

tischen Halbwertsbreite zerlegen. In Abb. 2 sind die gefundenen Relaxationsfrequenzen über x_B aufgetragen. Zur Konstruktion des Kegelschnitts wurden 5 Meßpunkte benutzt, die Abweichung des sechsten Punktes ist erträglich. Aus dem Kegelschnitt und den Schwingungswärmen $C_{\text{vib}}^A = 0,082 \text{ R}$, $C_{\text{vib}}^B = 0,015 \text{ R}$ der reinen Gase lassen sich die inneren Molwärmen $\delta_1 C$ und $\delta_2 C$ der beiden Relaxationsprozesse berechnen (Tab. 1). Eine bessere Übereinstimmung mit den experimentellen Werten ist beim heutigen Stand der Meßtechnik nicht zu erwarten, da bei der Auflösung verbreiteter Absorptionsmaxima in Einzelprozesse etwaige Meßfehler besonders stark in deren Relaxationsbeträge und damit in die δC -Werte eingehen. Eine Analyse der Abb. 2 ergibt die Geschwindigkeitskonstanten in Tab. 2. CO ist

also zur Abregung des O_2 15-mal wirksamer als dieses selbst; in 13 von 15 Abregungsprozessen wird gleichzeitig das CO-Molekül angeregt.

An beiden Systemen konnte also nachgewiesen werden, daß die direkte Übertragung von Schwingungsenergie bei heteromolekularem Stoß berücksichtigt werden muß. Nur so lassen sich die vom linearen Verlauf abweichenden $1/\tau - x_B$ -Diagramme interpretieren. Man erhält dann auch Auskunft über die Zahl der in heteromolekularen Stößen bewirkten An- und Abregungsprozesse, die simultan stattfinden.

Herrn Prof. H. O. KNESER danken wir für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, der Deutschen Forschungsgemeinschaft für die Bereitstellung von Sachmitteln.

Experimentelle Bestimmung des Transportquerschnittes Q_{eH} und der elektrischen Leitfähigkeit von Wasserstoff mit Hilfe eines wandstabilisierten Lichtbogens

Von V. KÜHN und H. MOTSCHMANN

Forschungslaboratorium der Siemens-Schuckertwerke AG, Erlangen

(Z. Naturforsch. **19 a**, 658—659 [1964]; eingegangen am 18. April 1964)

Im Verlauf von Untersuchungen an einem wandstabilisierten Wasserstoffbogen wurde eine Bestimmung des Wirkungsquerschnittes des neutralen Wasserstoffatoms gegenüber Stoß thermischer Elektronen ($\approx 0,8 \text{ eV}$) vorgenommen.

Der Bogen brannte zwischen Wolframelektroden auf seiner ganzen Länge in nachgereinigtem Wasserstoff (Reinheitsgrad 99,9%); zur Wandstabilisierung diente eine von MAECKER¹ angegebene Anordnung (Stabilisierungskaskade). Mit Hilfe der photographisch-photometrisch gemessenen absoluten Intensität zweier Linien der BALMER-Serie (H_β und H_γ) wurde die Temperaturverteilung innerhalb des elektrisch leitfähigen Bereiches der Bogensäule für die Bogenstromstärken 5, 10 und 20 A bestimmt (Achsentemperaturen 9600, 10 000 und 11 000 °K). Aus den Temperaturverteilungen, der gemessenen elektrischen Feldstärke und dem Bogenstrom erhält man über die Stromtransportgleichung

$$I = 2 \pi E \int_0^R \sigma r dr \quad (1)$$

in bekannter Weise die für das hier vorliegende Temperaturintervall (5000—11 000 °K) in erster Näherung konstant zu setzenden Transportquerschnitte der Neutralteilchen.

Zur Berechnung der elektrischen Leitfähigkeit diente die Beziehung

$$\sigma = \frac{3}{8} \sqrt{\frac{\pi}{2}} \cdot \frac{e^2 n_e}{\sqrt{m_e k T}} \cdot \frac{1}{n_{H_2} Q_{eH_2} + n_H Q_{eH} + n_e Q_{eH^+}}, \quad (2)$$

¹ H. MAECKER, Z. Naturforsch. **11 a**, 457 [1956].

für den Ionenquerschnitt Q_{eH^+} wurde ein aus der SPITZERschen Gleichung² abgeleiteter Ausdruck

$$Q_{eH^+} = \frac{9 \pi^2}{128 \gamma_E} \cdot \frac{e^2}{(k T)^2} \cdot \ln \left(\sqrt[3]{\frac{9}{8 \pi}} \cdot \frac{k T}{e^2 n_e^{1/3}} \right), \quad \gamma_E = 0,5816 \quad (3)$$

benutzt, während der nur sehr schwach eingehende Querschnitt Q_{eH_2} zu $10 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ abgeschätzt worden ist. Die in Gl. (2) eingehenden Teilchendichten n_{H_2} , n_H und $n_e = n_{H^+}$ wurden unter Voraussetzung lokalen thermischen Gleichgewichts mit Hilfe des DALTONSchen Ge-

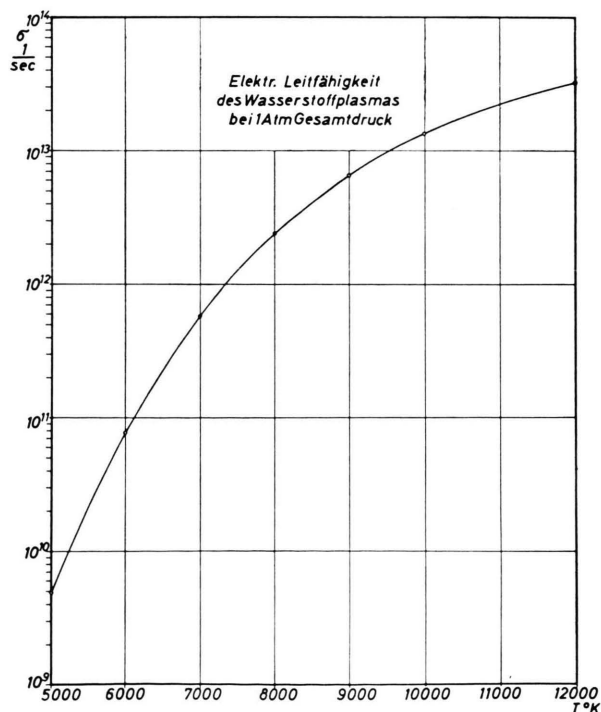


Abb. 1. Elektrische Leitfähigkeit von Wasserstoff.

² L. SPITZER u. R. HÄRM, Phys. Rev. **89**, 977 [1953].



setzes, der Quasineutralitätsbedingung und der Massenwirkungsgesetze berechnet. Als Ionisationsgleichung diente die SAHA-Gleichung. Die Auswertung ergab

$$Q_{eH} = (30 \pm 10) \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2,$$

in guter Übereinstimmung mit kürzlich veröffentlichten experimentellen^{3,4} und theoretischen^{5,6} Werten.

Mit $Q_{eH} = 30 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2$ führt die Aufintegration nach Gl. (1) für den 10- und 20 A-Bogen zu Überein-

stimmung mit der gemessenen Stromstärke. Im Falle des 5 A-Bogens traten Differenzen auf, die jedoch innerhalb der oben angegebenen Fehlergrenze liegen und auf Abweichungen vom thermischen Gleichgewicht zurückgeführt werden.

In Abb. 1 ist die mit den angegebenen Querschnitten Q_{eH^+} , Q_{eH} und Q_{eH_2} nach Gl. (2) berechnete elektrische Leitfähigkeit des Wasserstoffplasmas bei 1 atm Gesamtdruck als Funktion der Temperatur dargestellt.

³ V. N. KOLESNIKOV u. V. V. OBUKOV-DENISOV, Zh. Eksperim. Teor. Fiz. (USSR) **42**, 1001 [1962].

⁴ W. L. WIESE, VI^{ème} Conf. Int. sur les Phénomènes d'Ionisation dans les Gaz (Paris) **1**, 5 [1963].

⁵ H. S. W. MASSEY u. B. L. MOISEWITSCH, Proc. Roy. Soc., Lond. A **205**, 483 [1951].

⁶ L. MOWER, Phys. Rev. **89**, 947 [1953].

Das Bandenspektrum des PtH und PtD

Von H. NEUHAUS und R. SCULLMAN

Physikalisches Institut der Universität Stockholm

(Z. Naturforschg. **19 a**, 659—660 [1964]; eingegangen am 1. März 1964)

Der Gegenstand dieser Mitteilung ist eine vorläufige Analyse des zum ersten Mal beobachteten Spektrums des Platinhydrids, mit welcher gleichzeitig der letzte Abschnitt einer Untersuchungsserie über die Hydride und Deuteride der Elemente der Nickel-Gruppe erreicht worden ist.

In den früheren Arbeiten über die Hydride und Deuteride der genannten Gruppe des periodischen Systems sind die vorläufigen Daten der Spektren von NiH und NiD bzw. PdD (ANDERSÉN u. Mitarbeiter¹ bzw. LAGERQVIST u. Mitarbeiter^{2,3} veröffentlicht.

Die Moleküle PtH und PtD wurden in einem elektrischen Widerstandsofen nach KING bei 600 bzw. 200 Torr Wasserstoff- bzw. Deuteriumdruck erzeugt und die Absorptionsspektren mit einem großen Konkavgitterspektrographen (Gitter von BAUSCH & LOMB, Krümmungsradius 10,7 Meter, Dispersion 0,47 Å/mm bei 4300 Å) fotografiert. Daß der Deuteriumdruck niedriger als der Wasserstoffdruck gehalten wurde, war durch die geringe Kapazität des Elektrolyseapparates, welcher für die Herstellung des Deuteriums aus D₂O benutzt wurde, bedingt.

Da der Schmelz- bzw. Siedepunkt des Platins 1769 bzw. 4530 °C ist, war es notwendig, das Heizrohr möglichst hoch zu erhitzen. Dies wurde mit einem Rohr aus Graphit folgender Dimensionen erreicht: Länge 70 mm, Wanddicke 1,5 mm und innerer Durchmesser 13 mm. Die Stromstärke durch das Rohr betrug ca. 1300 Amp.

Um die Temperatur des Heizrohres schätzen zu können, wurde ein Stückchen Wolframmetall im Rohr erwärmt. Es erwies sich, daß das Wolframmetall bei gleicher Stromstärke, die bei der Erzeugung von PtH und

PtD verwendet wurde, in etwa 15 sec vollkommen geschmolzen war. Der Schmelzpunkt des Wolframs ist 3380 °C. Eine instrumentelle Messung der Temperatur konnte nicht ausgeführt werden, da das Pyrometer, das zu unserer Verfügung stand, nur bis 3000 °C reichte.

Durch die hohe Temperatur wurde die Lebensdauer des Heizrohres auf 30—45 sec herabgesetzt. Daß man in einer so kurzen Zeit genügend stark geschwärzte Platten erhalten konnte, ist u. a. der intensiven Xenon-Hochdrucklampe (OSRAM XBO 1000 W) zu verdanken, welche zur Erzeugung des kontinuierlichen Spektrums verwendet wurde. Als photographisches Material wurden die ziemlich kontrastreichen ILLFORD-Zenith-Platten benutzt.

Die typischen Hydrid- bzw. Deuteridspektren, von welchen angenommen wird, daß sie von PtH bzw. PtD herrühren, erstrecken sich von 3500 Å bis 5000 Å. Auf den Platten treten auch Absorptionslinien des Pt-Atoms auf, ein Umstand, der hinsichtlich des Dampfdruckes des Platins auf das Vorhandensein günstiger Bedingungen für die Bildung des PtH-Moleküls hinweist.

Es sind zwei, nach rot schattierte, PtH-Banden analysiert worden. Die Banden, die einen gemeinsamen unteren Zustand besitzen und eine Dublettstruktur zeigen, bestanden aus R-, Q- und P-Zweigen. Jeder der Zweige beginnt mit der Rotationsquantenzahl $J=5/2$, $5/2$ und $7/2$, woraus man schließen kann, daß die beiden Elektronenzustände durch einen Ω -Wert der Größe $5/2$ charakterisiert sein müssen. Mit Rücksicht auf den Umstand, daß der Grundzustand des Pt-Atoms ein 3D_3 -Term ist, bieten die vielen Kombinationen, welche bei der Zusammensetzung der J-, L- und S-Vektoren der beiden Atome entstehen, eine Möglichkeit für Elektronenzustände, die durch so hohe Ω -Werte wie $5/2$ gekennzeichnet sind. Es werden die $^2A_{5/2}$ -Terme für die untersuchten Übergänge in PtH vorgeschlagen.

Keine der PtH-Banden zeigt eine Struktur, die als Isotopieaufspaltung gedeutet werden kann. Die theore-

¹ E. ANDERSÉN, A. LAGERQVIST, H. NEUHAUS u. N. ÅSLUND, Proc. Phys. Soc., Lond. **82**, 637 [1963].

² A. LAGERQVIST, H. NEUHAUS u. R. SCULLMAN, Proc. Phys. Soc., Lond. **83**, 498 [1964].

³ Ausführliche Mitteilungen über die Hydridspektren der Nickel-Gruppe sind in Vorbereitung und werden im Archiv für Fysik veröffentlicht.