werden muß. Analoge tiefblaue Komplexe entstehen auch in wässriger Lösung.

¹ H. LUX u. T. NIEDERMAIER, Z. anorg. allg. Chem. **282**, 196 [1955] (HIEBER-Festband).

Zur magnetischen Suszeptibilität der Alkalimetalle

Von J. APPEL

OSRAM Studiengesellschaft, Augsburg

(Z. Naturforschg. 11 a, 613–615 [1956]; eingegangen am 9. Juni 1956)

Die magnetische Suszeptibilität χ_{ges} der einwertigen Metalle setzt sich aus drei Anteilen zusammen:

$$\chi_{\text{ges}} = \chi_i + \chi_s + \chi_d;$$

χ_s = paramagnetischer Spinanteil,

χ_i = diamagnetischer Ionenanteil,

χ_d = LANDAU-PEIERLS-Anteil der Valenz-Elektronen.

Für χ_i gelten die von SLATER¹ mittels einer halbempirischen Methode berechneten Ionenssuszeptibilitäts-Werte

als die zuverlässigsten. χ_s konnte von SCHUMACHER und SLICHTER² nach einer kürzlich erschienenen Arbeit für Li und Na über eine magnetische Resonanzmethode ermittelt werden. Die Meßergebnisse sind bis auf 10% in Übereinstimmung mit den berechneten Werten von PINES³, der den Einfluß von COULOMB- und Austausch-Wechselwirkung auf den Spinparamagnetismus der Leitungselektronen über die Energie-Gleichung (6) berücksichtigt hat. Eine Zusammenstellung der Ergebnisse läßt wegen der großen Fehlergrenzen für die gemessenen Suszeptibilitäten keine quantitative Bestimmung von χ_d zu. Qualitativ scheint jedoch bei allen Alkali-

¹ J. G. SLATER, Phil. Rev. **36**, 57 [1930] und W. R. MYERS, Rev. Mod. Phys. **24**, 15 [1952].

² R. T. SCHUMACHER u. C. P. SLICHTER, Phys. Rev. **101**, 58 [1956].

³ D. PINES, Phys. Rev. **95**, 1090 [1954], **92**, 626 [1953].