

als auch mit unterhalb von \bar{T}_{\min} gelegenen Isothermen. Schnittpunkte treten auf, solange sich reelle Drucke ergeben. Dies trifft zu, wenn für zwei Isothermen mit $\bar{T}_1 > \bar{T}_2$ die Ungleichheit

$$T_1^{5,4}/\Delta T_1^2 > T_2^{5,4}/\Delta T_2^2$$

besteht. Die physikalischen Voraussetzungen dafür sind in den Druckbereichen erfüllt, in denen der Massentransport durch Diffusion den Transport durch Konvektion überwiegt. Unter den gewöhnlichen Versuchsbedingungen ist dies bei Drucken

der Fall, die für die höhere Isotherme in der Größenordnung von $p \approx p_{\max}/2$ liegen.

Das unterhalb der Schnittpunkte auftretende Paradoxon, daß sich ein schlechterer Trennfaktor bei erhöhter Energiezufuhr einstellt, ist für den Trennrohrbetrieb ohne Belang; denn man arbeitet praktisch stets in der Nähe von p_{\max} in einem Druckgebiet, in dem der schädliche Effekt fehlt.

Der eine von uns, P. FRANZOSINI, dankt für ein Stipendium des Collegio Ghislieri in Pavia, durch das ihm 1955 der Aufenthalt in Zürich ermöglicht wurde.

Messungen des Kerr-Effekts im Impulsbetrieb an einigen Ketonen

Von G. KLAGES und R. KÜSTER

Aus dem I. Physikalischen Institut der Universität Mainz

(Z. Naturforschg. 12 a, 629—632 [1957]; eingegangen am 5. Juli 1957)

An Flüssigkeiten mit schlechten Isolationseigenschaften kann die KERR-Konstante nur im Impulsbetrieb gemessen werden, wozu eine Anordnung kurz beschrieben ist. Die Meßergebnisse an einigen Ketonen werden unter Zugrundelegung eines Modells diskutiert, bei dem das Molekül als Ellipsoid aus isotrop polarisierbarer Substanz betrachtet wird. Aceton und Cyclohexanon entsprechen hinsichtlich ihrer optischen Anisotropie gut den Folgerungen dieses Modells, während sich für Diäthylketon im flüssigen Zustand eine gegenüber dem Gas vergrößerte Anisotropie ergibt, was mit Gestaltänderungen des flexiblen Moleküls in Verbindung gebracht werden könnte.

In reinen Dipolfüssigkeiten wurden ursprünglich die Messungen des elektro-optischen KERR-Effekts unter Zugrundelegung des LORENTZ-Feldes ausgewertet, wobei sich für das Molekül im Vergleich zu den Messungen an Gasen viel zu kleine optische Anisotropien ergeben. Der ONSAGERSche Feldansatz liefert zwar schon vergleichbare Resultate¹, Übereinstimmung ist aber nur mit detaillierten Modellvorstellungen zu erreichen. Am einfachsten ist dazu das Molekül als homogenes, isotrop polarisierbares Materiestück von ellipsoidförmiger Gestalt anzusehen, so daß nur ein einziger zusätzlicher Parameter ϵ_M — die DK der „Molekülmaterie“ — eingeführt werden muß^{2, 3}.

Bei dem Versuch, die Brauchbarkeit dieses Modells abzugrenzen, zeigte sich, daß für aliphatische Moleküle der reinen Kohlenwasserstoffe im Mittel $\epsilon_M = 4,5$ die Meßwerte deuten kann, d. h., daß man bei Flüssigkeit und Gas dieselbe molekulare Anisotropie erhält. Dehnt man die Untersuchungen auf die entsprechenden Ketone aus, so bildet deren relativ hohe Leitfähigkeit eine erhebliche Schwierigkeit,

die KERR-Konstante der reinen Flüssigkeit mit genügender Genauigkeit zu bestimmen, da die Substanz sich in starken elektrischen Feldern sofort erhitzt. Es ist daher notwendig, zum Impulsbetrieb⁴ überzugehen, wobei die Wärmeentwicklung im Verhältnis von Länge zu Intervall der Hochspannungsimpulse herabgesetzt wird.

1. Meßanordnung

Der Impulsgenerator arbeitet nach dem Kabelentladungsprinzip: Das Laufzeitkabel (Hackethal HH 2000) wird über Widerstand und Drossel aufgeladen und entlädt sich, wenn ein davorgeschaltetes Wasserstoff-Thyratron (PL 435) gezündet wird, über einen Belastungswiderstand R, der an den Wellenwiderstand des Kabels von 2 k Ω angepaßt ist. Dadurch entsteht an R und den Platten der ihm parallel liegenden KERR-Zelle ein Hochspannungsimpuls der halben Aufladungsspannung. Seine Länge ist gleich der doppelten Laufzeit des Kabels und betrug 5 μ sec, die Impulshöhe 4 kV. Die Folgefrequenz kann an einem Sperrschwinger geregelt werden, der über eine Kondensatorentladungs-

¹ L. ONSAGER, J. Amer. Chem. Soc. **58**, 1486 [1936]. — G. KLAGES, Z. Naturforschg. **7 a**, 669 [1952].

² G. KLAGES, Z. Naturforschg. **9 a**, 602 [1954].

³ A. STEPPUN, Z. Naturforschg. **11 a**, 912 [1956].

⁴ M. J. PAUTHENIER, J. Phys. Radium **2**, 183, 384 [1921]; **5**, 312 [1924]; **6**, 1 [1925]. — W. KAYE u. R. DEVANEY, J. Appl. Phys. **18**, 912 [1947]. — D. W. GOODWIN, Proc. Phys. Soc., Lond. (B) **69**, 61 [1956].



stufe mit niedrigerer Spannung das Thyatron PL 435 zündet.

Die KERR-Zelle befindet sich unter 45° zwischen gekreuzten Nicols (Abb. 1). Das während des Impulses durchtretende Licht (546 m μ von einer HBO 200) fällt auf einen Photomultiplier, dessen Ausgangsimpulse auf dem Schirm eines Oszillographen beobachtet werden. Dabei ist die Zeitkonstante im Eingangskreis des Oszillographen so hoch gewählt, daß jeder ankommende Impuls integriert wird. Die Höhe der angezeigten Impulse ist deshalb der gesamten durchfallenden Lichtenergie proportional.

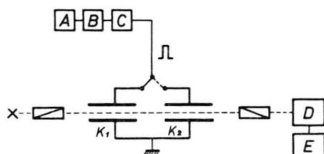


Abb. 1. Blockschaltbild der Meßanordnung. A Sperrschwinger, B Zündstufe mit Edelgasthyatron PL 21, C Hochspannungsstufe mit PL 435, D Sekundärelektronenvervielfacher 1 P 21, E Kathodenstrahloszillograph, K₁ Meßzelle, K₂ Vergleichszelle.

Die Messung selbst wird so durchgeführt, daß an Meß- und Vergleichszelle, die hintereinander im Strahlengang liegen, nacheinander die Hochspannungsimpulse gelegt werden. Die Impulsspannung wird bei der Substanz mit der größeren KERR-Konstanten herabgesetzt, bis gleichhohe Impulse auf dem Bildschirm erscheinen. Die beiden KERR-Konstanten verhalten sich dann umgekehrt wie die Quadrate der Spannungen. Der Geometriefaktor der beiden Zellen kann ermittelt werden, wenn sich dieselbe Flüssigkeit darin befindet. Ebenso muß der geringe Einfluß, den Leitwert und Kapazität der KERR-Zelle auf die Impulsform ausüben, berücksichtigt werden, was sowohl rechnerisch als auch experimentell geschehen ist. Zu letzterem werden der Zelle entsprechende Widerstände und Kondensatoren parallelgeschaltet, während sie mit Schwefelkohlenstoff gefüllt ist, und man gleicht den Abfall der angezeigten Impulse durch Erhöhung der Primärspannung aus, womit die Korrektur bestimmt ist.

Die Reproduzierbarkeit der Messungen kann überprüft werden, indem man die Verhältnisse der KERR-Konstanten jedes Paares von drei Substanzen bestimmt. Dabei ergab sich für einen Meßwert als mittlerer Fehler 3%, so daß die Meßgenauigkeit mit 5% nicht zu gut angenommen ist. Die vorläufigen Messungen an einigen Ketonen wurden bei 19 °C und, wie üblich, gegen Schwefelkohlenstoff ausgeführt. Der Isolationswiderstand der KERR-Zelle lag bei diesen Flüssigkeiten zwischen 8 und 54 k Ω .

2. Diskussion der Meßergebnisse

Bevor die Verwendbarkeit des besprochenen Modells für diese Substanzen an Hand der Meßergeb-

nisse (Tab. 1) diskutiert wird, soll an den bisher benutzten Beziehungen für Dipolmoleküle noch eine kleine Korrektur angebracht werden.

	B · 10 ⁷	K · 10 ¹²
Aceton	20,0	80,6
Diäthylketon	9,7	38,0
Cyclohexanon	14,0	59,9
Acetophenon	71,2	253

Tab. 1. Gemessene KERR-Konstanten der reinen Flüssigkeit bei 19 °C und 546 m μ Wellenlänge.

Im Bestreben, möglichst alle nicht meßbaren Größen zu eliminieren, wird dort das Molekylvolumen als

$$V = \frac{4\pi}{3} \alpha' \frac{\epsilon_M + 2}{\epsilon_M - 1}$$

angesetzt, wobei für α' die mittlere Polarisierbarkeit der Molekel eingesetzt ist. Das ist streng nur für Kugelmoleküle richtig, während mit steigender optischer Anisotropie damit V – allerdings meist nur um wenige Prozent – zu groß wird. Eine Korrektur wird besonders dann wichtig, wenn die statische DK der Substanz ϵ groß ist, was bei reinen Dipolflüssigkeiten häufig zutrifft. Die mittlere Polarisierbarkeit α eines Ellipsoids ist nämlich

$$\alpha = \frac{1}{3} \sum_i \alpha_i = \frac{V}{4\pi} \frac{\epsilon_M - 1}{3} \sum_i \frac{1}{1 + (\epsilon_M - 1) A_i},$$

wobei A_i seine Entelektrisierungsfaktoren sind. Zwischen α und α' ergibt sich beim Ersetzen der A_i durch α_i unabhängig von ϵ_M der Zusammenhang

$$\frac{\alpha}{\alpha'} = \frac{1}{3} + \frac{1}{9} \left[\alpha_1 \left(\frac{1}{\alpha_2} + \frac{1}{\alpha_3} \right) + \alpha_2 \left(\frac{1}{\alpha_3} + \frac{1}{\alpha_1} \right) + \alpha_3 \left(\frac{1}{\alpha_1} + \frac{1}{\alpha_2} \right) \right] \geq 1.$$

Zur Korrektur muß also die gemessene mittlere Polarisierbarkeit α durch diesen Faktor dividiert werden, ehe sie in die Formeln eingesetzt wird.

Aus Gasmessungen ist für *Aceton* das Polarisierbarkeitsellipsoid bekannt⁵, so daß der direkte Vergleich * zwischen den KERR-Konstanten von Flüssigkeit und Gas durchgeführt werden kann, der für ϵ_M den Wert $4,84 \pm 0,1$ liefert. Er ist durchaus im Einklang mit den Ergebnissen bei den reinen aliphatischen Kohlenwasserstoffen, deren ϵ_M sich durch die

⁵ H. A. STUART, Die Struktur des freien Moleküls, Springer Verlag 1952, S. 441.

* Wegen der verwendeten Beziehungen sei auf die Arbeit von STEPPUN³ verwiesen.

Korrektur gegenüber den früher² angegebenen Werten nur unwesentlich auf im Mittel etwa 4,6 erhöht.

Das so aus der reinen Flüssigkeit ermittelte ϵ_M soll an Lösungen von Aceton in unpolaren Lösungsmitteln weiter geprüft werden, wozu auf einige ältere Messungen zurückgegriffen sei. Für die Lösungsmittel ist ϵ_M bereits bekannt, so daß ihr Anteil an der KERR-Konstanten berechnet und vom Meßwert in Abzug gebracht werden kann. Aus dem Rest läßt sich ohne weiteres, da man die Hauptpolarisierbarkeiten für die Glieder Y_i und Z_i der zitierten Arbeit³ kennt, die sogenannte molare KERR-Konstante MK von Aceton berechnen

$$MK = \frac{\pi}{27} N_L (\Theta_1 + \Theta_2),$$

die als spezifische Molekülgröße wenigstens für starre Molekeln unabhängig von der Umgebung, d. h. von Lösungsmitteln und Aggregatzustand sein sollte. In Tab. 2 sind diese Werte aufgeführt, sie haben keinen Gang mit der Konzentration, mit der sie bekanntlich absinken, wenn man das LORENTZ-Feld zur Auswertung benutzt. Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel muß übergangen werden, da sein KERR-Effekt in der Flüssigkeit nicht mit der elektrostatischen Theorie zu erfassen ist. Wie man aus Tab. 2 ersieht, bringen die neu berechneten MK – besonders für die Benzollösung – eine wesentlich bessere Annäherung an den Gaswert. Es ist interessant, daß die früheren zu kleinen Werte der MK hiernach vor allem dadurch bedingt sind, daß der Anteil des Lösungsmittels an der KERR-Konstanten mit dem LORENTZ-Feld zu groß angesetzt wird.

Lösungsmittel	Höchste Konzentration [Molenbruch]	MK · 10 ¹² mit	
		Neuer Beziehung	LORENTZ-Feld
Hexan ⁶	0,049	17,5 ± 0,3	13
Heptan ⁷	0,194	15,5 ± 0,2	11
Benzol ⁸	0,101	18,4 ± 0,5	8,5
Gaswert	—	17,0	17,0

Tab. 2. Molare KERR-Konstante MK von Aceton aus verdünnten Lösungen. Die mit dem LORENTZ-Feld bestimmten MK sind auf unendliche Verdünnung extrapoliert.

Auch beim *Diäthylketon* sind die Hauptpolarisierbarkeiten von STUART und VOLKMANN^{5,9} bestimmt. Die gemessene KERR-Konstante der Flüssigkeit ist

⁹ H. A. STUART u. H. VOLKMANN, Ann. Phys., Lpz. **18**, 121 [1933].

** Vielleicht deutet sich beim Methyläthylketon, das STEPFURN³ untersucht hat, schon ein solcher Effekt an, da es mit der besprochenen Korrektur ein ϵ_M von 5,1 verlangt.

aber viel größer, als man mit $\epsilon_M = 4,8_4$, das wir von Aceton übernehmen, aus dem Gaswert berechnet. Für K findet man damit $26 \cdot 10^{-12}$ gegen den Meßwert $38 \cdot 10^{-12}$. Um diese Differenz zum Verschwinden zu bringen, müßte ϵ_M schon wesentlich größer angenommen werden, wozu aber nach den Erfahrungen bei Aceton und den Paraffinen keinerlei Veranlassung besteht. Diäthylketon nimmt allerdings insofern eine Sonderstellung ein, als sein Dipolmoment gerade so orientiert ist, daß das Dipolglied der KERR-Konstanten relativ klein wird. Dadurch hängt der Erwartungswert der KERR-Konstanten für die Flüssigkeit besonders empfindlich von der des Gases und ihrer Aufteilung in Anisotropie- und Dipolglied, bzw. den zugrunde gelegten Hauptpolarisierbarkeiten ab. Da das Molekül nicht starr ist, besteht zudem die Möglichkeit, daß es in der Flüssigkeit seine mittlere Gestalt und damit seine Hauptpolarisierbarkeit verändert, was in diesem Fall die KERR-Konstante stark beeinflussen müßte. Nachdem die Beobachtungen im Gaszustand für eine Bevorzugung der gestreckten Form sprechen⁹, müßten dann im flüssigen die äußeren CH₃-Gruppen im Mittel mehr aus dieser Lage herausgedreht sein, so daß das Molekül in der Dipolrichtung eine größere Ausdehnung und Polarisierbarkeit bekommt **.

Cyclohexanon ist bisher nicht im Gaszustand untersucht. Wir wollen es als abgeplattetes Rotationsellipsoid mit dem Dipol senkrecht zur Figurenachse annähern, da wir dann in der Lage sind, aus der KERR-Konstanten der Flüssigkeit die molekulare Anisotropie $\delta = \sqrt{2}(\alpha_1 - \alpha_2)/3\alpha$ zu berechnen. Das Moment ist dazu mit 2,78 D in Benzollösung neu bestimmt. δ ergibt sich mit $\epsilon_M = 4,8_4$ zu $0,093 \pm 0,007$ und würde sich bis etwa 0,12 erhöhen, wenn das elektrische Moment etwas aus dieser Stellung herausgedreht ist. Für Cyclohexan sind δ -Werte von 0,09 und 0,10 angegeben¹⁰, so daß danach beide Molekeln in der Gestalt sich sehr ähneln, was auch ihre Kalottenmodelle nahelegen. Das Keton ist von LEFEVRE¹¹ in verdünnter Lösung von Tetrachlorkohlenstoff untersucht, der daraus $\delta = 0,107$ ableitet, womit unsere Messungen und Ergebnisse an der reinen Flüssigkeit etwa im Einklang sind.

Acetophenon hat von den untersuchten Ketonen die größte KERR-Konstante und ist als einziges Mo-

¹⁰ H. A. STUART Die Struktur des freien Moleküls, Springer-Verlag 1952, S. 440 u. 442.

¹¹ C. G. LEFEVRE u. R. J. W. LEFEVRE, Rev. Pure. Appl. Chem. **5**, 261 [1955].

lekül aromatisch. Für Benzol war früher $\epsilon_M = 6$ ermittelt worden, aber weder dieser Wert und noch viel weniger der von Aceton lassen eine Deutung dieser hohen KERR-Konstanten zu. Man müßte dazu ϵ_M größer ansetzen: Für ein abgeplattetes Rotationsellipsoid mit dem elektrischen Moment senkrecht zur Rotationsachse würde dabei ein Wert von 6,6 auf eine optische Anisotropie von $\delta = 0,28$ führen, wie sie für Toluol, *m*- und *p*-Xylol gefunden worden ist¹⁰ und deshalb wohl auch hier ungefähr erwartet werden kann. Eine ausführlichere Diskussion ist leider nicht möglich, da keine Messungen am Gas vorliegen.

Beim unpolaren *p*-Xylol ergibt sich aus Gas- und Flüssigkeitsmessung $\epsilon_M = 7,5$. Dieser gegenüber Benzol erhöhte Wert wurde seinerzeit als Zeichen angesehen, daß das bisher benutzte Modell mit reiner Formanisotropie der Molekel den KERR-Effekt für aromatische Moleküle mit Substituenten nicht mehr richtig wiederzugeben vermag. Für Acetophenon läßt sich das wegen der geringen Erhöhung von ϵ_M nicht mit dieser Sicherheit aussagen.

Nachdem durch diese Impulsmessungen die Ketone mit größerer Leitfähigkeit zugänglich sind,

zeigt die Diskussion, daß sich außer den Paraffinen und den bisher im Dauerbetrieb gemessenen Ketonen auch Aceton und Cyclohexanon gut durch das einfache Modell darstellen lassen. Bei flexiblen Molekülen wie Diäthylketon könnten die molaren KERR-Konstanten in Gas und Flüssigkeit wirklich verschieden sein, verursacht durch Änderung der mittleren Form. Für diese Fragestellung gewinnen aber zunächst die Untersuchungen an Substanzen mit starren Molekülen erhöhte Bedeutung, da durch sie ermittelt werden muß, wieweit sich die Modellvorstellungen bewähren, auf denen die Auswertung der Messungen basiert. Das gilt auch für aromatische Verbindungen, bei denen eine Eigenanisotropie der „Molekülmaterie“ nicht von vornherein auszuschließen ist.

Die experimentellen Untersuchungen wurden durch Mittel der Deutschen Forschungsgemeinschaft unterstützt, wofür wir auch an dieser Stelle herzlich danken. Ebenso haben wir Herrn Prof. Dr. H. KLUMB für die Zurverfügungstellung von Institutsmitteln Dank zu sagen.

⁶ G. OTTERBEIN, Phys. Z. **35**, 249 [1934].

⁷ G. BRIEGLEB, Z. Phys. Chem. (B) **14**, 97 [1931].

⁸ G. BRIEGLEB, Z. Phys. Chem. (B) **16**, 249 [1932].

Ambipolare Effusion aus der positiven Säule

Von M. PAHL

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

(Z. Naturforschg. **12 a**, 632–642 [1957]; eingegangen am 23. März 1957)

Durch eine ideale Kreislochblende in der nichtleitenden Wand eines Entladungsgefäßes effundieren die Ladungsträger aus der stationären positiven Säule ambipolar zusammen mit dem neutralen Gas in ein anschließendes Hochvakuum. Im Hinblick auf die massenspektrometrische Analyse der Ladungsträger wird versucht, theoretisch die Frage zu klären, inwieweit die Messung der Effusionsströme verschiedener Ionenarten eine Aussage über die relativen Trägerkonzentrationen im Plasma erlaubt. Ausgehend von der SCHOTTKYSCHEN Theorie der positiven Säule und ihrer Erweiterung von SPENKE um die „quadratische“ Ionisierung werden zunächst Gleichungen für den Betrag des Effusionsstromes abgeleitet, die experimentell geprüft werden können. Sodann wird die Diffusionstheorie erweitert durch Einbezug der quadratischen Volumen-Rekombination und endlicher Trägerdichten vor der Wand.

Die theoretisch möglichen Trägerdichteverteilungen ergeben sich aus den Lösungen der Differentialgleichung (13)

$$D[n''(r) + 1/r \cdot n'(r)] + \eta n(r) + (\kappa - \alpha) n^2(r) = 0$$

mit den Anfangsbedingungen $n(0) = n_0$ und $n'(0) = 0$ sowie verschiedenen — als experimentell bestimmbar angesehenen — Randwerten $n(R)/n_0$. Für die Wand (Effusions-) Stromdichten werden, ausgehend von der gewonnenen Dichteverteilungsfunktion, auf zwei Wegen äquivalente Gleichungen [(27) und (30)] abgeleitet. Zuletzt werden noch einige Effekte an der nichtidealen Lochblende diskutiert, die Abweichungen von der Theorie hervorrufen können.

Die Extraktion von Ionen aus einem Plasma ist wegen ihrer Bedeutung für die Konstruktion von Ionenquellen bereits mehrfach näher untersucht wor-

den¹. Wir haben selbst vor einiger Zeit die Eignung der Hohlkathode als Ionenquelle für massenspektrometrische Zwecke festgestellt² und dabei gefunden,

¹ Siehe D. KAMKE, Handbuch der Physik **33**, 47 [1956]. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg.

² M. PAHL u. W. KLEINMANN, Ann. Phys., Lpz. **13**, 165 [1953].