

zwei Zuordnungsmöglichkeiten. Sie sind zweimal aufgeführt.

Abbildung 5 zeigt zwei benachbarte Linien der heptameren Kette.

V. Schluß

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß im Bereich zwischen 10 GHz und 25 GHz Mikrowellenabsorptions-

linien von Fluorwasserstoffassoziaten vorliegen, die höheren Drehimpulsquantenzahlen J zuzuordnen sind. Im Bereich zwischen 1 GHz und 10 GHz müßten nach unseren Berechnungen weitere Absorptionslinien der Assoziate zu finden sein, die geringen J -Werten entsprechen und sich daher durch ihr Stark-Effektmuster eindeutig zuordnen lassen. Eine Untersuchung dieses Spektralbereichs könnte unsere Messungen ergänzen und unsere Auswertung erhärten.

¹ J. JANZEN u. L. S. BARTELL, Theories of the Self-Association of Hydrogen Fluoride Vapour, U.S. Atomic Energy Commission Research and Developm. Report, 1968, IS-1940, 47 pp.

² J. JANZEN u. L. S. BARTELL, J. Chem. Phys. **50**, 3611 [1969].

³ P. A. KOLLMANN u. L. A. ALLAN, J. Amer. Soc. **92**, 753 [1970].

⁴ P. A. KOLLMANN u. L. A. ALLAN, J. Chem. Phys. **52**, 5085 [1970].

⁵ W. STROHMEIER u. G. BRIEGLB, Z. Elektrochem. **57**, 662 [1953].

⁶ U. V. REICHERT, Dissertation, Frankfurt 1971.

Quantitative Messung des Elektronenaffinitätskontinuums von Chlor mit dem Stoßwellenrohr

G. PIETSCH *

Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel

(Z. Naturforsch. **27 a**, 989—995 [1972]; eingegangen am 7. Februar 1972)

Quantitative Measurement of the Electron Affinity Continuum of Chlorine with the Shock Tube

Using a mixture of chlorine with krypton the continuous spectrum resulting from electron attachment to chlorine atoms is produced in a shock tube. Absolute intensity measurements lead to the detachment cross-section of the negative chlorine ion in the wavelength region between the long-wave threshold at 3434 Å and 2700 Å. The cross-section is compared with known experimental and theoretical values.

I. Einleitung

Das Anlagerungsleuchten von Elektronen an neutrale Chloratome ist sowohl im Lichtbogenplasma^{1, 2} als auch im Stoßwellenplasma^{3—5} beobachtet worden. — Das Erzeugen des Affinitätskontinuums mit Hilfe des elektrischen Lichtbogens ist nur mit einem Niederstrombogen in großer Reinheit möglich².

Mit dem Stoßwellenrohr ist das Kontinuum entweder durch Einbringen von festen Chlorsalzen in den Testteil des Rohres^{3, 5} oder durch Benutzung von gasförmigem Chlor erzeugt worden⁴. — Bei der Verwendung von festen Chlorverbindungen sind Alkalichloride von Berry und Mitarbeitern auf einer Papiermembran bzw. von Rothe durch Verdampfen in einem Edelgasstrom in den Laufteil eines Stoßwellenrohrs eingebracht worden. Bei diesen Experimenten dissoziieren die Salze zwar unmittelbar in

ihre Ionen⁶, dem auftretenden Affinitätskontinuum sind jedoch intensitätsstarke Linien und Rekombinationskontinua überlagert. Zudem ist die Teilchendichte- und Temperaturbestimmung in diesen Fällen nur abschätzungsweise möglich.

Der Betrieb eines Stoßrohres mit Chlor in der Gasphase hat demgegenüber den Vorteil⁷, daß mit Hilfe von hydrodynamischen Gleichungen der Plasmazustand relativ einfach bestimmt werden kann und Bedingungen realisierbar sind, bei denen nahezu reine Affinitätsstrahlung auftritt⁴. — Es soll daher hier der Querschnitt für die Anlagerung von Elektronen an neutrale Chloratome in einem Stoßrohr mit Chlor in der Gasphase gemessen werden.

II. Theoretische Grundlagen

A. Überlegungen zur Erzeugung des Affinitätskontinuums im Stoßrohr⁸

Zur Erzeugung negativer Ionen sind Elektronen und neutrale Atome erforderlich. Diejenigen Ele-

Sonderdruckanforderungen an das Institut für Experimentalphysik der Universität Kiel, D-2300 Kiel 1, Olshausenstraße 40—60.

* Zur Zeit AEG-Telefunken-Hochspannungsinstitut Kassel.



mente, die negative Ionen bilden, kommen i. allg. als Moleküle bzw. in Molekülverbindungen vor. An das Plasma müssen also folgende sich z. Tl. widersprechende Forderungen gestellt werden:

1. Die Temperatur muß so hoch sein, daß a) die Moleküle dissoziiert werden (Dissoziationsenergie von Cl_2 2,475 eV) und b) ausreichend viele Elektronen durch Ionisation von Neutralteilchen entstehen (Ionisationsenergie von Cl 13,014 eV).
2. Die Temperatur darf nicht so hoch sein, daß a) die Rekombinationskontinua der positiven Ionen das Affinitätskontinuum überdecken und b) die Wahrscheinlichkeit, daß sich ein negatives Ion bildet, zu klein wird (Bindungsenergie des Elektrons bei Cl^- 3,610 eV⁴).
3. Der Druck sollte möglichst groß sein, weil dadurch die Anlagerung von Elektronen an neutrale Chloratome begünstigt wird.

Zur Erreichung hoher Druck- und Temperatursprünge in der Stoßwelle wird als Treibergas ein leichtes Gas mit großer Schallgeschwindigkeit (Wasserstoff) verwendet, als Testgas ein schweres einatomiges, also ein Edelgas. — Eine zusätzliche Druck- und Temperatursteigerung wird in einfacher Weise in der reflektierten Stoßwelle erhalten, wenn der Gaskolben hinter der Front der einfallenden Welle an der Rohrendwand aufgestaut und dessen gerichtete Translationsenergie in Wärmeenergie umgewandelt wird.

Die Forderung 2, die Plasmatemperatur so niedrig zu halten, daß Rekombinationskontinua von positiven Ionen nicht stören, läßt es günstig erscheinen, dem Chlor einen Elektronenlieferanten mit nahezu gleicher Ionisationsenergie beizumischen. Dieses gelingt mit Krypton (Ionisationsenergie 13,996 eV), das bei gleicher Neutralteilchendichte ungefähr zweimal so viele Elektronen liefert wie Chlor **.

Aus den oben aufgeführten Gründen wird ein Kr/Cl₂-Gemisch als Testgas verwendet. Das Mischungsverhältnis soll so gewählt werden, daß 1. die Stoßwelle durch den Kr-Anteil bestimmt wird (und damit hohe Membranplatzdrücke vermieden wer-

** Die Elektronendichte wird aus den Saha-Gleichungen berechnet. Bei gleichen Neutralteilchendichten und Ionisationsspannungen gilt

$$\frac{n_{\text{Kr}^+} \cdot n_e}{n_{\text{Cl}^+} \cdot n_e} = \frac{n_e^2 |_{\text{Kr}}}{n_e^2 |_{\text{Cl}}} \approx \frac{g_{\text{Kr}^+}(^2\text{P}) / g_{\text{Kr}}(^1\text{S})}{g_{\text{Cl}^+}(^3\text{P}) / g_{\text{Cl}}(^2\text{P})} = \frac{\frac{6}{1}}{\frac{6}{5}} = 4,$$

wenn für die Zustandssummen die statistischen Gewichte der Grundzustände gesetzt werden. Damit ist also

$$n_e |_{\text{Kr}} \approx 2 \cdot n_e |_{\text{Cl}}.$$

den), 2. die „plug“-Länge („plug“ = Gaskolben zwischen Stoßfront und Mediengrenze) und damit die Meßzeiten nicht zu kurz werden und 3. eine genaue Druckmessung möglich wird (kleine Fehler im Mischungsverhältnis).

Diese Bedingungen sind erfüllt, wenn der Cl₂-Anteil an der Mischung ca. 10% beträgt.

B. Zur Plasmaberechnung

Der Zustand des Stoßwellenplasmas in der einfallenden bzw. der reflektierten Welle ist für eine eindimensionale, stationäre Strömung gegeben durch die Erhaltungsgleichungen für die Masse, den Impuls und die Energie (Rankine-Hugoniot-Gleichungen). Er wird nach bekannten Verfahren maschinell berechnet (siehe z. B. ⁹). Die Rechnung für die einfallende Stoßwelle geht dabei von den gemessenen Werten für die Frontgeschwindigkeit, für den Druck sowie die Zusammensetzung des Testgases und für die Labortemperatur aus. — Für die Berechnung der reflektierten Welle sind die Plasmaparameter der einfallenden Welle Ausgangsdaten. Wenn keine Reflexionsverluste auftreten, ist die Translationsgeschwindigkeit der Gaspartikel im „plug“ der reflektierten Stoßwelle identisch Null. Unter diesen Umständen kann auf die Messung der Frontgeschwindigkeit der reflektierten Welle verzichtet werden. Wie jedoch BAZHENOVA et al.¹⁰ aufzeigen, tritt dieser Fall für Molekülgase nur für kleine Mach-Zahlen ein, so daß sich die Plasmaberechnung in dieser Arbeit auf die Geschwindigkeitsmessung von einfallender und reflektierter Stoßwelle stützt.

Die Berechnung der in den Energieerhaltungssatz eingehenden Enthalpie hat mit großer Sorgfalt zu geschehen ⁷. Der Beitrag der Molekulanregung an der Enthalpie kann nicht vernachlässigt werden ¹¹.

Die Plasmazusammensetzung wird für lokales thermodynamisches Gleichgewicht aus den bekannten Gleichungen für die Ionisation, die Dissoziation, die Quasineutralität, die Konstanz des Mischungsverhältnisses und für die Zusammensetzung des Druckes aus den Partialdrücken gewonnen ¹¹.

Zur Ermittlung der Teilchenzahlen und der Enthalpie ist die Kenntnis der Zustandssummen aller beteiligten Teilchenarten notwendig. Die (innere) Zustandssumme von Cl^- ist eins (${}^1\text{S}_0$, es sind bisher keine Übergänge von angeregten Zuständen negativer Ionen bekannt); diejenigen der Neutralteilchen und positiven Ionen sind genügend genau be-

stimmbar und werden hier nach Tabellen von BA-SCHEK et al.¹² berechnet.

Für die Ermittlung des Plasmazustandes in der reflektierten Welle ist das Plasma in der einfallenden Welle Ausgangszustand. In der einfallenden Stoßwelle ($T \approx 2500^\circ\text{K}$) geht im wesentlichen die Moleküldissoziation vorstatten. Daher ist zur Dissociations- und Enthalpieberechnung eine genaue Molekülzustandssumme notwendig. Es wird hier die als z. Zt. genaueste erkannte Methode nach STUPO-CHENKO et al.¹³ verwandt.

C. Berechnung des Kontinuums

Bei der zu erwartenden Plasmazusammensetzung sollten folgende Kontinua auftreten:

1. das frei – gebunden(f – g)-Kontinuum des einfach geladenen Kryptonions;
2. das f – g-Kontinuum des einfach geladenen Chlorions und
3. das f – g-Kontinuum des neutralen Chlors, das Chloraffinitätskontinuum.

Die zugehörigen frei – frei(f – f)-Kontinua von Kr^+ und Cl^+ sind für Temperaturen unterhalb von $10\,000^\circ\text{K}$ und Wellenlängen kleiner als 4000\AA zu vernachlässigen, ebenso Kontinua von zweifach positiv geladenen Ionen auf Grund ihrer geringen Teilchendichten.

Der Querschnitt des f – f-Kontinuums von Elektronen im Felde neutraler Chloratome ist von KANDEL¹⁴ berechnet worden. Er beträgt bei Bedingungen, wie sie im Experiment erreicht werden, maximal $6 \cdot 10^{-24}\text{ cm}^2$ bei 3800\AA und hat bei den durchgeführten Messungen praktisch keinen Anteil an der kontinuierlichen Emission.

Im Wellenlängenbereich zwischen $\approx 3900\text{\AA}$ und 3063\AA sind keine Emissionskontinua vom Chlormolekül zu erwarten¹⁵. Zwischen 3063 und 1850\AA können diffuse Banden auftreten. Eine von ihnen – mit dem Maximum bei etwa 2570\AA – wird in dieser Arbeit beobachtet ***.

Vom Cl_2^+ -Molekül, dessen Existenz von HUBER-MAN¹⁶ behauptet wird, kann ebenfalls keine Stö-

*** Die zwischen 4800 und 2500\AA beobachtete kontinuierliche Absorption beim Chlor mit dem Maximum bei etwa 3300\AA kann selbst bei optisch nicht mehr dünner Schicht keine Rolle spielen. Der Absorptionsquerschnitt – der mit wachsender Temperatur abnimmt – ist bis zu 2200°K hinauf gemessen worden und beträgt bei dieser Temperatur im Maximum der Absorption nur etwa $1,2 \cdot 10^{-19}\text{ cm}^2$ (T. A. JACOBS u. K. R. GIEDT, J. Quant. Spectr. Radiative Transfer 5, 457 [1965]).

lung auftreten. Von ihm sind bislang lediglich diskrete Emissionsbanden zwischen 6000 und 3500\AA bekannt.

Zur Abschätzung des f – g-Kontinuums des Kryptonions wird hier der atomare Gesamtabsorptionskoeffizient pro neutrales Kryptonatom verwandt mit dem von SCHLÜTER¹⁷ angegebenen und auf niedere Temperaturen extrapolierten Wert für die ξ -Faktoren

$$\sigma_\lambda^{\text{Kr}} = 1,8 \cdot 10^{24} \frac{\lambda^3}{c^3} T \\ \cdot \exp\{-\chi_i/kT + h c/\lambda kT\} \frac{\gamma}{Z_0} \xi(\lambda, T);$$

χ_i : Ionisationsenergie von Kr; γ : Verhältnis der statistischen Gewichte von Kr^+ zu H^+ , hier = 6; Z_0 : Zustandssumme der Kr-Atome, hier = 1 gesetzt; $\xi(\lambda, T)$ ist ein Faktor, der die Abweichung von der Wasserstoffähnlichkeit berücksichtigt. Angenommene Fehler für den Querschnitt $\pm 50\%$.

Für das f – g-Kontinuum des positiven Chlorions wird der g – f-Absorptionsquerschnitt des neutralen Chloratoms nach Messungen von HENNING¹ und Extrapolation auf niedere Temperaturen herangezogen.

$$\sigma_\lambda^{\text{Cl}} = \sigma_\lambda^{\text{Cl}}(11\,000^\circ\text{K}) \frac{T [\text{°K}]}{11\,000} \frac{\xi(T)}{\xi(11\,000^\circ\text{K})} \\ \cdot \exp\left\{\left(\frac{h c}{\lambda k} - \frac{\chi_i}{k}\right) \left(\frac{1}{T [\text{°K}]} - \frac{1}{11\,000}\right)\right\},$$

wobei $\sigma_\lambda^{\text{Cl}}(11\,000^\circ\text{K}) = 1,6 \cdot 10^{-21}\text{ cm}^2$ ist und $\xi(T)/\xi(11\,000^\circ\text{K}) = 1$ mit einem möglichen Fehler von 100% angenommen wurde. Die so abgeschätzten Querschnitte sind nahezu identisch mit den von PEACH¹⁸ berechneten.

Das f – g-Kontinuum des neutralen Chlors, das Elektronenanlagerungskontinuum, läßt sich aus der gemessenen Plasmaintensität $I_\lambda(T)$ unter Abzug der f – g-Kontinua der positiven Krypton- und Chlorionen und unter Berücksichtigung der induzierten Emission ermitteln. Für den Fall optisch dünner Schicht gilt:

$$I_\lambda(T) = [n_{\text{Kr}} \sigma_\lambda^{\text{Kr}} + n_{\text{Cl}} \sigma_\lambda^{\text{Cl}} + n_{\text{Cl}^-} \sigma_\lambda^{\text{Cl}^-}] \\ \cdot \left[1 - \exp\left(-\frac{h c}{\lambda k T}\right)\right] l B_\lambda(T),$$

l ist die Schichtlänge des strahlenden Plasmas, $B_\lambda(T)$ die Kirchhoff-Planck-Funktion.

Abschätzende Rechnungen lassen erwarten, daß für Vorlanddrucke zwischen 50 und 100 Torr (10% Cl_2 -Anteil) und Temperaturen in der reflektierten

Welle unter 7000 °K die störenden Kontinua keine Rolle mehr spielen. Bei diesen Bedingungen gilt für den Elektronenanlagerungsquerschnitt $\sigma_{\lambda}^{\text{Cl}^-}$:

$$\sigma_{\lambda}^{\text{Cl}^-} = \frac{I_{\lambda}(T)}{n_{\text{Cl}^-} \{1 - \exp(-h c/\lambda k T)\} l B_{\lambda}(T)} .$$

III. Experimente

A. Apparativer Aufbau

1. Das Stoßwellenrohr

Das für die Versuche zur Verfügung stehende Stoßrohr ist ein Hydraulikrohr mit einem Innendurchmesser von 50 mm und einer Wandstärke von 10 mm. Das Rohrinnere ist mit einer säurefesten Industrieemailleschicht versehen (Fa. Ahlmann-Carlshütte, Rendsburg).

Der Hochdruckteil hat eine Länge von einem Meter, der Laufteil setzt sich aus zwei einen Meter langen Teilstücken und einem ca. 50 cm langen Meßkopf zusammen. Der Meßkopf ist mit einem 18 cm langen und 6 mm breiten Fenster zur Aufnahme von Schmierphotos der reflektierten Welle, Quarzfenstern von 10 mm Ø für UV-Spektroskopie und Sonden zur Geschwindigkeitsmessung versehen. Alle Fenster und Sonden sind so eingepaßt, daß an ihnen Störungen der Stoßwelle möglichst klein bleiben. — Durch Einschieben verschieden langer, an der Stirnfläche emaillierter Metallzyliner in das Meßkopfende läßt sich der Ort der Stoßwellenreflexion relativ zur Lage der Quarzfenster ändern. Dadurch kann in verschiedenen Schichten des reflektierten Stoßwellen „pflugs“ spektroskopiert werden.

Hoch- und Niederdruckteil werden durch vorgeprägte Membranen aus reinem Aluminium von 1,5 bzw. 2 mm Stärke getrennt, die sich je nach Prägetiefe zwischen 20 und 50 atm. Wasserstoffüberdruck im Hochdruckteil von selbst öffnen. Die Mischung des Testgases erfolgt in einer Glasapparatur, deren Hähne und Schlitze mit Fluorfett abgedichtet werden. Die Druckmessung wird mit einem Quecksilberspiegelmanometer durchgeführt.

Das Stoßrohr und die Mischapparatur werden vor Versuchsbeginn mit einer Kreisel- und Öldiffusionspumpe auf Drucke $< 10^{-3}$ Torr evakuiert. Die Leckrate betrug $2 \cdot 10^{-5}$ Torr l/sec. Die Zeit zwischen dem Testgaseinlaß und der Versuchsdurchführung beträgt nur wenige Minuten, so daß der Fremdgasanteil aus der Leckrate und den Verunreinigungen des Testgases vernachlässigt werden kann ($< 0,03\%$).

2. Messung der Stoßfrontgeschwindigkeiten

Zur Ermittlung der Temperatur und des Druckes in der Stoßwelle aus den Rankine-Hugoniot-Gleichungen muß neben den Anfangsbedingungen die Stoßfrontgeschwindigkeit bekannt sein. In erster Näherung (keine Dissoziation, Ionisation u. a.) hängen Temperatur und Druck quadratisch von der Geschwindigkeit ab, so daß ihre Messung sehr genau durchgeführt werden muß.

Die Messung der Frontgeschwindigkeit der einfallenden Stoßwelle beruht auf einer Laufzeitmessung mit dem Oszilloskop. Drei Platindünnfilmsonden im Abstand von 5 bzw. 14 cm voneinander unmittelbar vor dem Fenster, durch das spektroskopiert wird, registrieren den Temperaturanstieg im Augenblick des Frontdurchgangs (Widerstandsthermometer)¹⁹. Das Signal der ersten Sonde dient dabei zum Triggern eines Zweistrahlzosilloskop, dessen Zeitbasis mit einem Zeitmarkengenerator kontrolliert wird. — Der Geschwindigkeitsfehler ist durch die Breite der Platinschicht ($< 0,5$ mm) und die der Oszilloskopenspur gegeben, er ist $\leq 1\%$.

Bei der Geschwindigkeitsmessung der reflektierten Stoßwelle wird das Fortschreiten der Leuchterscheinung entlang eines Spaltes parallel zur Rohrachse registriert. Die zeitliche Auflösung wird durch Abbildung des Spaltes auf den rotierenden Film einer Trommelkamera erhalten. Mit den so entstandenen Schmierphotos kann bei Kenntnis des Abbildungsmaßstabes und der Filmumlaufgeschwindigkeit aus dem Winkel, den die Leuchterscheinung auf dem Film bildet, die Geschwindigkeit errechnet werden.

Die Filmgeschwindigkeit wird mit einem Digitalfrequenzmesser bestimmt. Der Geschwindigkeitsfehler ist durch die Ungenauigkeit in der Bestimmung des Geschwindigkeitswinkels auf dem Film, der Umlaufgeschwindigkeit (Abheben des Films bei hohen Tourenzahlen) und im Festlegen des Vergrößerungsmaßstabes begründet, er ist $\leq 2\%$.

3. Optischer Aufbau zur Intensitätsmessung

Die Stoßrohrmitte bzw. der Anodenkrater eines Kohlebogens wird über einen Klappspiegel auf den Eingangsspalt eines UV-Prismenspektrographen (Q 24, Zeiss-Jena) etwa vierfach vergrößert abgebildet. Der Spektrograph hat eine Lineardispersion von 20 Å/mm bei 3400 Å und ein Öffnungsverhältnis von 1 : 11. In seine Fokalebene können wahlweise eine Photoplatte oder Lichtleiter zur photoelektrischen Registrierung gebracht werden. Abgebildet wird mit Quarz-Lithium-fluorid-Achromaten.

Beim Brennen des Kohlebogens wird zur Kompen-sation der Quarzfensterabsorption das aus dem Stoßrohr ausgebaute Fenster vor den Spektrographenspalt gebracht. Zur Erzielung von Belichtungszeiten, die mit der Dauer von Stoßrohrexperimenten vergleichbar sind, werden mit einem optischen Verschluß und einer Sektorscheibe 100 μ s lange Signale hergestellt.

B. Intensitätsmessung

1. Photographische Messungen

Bei den gewählten Versuchsbedingungen ist der „plug“ der einfallenden Welle so kalt – ca. 2500 °K –, daß er nicht strahlt. Das Plasma in der reflektierten Stoßwelle leuchtet am Meßort etwa 80 μ sec lang. Der zeitliche Intensitätsverlauf für verschiedene Wellenlängen ist relativ praktisch gleich. Aus diesen Gründen

kann auf eine zeitliche Auflösung bei den photographischen Aufnahmen verzichtet werden. – Spektroskopiert wurde in fünf Zentimeter Entfernung von der Endwand des Stoßrohres (siehe dazu den folgenden Artikel).

Zusammen mit den Spektren der Stoßwelle wurden Schwärzungsmarken eines vermessenen Fünfstufenfilters und die verkleinerte Abbildung des Anodenkraters eines Normalkohlebogens mit denselben photographischen Platten (Agfa-Gevaert-Scientia 34 B 50) aufgenommen. Lichtquelle für das Stufenfilter war ein Teflon-Gleitfunke von 80 μ sec Leuchtdauer. – Die mit dem Stufenfilter erhaltenen Schwärzungskurven ergeben zusammen mit dem (relativen) Intensitätsverlauf des Kohlebogens Relativintensitäten des Spektrums. Der Anschluß an Absolutintensitäten wird mit photoelektrischen Messungen durchgeführt.

2. Photoelektrische Messungen

An Stelle der Plattenhalterung wird für die photoelektrische Registrierung des Stoßwellenspektrums eine Schablone in die Fokalebene des Spektrographen gebracht, die bei drei Wellenlängen mit Spalten und Halterungen für flexible Quarzlichtleiter versehen ist. Die Spalte liegen an linienfreien Stellen des Spektrums, und zwar auf der langwelligeren Seite vor dem Beginn des Affinitätskontinuums bei 3455 Å und auf den Plateaus der beiden Kontinuumskanten⁴ bei 3343 Å und 3156 Å. Die Breite der Spalte in der Fokalebene entspricht in allen Fällen einer spektralen Breite von weniger als 10 Å. Der Spektrographenspalt ist bei diesen Messungen 80 μ m breit. Die Wellenlängenjustierung kann sehr genau mit der überprüften, im Spektrographen eingebauten Skala durchgeführt werden.

Die Lichtleiter münden vor den Photokathoden von 10-stufigen Multipliern mit Quarzkolben (RCA 1 P 28), bei denen die Spannungsversorgung der Dynoden für Kurzzeitregistrierung ausgelegt ist²⁰.

Der Anschluß an die absolute Intensitätsskala wird mit einem Normalkohlebogen nach SCHURER²¹ mit RW 1-Anoden der Fa. Ringsdorff, Bad Godesberg-Mehlem, durchgeführt. Der Intensitätsanschluß wird unmittelbar vor und nach dem Stoßwellenexperiment vorgenommen, um eine etwaige Photomultiplierdrift auszuschalten.

Das Intensitätsverhältnis von Stoßwellen- und Kohlebogenleuchten in Höhe eines Faktors 15 bis 80 wird mit den Abschlußwiderständen der Multiplier überbrückt. Die Widerstände sind so dimensioniert, daß bei konstanter Spannungsverstärkung die Signalhöhe vom Kohlebogen und Stoßwellenplasma gleich ist, um Nichtlinearitäten in der Auslenkung der Oszillographenspur auszuschalten. – Zur Auswertung wurde das Maximum des Stoßwellensignals herangezogen.

IV. Ergebnisse

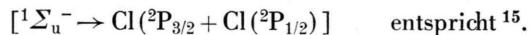
A. Versuchsbedingungen

Zur Auswertung gelangten zwölf Versuche. Sie sind bei Vorlanddrucken von 76 bis 78 Torr und

Platzdrucken von 26 bis 30 atm. durchgeführt worden. Die Chlorbeimengung zum Krypton betrug in allen Fällen 10% der Mischung. Für die verwertbaren Experimente sind Temperaturen zwischen 6800 und 7300 °K in der reflektierten Welle errechnet worden. In diesem Bereich ist keine systematische Temperaturabhängigkeit des ermittelten Affinitätsquerschnitts erkennbar.

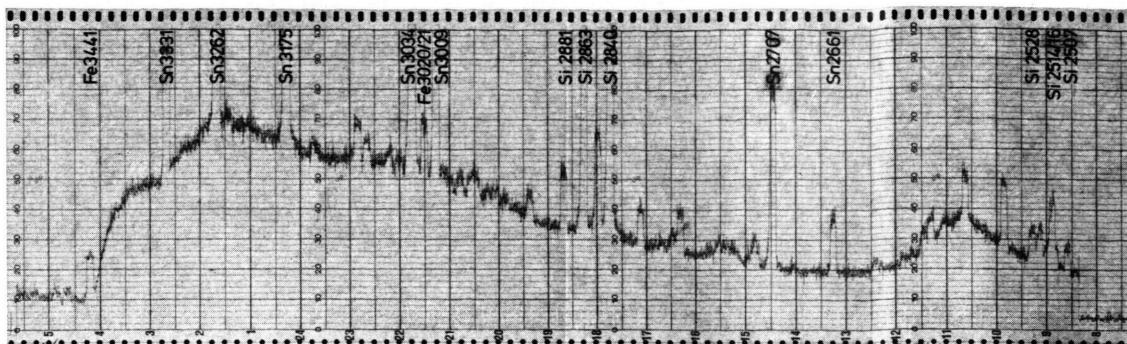
Testgas:	72 Torr Kr + 8 Torr Cl ₂ = 80 Torr	Cl ₂ = 80 Torr 28 atm. (H ₂)
Frontgeschwindigkeit cm/sec	$1,4 \cdot 10^5$	$0,6 \cdot 10^5$
Machzahl	6	—
Temperatur °K	2500	7200
Druck atm.	5,5	45
Dichtesprung	5,5	2,8
Teilchendichten in cm ⁻³		
Kr	$1,3 \cdot 10^{19}$	$3,8 \cdot 10^{19}$
Kr ⁺	$8,9 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^{15}$
Kr ⁺⁺	0	$< 10^5$
e	$5,1 \cdot 10^4$	$1,1 \cdot 10^{16}$
Cl ⁻	$6,5 \cdot 10^8$	$1,5 \cdot 10^{15}$
Cl	$2,6 \cdot 10^{18}$	$8,3 \cdot 10^{18}$
Cl ⁺	$5,6 \cdot 10^8$	$3,2 \cdot 10^{15}$
Cl ⁺⁺	0	$< 10^5$
Cl ₂	$1,7 \cdot 10^{17}$	$1,8 \cdot 10^{15}$
Cl ₂ ⁺	—	($2,1 \cdot 10^{13}$)
99,6% Affinitätskontinuum bei 3200 Å		

Bei allen Versuchen war der berechnete Anteil des Affinitätskontinuums $\geq 99,5\%$. Typische Versuchsbedingungen und Plasmazustände enthält die Tabelle. Abbildung 1 zeigt den Photometerstreifen einer Aufnahme vom Chloraffinitätskontinuum. Die auftretenden Linien stammen im wesentlichen aus der Emaille. Im Bereich von 2630 bis etwa 2450 Å – mit dem Maximum bei ungefähr 2570 Å – liegt eine diffuse Bande des Chlormoleküls, die dem Übergang von dem angeregten, stabilen Zustand ³P_{1g} in eine repulsive Potentialkurve



B. Untergrund

Abweichend von dem errechneten Untergrund (Rekombinationsstrahlung von Kr⁺ und Cl⁺ $\leq 0,5\%$ des Affinitätskontinuums) wurde ein Untergrundanteil von 15 bis 35% gemessen. Dieser Untergrund wird auf die Strahlung von verdampftem Material aus der Emaille zurückgeführt. Bei ersten Versuchen mit dem frisch emaillierten Rohr überdeckte diese Strahlung selbst das Affinitätskontinuum, wurde

Abb. 1. Photometerstreifen einer photographischen Aufnahme vom Cl^- -Kontinuum.

aber im Verlauf der Experimente immer geringer. Der relative Intensitätsverlauf des Untergrunds wurde photographisch mit reinem Krypton als Füllgas bei vergleichbaren Bedingungen gemessen. Der absolute Intensitätsanschluß wurde wieder photoelektrisch durchgeführt. Als Fehler im Untergrund wurde die Abweichung des gemessenen Untergrunds von dem bei 3455 Å angesetzt. Die Abb. 2 zeigt den von Linien befreien Gesamtintensitäts- und Untergrundverlauf für mittlere Versuchsbedingungen.

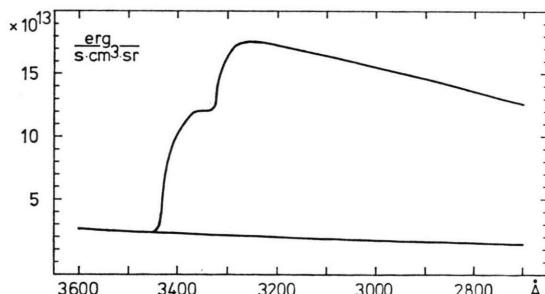
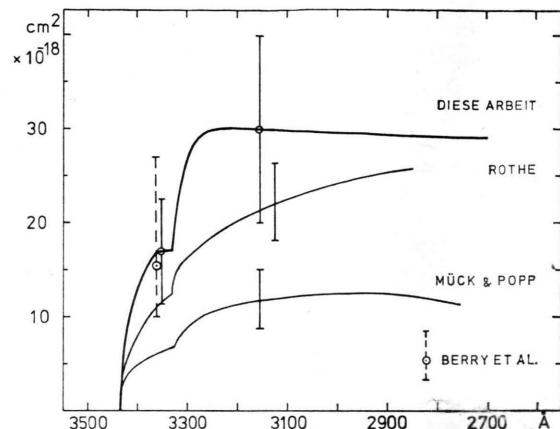


Abb. 2. Aus photographischen Aufnahmen mit photoelektrischem Anschluß ermittelter Gesamtintensitäts- und Untergrundverlauf.

C. Absorptionsquerschnitt von Cl^- und Vergleich mit anderen Experimenten sowie mit theoretischen Werten

In Abb. 3 ist der gemessene Absorptionsquerschnitt vom Cl^- zusammen mit anderen Messungen dargestellt.

Der im Stoßwellenrohr von ROTHE⁵ ermittelte Querschnitt stimmt innerhalb der Fehlergrenzen mit dem dieser Arbeit überein. Die von MÜCK und POPP² am Niederstrombogen gemessenen Werte liegen dagegen deutlich darunter. Diese Autoren haben zur Berechnung der Bogentemperatur eine von

Abb. 3. Vergleich des gemessenen Absorptionsquerschnittes von Cl^- mit den Messungen anderer Autoren.

FOSTER²² angegebene Übergangswahrscheinlichkeit für die Cl I-Linie bei 4526 Å mit $4,07 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \pm 2\%$ verwendet. In einer neueren Arbeit hat BENGTSON²³ diese Übergangswahrscheinlichkeit gleichfalls gemessen und einen Wert von $5,13 \cdot 10^6 \text{ sec}^{-1} \pm 15\%$ erhalten. Damit vergrößert sich der Querschnitt um knapp 20%. Außerdem erhält man einen größeren Fehler. Die neuen Fehlergrenzen berühren diejenigen dieser Messung. Bedenkt man weiterhin, daß der am Bogen gemessene Querschnitt zu klein herauskommen muß, wenn lokales thermodynamisches Gleichgewicht nicht ganz erreicht ist, so besteht kein Widerspruch zwischen dem am Bogen und am Stoßwellenrohr gemessenen Querschnitt. — Der von BERRY et al.³ abgeschätzte Wert stimmt mit dem Ergebnis dieser Arbeit überein.

In Abb. 4 wird der gemessene Querschnitt mit theoretisch ermittelten Werten von MOSKVIN²⁴ und ROBINSON und GELTMAN²⁵ verglichen. — Die Rech-

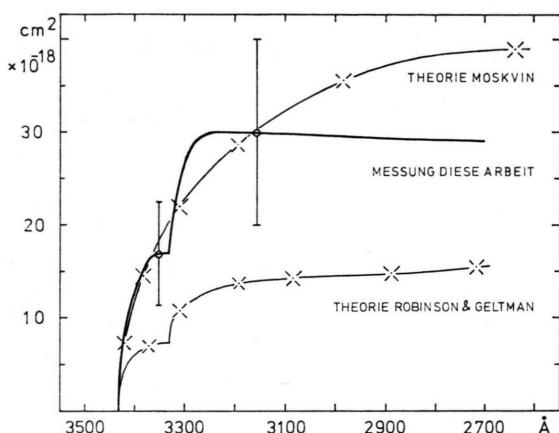


Abb. 4. Vergleich des gemessenen Absorptionsquerschnittes von Cl⁻ mit theoretischen Querschnitten.

nung von Moskvin ist ohne Berücksichtigung der Feinstrukturaufspaltung des Chlorgrundzustandes durchgeführt worden. Den gerechneten Werten von Robinson und Geltman ist der aus Experimenten und theoretischen Erwartungen folgende Kantenverlauf⁴ angepaßt. — Die Ergebnisse von Robinson und Geltman ergeben einen etwa um den Faktor 2 kleineren Querschnitt als der dieser Messung. Bei Berücksichtigung der Genauigkeit, mit der solche Rechnungen durchführbar sind (Ansatz für die Wellenfunktionen und Potentiale), ist jedoch eine Übereinstimmung von Messung und Rechnung feststellbar.

- ¹ H. HENNING, Z. Phys. **169**, 467 [1962].
- ² G. MÜCK u. H.-P. POPP, Z. Naturforsch. **23a**, 1213 [1968].
- ³ R. S. BERRY, C. W. REIMANN u. G. N. SPOKES, J. Chem. Phys. **35**, 2237 [1961]; **37**, 2278 [1962]. — R. S. BERRY and C. W. DAVID, Proc. of the Int. Conf. on the Phys. of Electr. and Atomic Coll., London 1963, Ed. McDowell, Amsterdam 1964, p. 543.
- ⁴ G. PIETSCH u. L. REHDER, Z. Naturforsch. **22a**, 2127 [1967].
- ⁵ D. ROTHE, Phys. Rev. **177**, 93 [1969].
- ⁶ J. J. EWING, R. MILSTEIN u. R. S. BERRY, 7-th Int. Shock Tube Symp., Toronto 1969, p. 591 [1970].
- ⁷ Siehe Fußnote¹⁶ in A. BÖHM u. L. REHDER, Z. Naturforsch. **20a**, 114 [1965].
- ⁸ O. WEBER, Z. Phys. **152**, 281 [1958].
- ⁹ H. CARLS, Forschungsbericht K 66-41 des Bundesministeriums für wissenschaftliche Forschung (BMwF), p. 103 [1966].
- ¹⁰ T. V. BAZHENOVA et al., Shock Waves in Real Gases, Nauka Press Moscow 1968; engl. Übersetzung: NASA-Report TT F-585, p. 41.
- ¹¹ G. PIETSCH, BMwF-Forschungsbericht K 69-21, p. 45 [1969].
- ¹² B. BASCHEK, E. HOLWEGER u. G. TRAVING, Tabellen für die Berechnung von Zustandssummen, Astron. Abhandl. der Hamburger Sternwarte 1966.

D. Fehlerbetrachtung

Die Meßfehler in den Stoßwellendaten bewirken einen Fehler in den Zustandsgrößen des Stoßwellenplasmas. Bei der Abschätzung dieser Fehler wurde ausgegangen von den Unsicherheiten in der Bestimmung der Frontgeschwindigkeiten der einfallenden Welle von 1% und der reflektierten Welle von 2%, dem Fehler in der Druckmessung in Höhe von 1%, dem des Mischungsverhältnisses von 2% und in der Labortemperatur von 1 °K. — Damit erhält man einen relativen Größtfehler von 3% für die Temperatur des Plasmas und ca. 15% in den Teilchendichten der negativen Ionen.

Der Fehler in der Intensitätsmessung wird zu 10% abgeschätzt. Die Ungenauigkeit im Untergrund (einschließlich der Rekombinationskontinua von Kr⁺ und Cl⁺) wird angesetzt mit 5% bei 3433 Å und 14% bei 3156 Å. Zusammen mit einer angenommenen Ungenauigkeit in der Schichtlänge von 1 mm erhält man einen Fehler im Absorptionsquerschnitt von Cl⁻ in Höhe von 33%.

Der Verfasser dankt dem Direktor des Kieler Instituts für Experimentalphysik, Herrn Professor Dr. W. LOCHTE-HOLTGREVEN, für die Förderung dieser Arbeit und dem Bundesministerium für wissenschaftliche Forschung für die Bereitstellung von Personal- und Sachmitteln.

- ¹³ G. PIETSCH, Vergleich von Verfahren zur Berechnung der Zustandssummen zweiatomiger Moleküle, zur Veröffentl. in Z. Phys. Chemie.
- ¹⁴ R. KANDEL, Ann. d'Astrophys. **29**, 531 [1966].
- ¹⁵ R. K. ASUNDI u. P. VENKATESWARLU, Indian J. Phys. **21**, 101 [1947].
- ¹⁶ F. P. HUBERMAN, J. Mol. Spectr. **20**, 29 [1966].
- ¹⁷ D. SCHLÜTER, Z. Phys. **210**, 80 [1968].
- ¹⁸ G. PEACH, Memoirs Roy. Astr. Soc. **73**, 1 [1970].
- ¹⁹ L. REHDER, R. JOHNSEN, H. CARLS u. V. GRAAP, BMwF-Forschungsbericht K 66-41, p. 14 [1966].
- ²⁰ O. E. BERGE, BMwF-Forschungsbericht K 67-68, p. 86 [1967].
- ²¹ K. SCHURER, The Tungsten Strip Lamp and the Anode of the Carbon Arc as Radiometric Standards, Rotterdam 1969, s. auch Appl. Opt. **7**, 461 [1968].
- ²² E. W. FOSTER, Proc. Phys. Soc. London **80**, 882 [1962].
- ²³ R. D. BENGTSON, Inst. for Fluid Dynamics a. Appl. Math., Univ. of Maryland, Techn. Note BN-559 [1968].
- ²⁴ YU. V. MOSKVIN, High Temp. **3**, 765 [1965].
- ²⁵ E. J. ROBINSON u. S. GELTMAN, Phys. Rev. **153**, 4 [1967].