

Rekombination von atomarem Wasserstoff beim technischen Wolframlichtbogen

Autor(en): **Havlicek, Franz Johannes**

Objektyp: **Article**

Zeitschrift: **Helvetica Physica Acta**

Band (Jahr): **6 (1933)**

Heft III

PDF erstellt am: **22.07.2024**

Persistenter Link: <https://doi.org/10.5169/seals-110270>

Nutzungsbedingungen

Die ETH-Bibliothek ist Anbieterin der digitalisierten Zeitschriften. Sie besitzt keine Urheberrechte an den Inhalten der Zeitschriften. Die Rechte liegen in der Regel bei den Herausgebern.

Die auf der Plattform e-periodica veröffentlichten Dokumente stehen für nicht-kommerzielle Zwecke in Lehre und Forschung sowie für die private Nutzung frei zur Verfügung. Einzelne Dateien oder Ausdrucke aus diesem Angebot können zusammen mit diesen Nutzungsbedingungen und den korrekten Herkunftsbezeichnungen weitergegeben werden.

Das Veröffentlichen von Bildern in Print- und Online-Publikationen ist nur mit vorheriger Genehmigung der Rechteinhaber erlaubt. Die systematische Speicherung von Teilen des elektronischen Angebots auf anderen Servern bedarf ebenfalls des schriftlichen Einverständnisses der Rechteinhaber.

Haftungsausschluss

Alle Angaben erfolgen ohne Gewähr für Vollständigkeit oder Richtigkeit. Es wird keine Haftung übernommen für Schäden durch die Verwendung von Informationen aus diesem Online-Angebot oder durch das Fehlen von Informationen. Dies gilt auch für Inhalte Dritter, die über dieses Angebot zugänglich sind.

Rekombination von atomarem Wasserstoff beim technischen Wolframlichtbogen

von Franz Johannes Havlicek.

(2. III. 33.)

Zusammenfassung: Während über die Rekombination von atomarem Wasserstoff bei tiefen Drucken eine Reihe von Untersuchungen vorliegt, ist dieser Vorgang bei Wasserstoffgas von Atmosphärendruck nicht studiert worden. Mit Rücksicht auf die Verwendung des atomaren Wasserstoffes beim Schweißen ist aber gerade der letztere der technisch wichtige Fall. In der vorliegenden Untersuchung wird die Wiedervereinigung des im Wolframlichtbogen gebildeten atomaren Wasserstoffes experimentell verfolgt.

Die Wiedervereinigung zeigt monomolekularen Charakter; vielleicht spielt ein ausgezeichneter Zwischenzustand eine massgebende Rolle. Je höher die Temperatur, desto grösser ist die Reaktionsgeschwindigkeit der Wiedervereinigung; bei Zimmertemperatur beträgt die Halbwertszeit etwa $\frac{1}{8}$ sec.

1. Einleitung.

In der letzten Zeit gewinnt in der Technik ein von LANGMUIR¹⁾ entwickeltes Verfahren an Bedeutung, das den in einem Wolfram-Lichtbogen entstehenden atomaren Wasserstoff zur Erzielung hoher Temperaturen, insbesondere zum Schweißen benutzt. Der Grundgedanke dieses Verfahrens ist der folgende: Wasserstoff strömt an einem zwischen Wolframelektroden brennenden Lichtbogen vorbei. Hierbei wird ein Teil der H_2 -Moleküle in Atome zerspalten. Das erhitzte Gemisch von Atomen und Molekülen trifft dann auf das Werkstück, wo durch Katalyse alle Atome zu Molekülen vereint werden. Die sehr hohe Dissoziationsenergie wird also gerade an der Oberfläche des zu erhitzenden Metalles frei.

Das hohe technische Interesse dieses Verfahrens liess es wünschenswert erscheinen, die physikalischen Vorgänge, auf denen es beruht, eingehend zu studieren. Dabei sind zwei Fragen von Belang: 1. Der in dem Bogen erzeugte Dissoziationsgrad, von dem die thermische Ausbeute des Verfahrens wesentlich abhängt und 2. die Geschwindigkeit, mit der die Atome im Strahl auch ohne Katalysator rekombinieren. Durch diese Rekombinations-

¹⁾ J. LANGMUIR, Journ. Am. Chem. Soc. **29**, 153, 1926. J. LANGMUIR und WEINMANN, Gen. electr. Rev. **29**, 159, 1926. Vgl. auch den Bericht von K. F. BONHOEFFER, Ergebn. der ex. Naturw. **6**, 201, 1927.

geschwindigkeit wird die verwendbare Strahllänge und damit der Abstand des Werkstückes vom Lichtbogen begrenzt.

In der vorliegenden Arbeit sollen die Verhältnisse insbesondere im Hinblick auf die zweite Frage studiert werden.

Man hat früher immer erwartet, dass derartige Vereinigungsreaktionen im Gas, wenn sie stattfinden, sehr rasch vor sich gehen, während schon aus der Verwendbarkeit des erwähnten Verfahrens folgt, dass in einer Zeit von $\frac{1}{10}$ sec noch eine merkliche Zahl von Atomen sich nicht vereinigt hat. Im folgenden wird über Untersuchungen berichtet, die direkt den Dissoziationsgrad als Funktion der Anfangskonzentration, der Zeit und der Temperatur zu verfolgen gestatten. Hierbei ist die Definition des Dissoziationsgrades so getroffen, wie dies im Interesse der technischen Anwendung zweckmässig erscheint; es wird nämlich die bei der katalytischen Vereinigung freiwerdende Wärmemenge als Mass für den Dissoziationsgrad betrachtet. Diese Definition ist mit der physikalisch nächstliegenden nicht identisch, denn bei der Katalyse werden eventuell vorhandene stark angeregte Moleküle ihre Energie gleichfalls abgeben, und es werden daher die Moleküle, deren Schwingungsenergie mit der Dissoziationsarbeit vergleichbar ist, zum Teil als dissoziiert gezählt. Auf diese Weise bekommt man jedenfalls diejenige Bestimmung des Dissoziationsgrades, die von Interesse ist.

Eine zusammenfassende Arbeit BONHOEFFERS in den „Ergebnissen der exakten Naturwissenschaften“ (1) enthält das bis 1927 über atomaren Wasserstoff Bekannte. Das *chemische* Verhalten des atomaren Wasserstoffes scheint dadurch so ziemlich geklärt. In dem Absatz über chemische Reaktionen werden Reaktionen des atomaren Wasserstoffes mit Metallen, Metalloiden Wasserstoffverbindungen, Oxyden, Halogeniden und Sulfiden der Metalle und Kohlenstoffverbindungen ausführlich besprochen. Ein weiterer Beitrag zu diesem Gegenstand ist die Arbeit von G. SCHULZE und E. MÜLLER über Bleiwasserstoff (2).

Die Kenntnis der Vereinigung des atomaren Wasserstoffes zu Molekülen hingegen ist trotz vieler Arbeiten noch nicht völlig geklärt. Namentlich ist *gar nichts* bekannt über Wiedervereinigung des atomaren Wasserstoffes bei hohem Druck. Mit einiger Gewissheit kann die Wärmetönung der Vereinigung von 2 Mol atomarem Wasserstoff zu 1 Mol molekularem bei konstantem Druck mit 90.000 cal angenommen werden. Untersuchungen über Wärmetönung wurden ausgeführt von LANGMUIR (3), WITMER (4), DIECK und HOPFIELD (5), WOHL (6), BODENSTEIN und JUNG (7) und BONHOEFFER (8).

BONHOEFFER (1) stellt eine Reihenfolge der Metalle nach ihrer katalytischen Wirksamkeit auf. Sie lautet:



Wie weit diese Metalle sich bei der Reaktion vergiften können, ist noch nicht geklärt. Raues Glas und Porzellan zeigen bedeutende Erwärmungen (1), wenn sie mit atomarem Wasserstoff in Berührung kommen. Glasoberflächen können durch Sauerstoff (9) und Wasser vergiftet werden, das heisst, ihre katalytische Eigenschaft, betreffend die Vereinigung von atomarem Wasserstoff, weitgehend vermindert, beziehungsweise aufgehoben werden. Chemilumineszenzen, die von BONHOEFFER (10) untersucht wurden, würden auf eine Vereinigung durch Dreierstösse hinweisen, doch ist das allein kein Beweis, wie auch BONHOEFFER (1), S. 217, feststellt.

Die homogene Vereinigung von atomarem Wasserstoff ist noch nicht genügend untersucht worden. Einer Auffassung, nach der die Vereinigung mit sehr grosser Geschwindigkeit verlaufen sollte, widersprachen die Beobachtungen, die WOOD (11) über die Diffusion von atomarem Wasserstoff machte. BONHOEFFER (12) bestimmte später eine Lebensdauer von ungefähr 0,33 sec für atomaren Wasserstoff. Das bedeutet, dass nur jeder millionste Stoss zwischen zwei Wasserstoffatomen zur Molekülbildung führt. Aus diesem Grunde wurde ein Dreierstossmechanismus für die Wasserstoffmolekülbildung angenommen. Im weiteren wurde die Vereinigung von atomarem Wasserstoff durch SENFTLEBEN und O. RIECHEMEIER (13), v. WARTENBERG und SCHULZE (14) und SMALLWOOD und STEINER (15) untersucht, welche Arbeiten später noch diskutiert werden sollen. Letztgenannte Arbeiten wurden alle bei niedrigem Druck ausgeführt. Ungefähr 0,1 bis 1 mm Hg und Volumkonzentrationen von atomarem Wasserstoff bis maximal ungefähr 60%.

In vorliegender Arbeit soll nun eine Methode ausgearbeitet werden, mit welcher der zeitliche Verlauf der Konzentrationsabnahme des atomaren Wasserstoffes bei hohem Druck festgestellt und die Temperaturabhängigkeit der Vereinigungsgeschwindigkeit untersucht werden kann. Daraus werden dann Schlüsse auf die Reaktionsordnung gezogen.

2. Apparatur und Gang der Messung.

Zur Untersuchung der Vereinigungsgeschwindigkeit des atomaren Wasserstoffes wurde eine Apparatur folgender Art entwickelt.

Bei B befindet sich ein Lichtbogen, in welchem der atomare Wasserstoff erzeugt wird. Zur Kühlung befindet sich darum herum ein Kalorimeter III, durch das kontinuierlich Wasser fließt. R ist ein Pyrexglasrohr, durch welches das wasserstoffatomare Wasserstoff-Gemisch nach dem Austritt aus dem Lichtbogen strömt. Es wird wieder zur Kühlung von einem Kalorimeter II umgeben, in dem Wasser strömt. Nach Austritt aus dem Rohre R

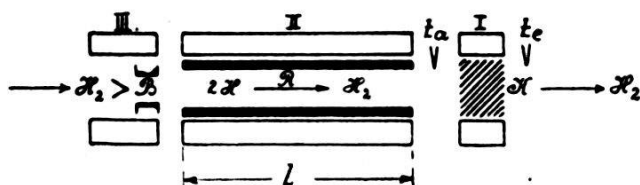


Fig. 1.

wird der Wasserstoff durch einen Katalysator K geleitet, in welchem sich der noch vorhandene atomare Wasserstoff zu molekularem vereinigt. Die Temperatur des Gases kann durch Thermoelemente t_a und t_e vor und hinter dem Katalysator bestimmt werden. Auch den Katalysator umgibt ein Wasserkalorimeter (1). Durch Änderung der Rohrlänge l , der Strömgeschwindigkeit v des Gases und der im Bogen zugeführten Energiemenge lässt sich das Gas bei verschiedenen Verhältnissen untersuchen. Man kann so für jede Rohrlänge l Messreihen als Kurvenscharen folgender Art für die Stelle vor dem Katalysator aufnehmen:

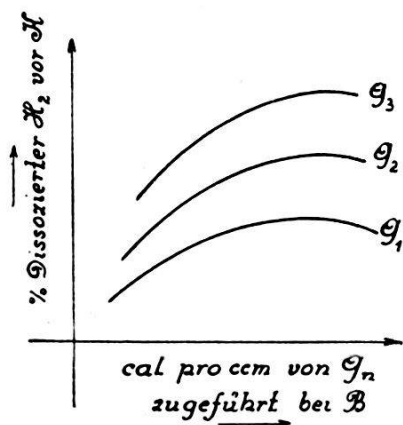


Fig. 2.

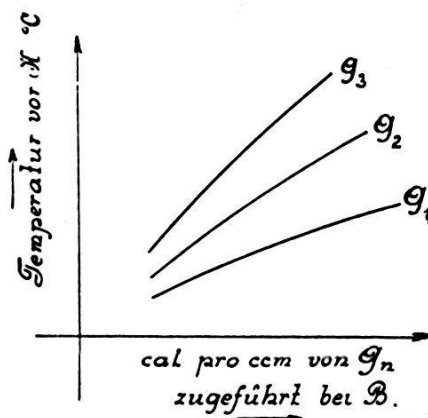


Fig. 3.

In Figur 2 wird der Prozentgehalt von dissoziiertem Wasserstoff vor dem Katalysator in Funktion der pro Kubikzentimeter der strömenden Wasserstoffmenge G bei B zugeführten Energie (cal) dargestellt. Als Parameter wurde die Gasmenge G_n variiert. In ähnlicher Weise wird in Figur 3 die Temperatur t_a °C vor dem Katalysator dargestellt. Aus diesen Kurvenscharen kann die

Abnahme der Volumkonzentration des atomaren Wasserstoffes als Funktion der Zeit ermittelt werden, wie in einem späteren Abschnitt gezeigt werden soll.

a) Der Lichtbogen.

Als wesentlicher Teil der Apparatur sollte der Lichtbogen, in dem der atomare Wasserstoff erzeugt wurde, zuerst untersucht werden. Es gelangte hierzu eine Apparatur folgender Art zur Verwendung. -

In einem Glasrohr von der Wandstärke 1 cm (*GR*) waren an beiden Enden zwei Korkringe mit Wasserglas eingekittet

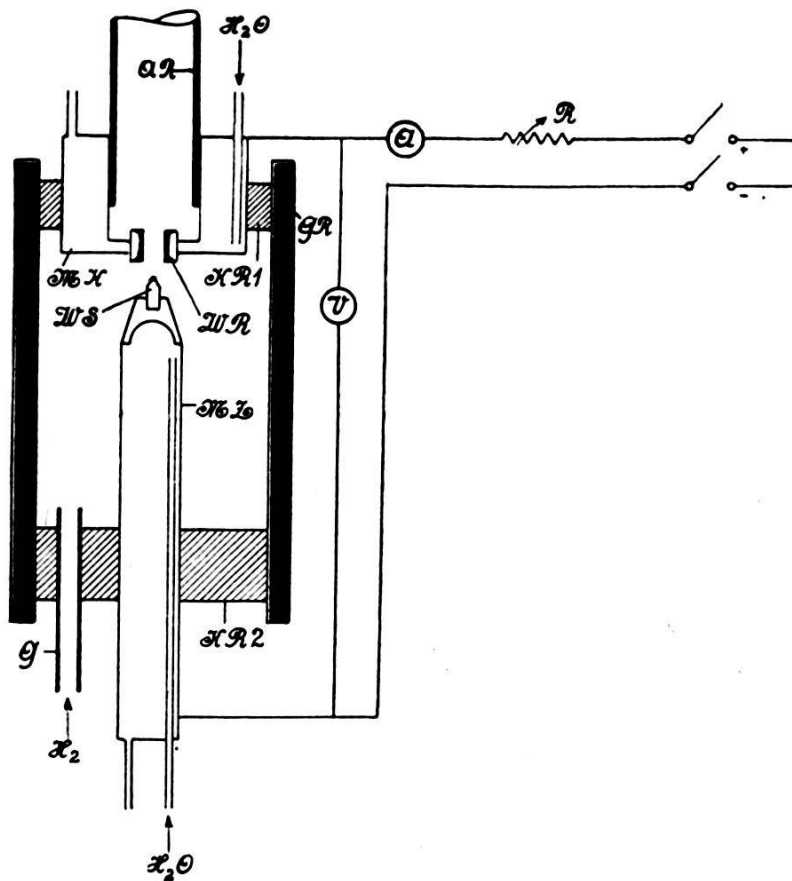


Fig. 4.

(*KR 1* und *KR 2*), im unteren Korkringe konnte ein Messingzylinder (*MZ*), der mit Wasser gekühlt wurde und mit Vakuumsfett gegen den Kork abgedichtet war, auf und ab gleiten. Am Ende dieses Zylinders war in einer Haube ein Wolframstift (*WS*) eingelassen. Am oberen Ende des Glasrohres (*GR*) war im Korkring (*KR 1*) ein Messingkühler (*MK*) mit Wasserglas eingekittet. Im unteren Ende dieses Kühlers befand sich ein Ring, in dem ein Wolframröhrchen (*WR*) eingefasst war. Weiter befand sich

oben eingekittet ein Abzugsrohr (AR), durch das der Wasserstoff der unten durch ein Glasrohr (G) zugeführt, oben abgeführt werden konnte. Durch am Messingzylinder und am Messingkühler angelötete elektrische Leitungen konnte ein Lichtbogen zwischen dem Wolframstäbchen und dem Wolframröhrchen erzeugt werden. Der Lichtbogen wurde durch ein Ampèremeter (A) und ein Voltmeter (V) kontrolliert und durch den Widerstand (R) geregelt.

Eine Anordnung dieser Art entsprach aber nicht den Anforderungen, die an den Bogen gestellt werden. Der Lichtbogen zeigte sich nämlich ausserordentlich instabil und der Strom schwankte sehr stark. Auch riss er schon bei kleinen Erhöhungen der Strömgeschwindigkeit des Wasserstoffes ab. Die Aureole des Lichtbogens war sehr klein.

Es musste also eine Anordnung getroffen werden, durch

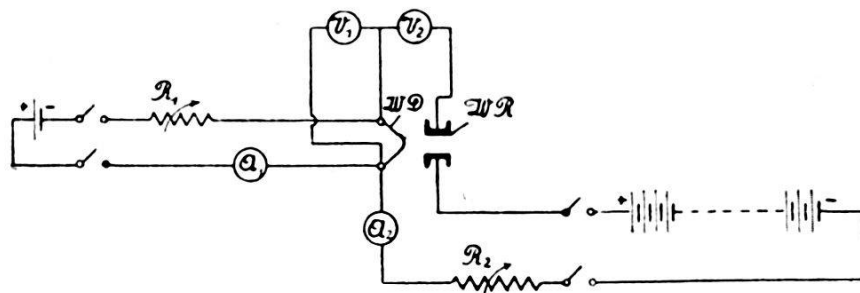


Fig. 5.

die die obigen Übelstände vermieden werden konnten, was auf folgende Art gelang:

Der Grund für die Instabilität des Lichtbogens bestand darin, dass der sehr gut wärmeleitende Wasserstoff den Austrittskrater des Lichtbogens sehr stark abkühlte. Die Elektronenemission der glühenden Kathode wird dadurch behindert. Durch ungleichmässiges Strömen des Wasserstoffes, das durch Wirbelung und ungenaues Arbeiten des Reduzierventiles der Wasserstoffbombe verursacht war, wurde die Grösse und die Temperatur des Kraters ausserordentlich stark geändert, was sprunghafte Intensitätsänderungen des Bogenstromes, beziehungsweise der Bogenspannung zur Folge hatte. Um eine konstante Elektronenemission zu erreichen, musste die Temperatur des Kraters möglichst konstant gehalten werden. Der Wolframstift (WS) wurde deshalb durch einen heizbaren Wolframdraht ersetzt. Die neue Anordnung hatte demnach folgende Gestalt (siehe Figur 5).

Das Schema der Anordnung bedarf keiner besonderen Erklärung. WD ist der jetzt den Wolframstift ersetzende Glühdraht, demgegenüber sich wiederum das Wolframröhrchen (WR) befindet.

Versuche mit verschiedenen Glühdrähten zeigten einen 0,8 mm starken und 60 bis 70 mm langen Draht als den geeignetsten. Bei 6 bis 10 Amp. begann der Wolframdraht (wenn der Bogen in Betrieb war (an der Krümmung gleichmässig zu glühen und die Kontrollinstrumente des Lichtbogens zeigten einen konstanten Ausschlag an, der sich nur minimal änderte. Die schwachen Änderungen hatten ihren Grund im Wandern des Auftreffpunktes des Lichtbogens auf dem Wolframröhrchen. Der Lichtbogen konnte nun auf eine beliebige Stromstärke, beziehungsweise Spannung eingestellt werden, wodurch jede Messreihe reproduzierbar wurde. Die Aureole, die früher sehr schwach war, wurde jetzt breiter. Sie hatte bei einem Lichtbogen von 8 Amp. Stromstärke und 5 mm Länge eine Breite von ungefähr 12 mm. Auch mit dem Wolframröhrchen wurde experimentiert. Es wurde z. B. durch flache Trichter ersetzt. Diese Anordnung bewährte sich schlecht. Die Trichterchen, die mir zur Verfügung standen, waren aus Wolframblech von einer Stärke von etwa 0,7 mm gefertigt. Es traten im Material Wärmestauungen auf und die Folge war ein Schmelzen, beziehungsweise Verdampfen des Wolframs. Dieser Vorgang verlief sehr schnell und die Folge davon war wieder ein unregelmässiges Arbeiten des Lichtbogens. Durch ausreichende Kühlung der Fassung des Wolframröhrchens konnte ein Schmelzen verhindert werden. Das Wolframröhrchen hatte folgende Dimensionen: Eine Länge von 9 mm, einen inneren Durchmesser von 3 mm und eine Wandstärke von 2,5 mm.

b) Der Dissoziationsapparat.

Figur 6 stellt die ganze Apparatur halbschematisch dar. Es soll jetzt der linke Teil der Figur, der den Dissoziationsapparat darstellt, besprochen werden. Er besteht im wesentlichen aus vier Teilen.

1. Dem hinteren Endstück (*E*). An diesem Teil befinden sich die 3 Wasserstoffzufuhrrohren (*W*), die unter 120° gegeneinander versetzt, in den inneren Raum einmünden. Ferner die Gewindereguliereinrichtung (*R*) zum Einstellen der Lichtbogenlänge, mit den beiden Führungsstiften (*F*) und schliesslich der Röhrenstopfbüchse (*S*), in der, mit Vakuumfett abgedichtet, die Glühkathodenhülse (*H*) gleitet.

2. Der Glühkathode. In einer Hülse (*H*) liegen in Isolationsmaterial (Bakelit) eingebettet Kupferleiter (*K*) mit Klemmen (*KL*) versehen, zwischen deren Enden der Wolframdraht (*WD*) ausgespannt ist.

3. Dem Kühlmantel mit dem Beobachtungsrohr (*B*) für den Lichtbogen, in den 2 Glasscheiben dicht eingekittet sind.

4. Dem vorderen Endstück (*VE*). Es enthält einen Kühlraum (*KR*) und die Haltevorrichtung (*HV*) für das Wolfram-

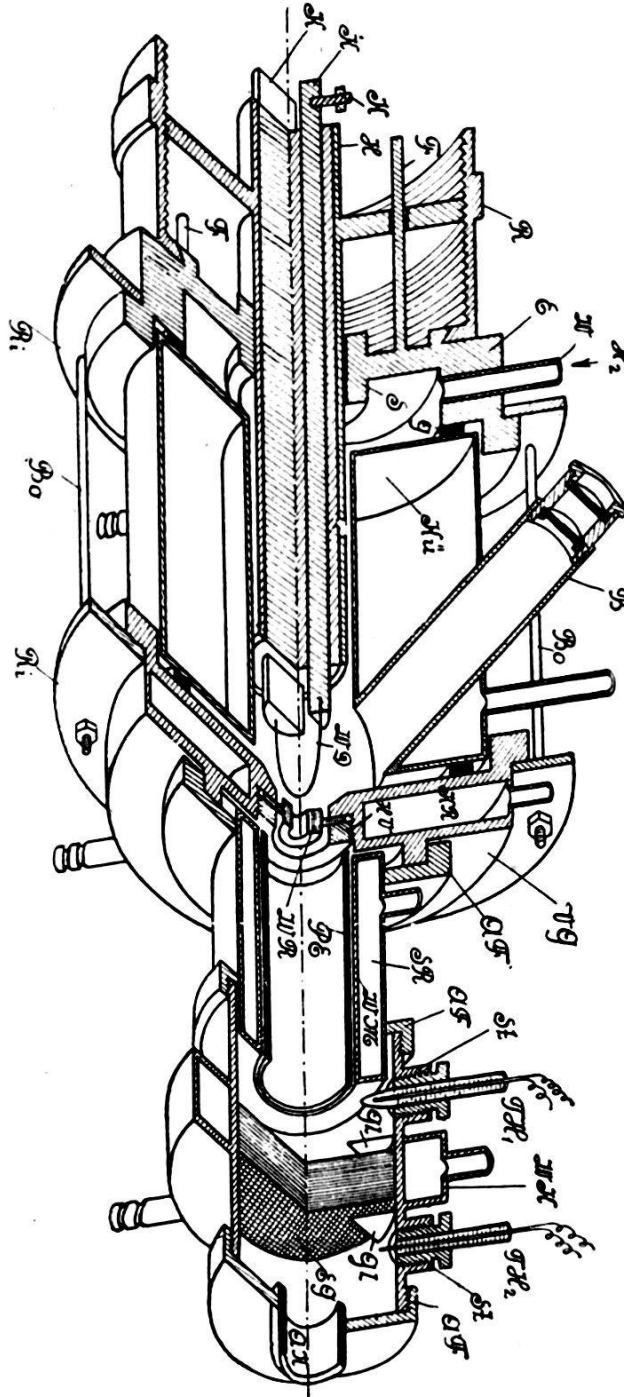


Fig. 6.

röhrchen (*WR*) und einen abgedichteten Flansch (*AF*), in den die verschiedenen Strömrohre (*SR*) eingekittet wurden.

Zusammengehalten wurde der ganze Apparat durch 6 Bolzen (*BO*) mit Endmuttern, die 2 Ringe (*R_i*) der vorderen und hin-

teren Endstücke zusammenziehen. Dazwischen befindet sich der Kühlraum (*KU*) mit den beiden Gummidichtungen (*G*). Durch Anziehen der beiden Endmuttern der Bolzen (*BO*) liess sich der ganze Apparat fest und dicht zusammensetzen. Dieser Apparat ist imstande, sekundlich bis 200 ccm Wasserstoff zu 50% zu dissoziieren. Er bildet also einen handlichen Apparat zur Herstellung von atomarem Wasserstoff. Durch Vergrösserung lässt sich seine Leistungsfähigkeit noch weiter steigern. Was seine Ausgestaltung anbetrifft, sind verschiedene Vereinfachungen möglich, wodurch er gedrängter gebaut werden kann.

c) Das Strömrohr.

Das Strömrohr (*SR*) besteht aus einem Pyrexglaseinsatz (*PE*) und einem Wassermantel (*WM*). Es reicht mit dem hinteren Ende in den Abdichtungsflansch (*AF*) des Dissoziationsapparates hinein und mit dem vorderen Ende in die Rekombinationskammer. Für Messungen wurden Strömrohre verschiedener Länge, 6 bis 24 cm, verwendet.

d) Die Rekombinationskammer.

Die Rekombinationskammer wurde aus einem Messingrohr hergestellt. An beiden Enden mit Abdichteflanschen versehen, befindet sich in der Mitte des Rohres ein System von Eisendrahtgittern (*EG*), (15 Stück), zwischen welche Platinasbest gebracht wurde. Das unreine Eisen ist an sich schon ein sehr guter Katalysator und der Platinasbest sollte nur noch die übrig bleibenden Spuren des atomaren Wasserstoffes rekombinieren. Aussen um den Katalysator herum befindet sich das Kalorimeter (*WK*) zur Ermittlung der abfliessenden Wärmemengen. Vor und hinter dem Katalysator befinden sich in einem Stutzen (*ST*) einschraubbar die Thermoelemente (*TH* 1 und *TH* 2). In einem mit Gewinde für die Stutzen versehenen Röhrchen wurde ein Pyrexglasrohr mit Glyzerin und Bleiglätte eingekittet. Im Pyrexglasrohr befanden sich in erstarrtem Kaolin und Wasserglas eingebettet die Enden der Thermoelementdrähte. Die Hartlotstelle ragte beim Thermoelemente (*TH* 1) frei in den auf ungefähr 0,1 bis 0,2 mm ausgezogenen, in die Rekombinationskammer hineinführenden, zugeschmolzenen Teil des Pyrexglasrohres hinein.

Diese feine Glasmembrane sollte dazu dienen, dass kein atomarer Wasserstoff auf die Lötstelle des Thermoelementes auftrifft, um dort rekombinierend höhere Temperaturen vorzutauschen. Beim Thermoelement (*TH* 2) wurde die Glasmembrane

weggelassen, da es ja in Wasserstoffatmosphäre ohne atomaren Wasserstoff zu messen hat. Es wurden Eisen-Konstant enthermoelemente, die bis zu 444°C (das Eichbad wurde durch siedenden Schwefel hergestellt) geeicht, verwendet. Nach Einbau in die Apparatur wurden die Thermoelemente nachgeeicht. Zur Verwendung hiezu kam folgende Hilfsapparatur (Fig. 7).

Ein Metallrohr (M), durch das Stickstoff strömte, wurde durch die Flamme eines Bunsenbrenners erwärmt. Das Ende

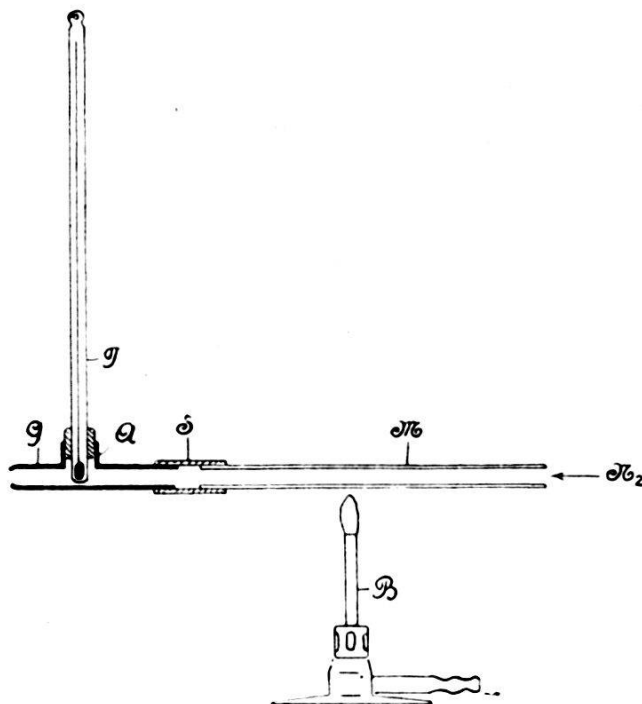


Fig. 7.

dieses Rohres war mit einer Glasdüse (G) verbunden durch das Schlauchstück (S). In die Glasdüse reichte durch den aufgeschmolzenen Ansatz (A) ein Thermometer (T) hinein, mit dem die Temperatur des schnell strömenden Stickstoffes gemessen werden konnte. Mit dieser Apparatur wurden die Lötstellen der Thermoelemente angeblasen und die von ihnen angezeigte Temperatur mit der vom Thermometer angezeigten verglichen. Es wurde darauf geachtet, dass nicht die umgebenden Apparaturteile erwärmt wurden. Beim Vergleich der Temperaturbestimmungen liess sich kein merklicher Unterschied feststellen. Dies mag als Beweis dafür dienen, dass die Thermoelemente richtig eingebaut wurden und keine nennenswerten Wärmeableitungen, die falsche, beziehungsweise zu niedrige Temperaturen hätten vortäuschen können, vorhanden waren. Auf Fragen, die mit heterogenen Reaktionen in Bezug auf falsche Temperaturmessungen in Verbindung stehen, werden wir unten zurückkommen. Um Temperaturfälschungen, die durch Strahlung des glühenden

Katalysators hätten hervorgerufen werden können, zu vermeiden, wurden die Thermoelemente vom Katalysator durch glatte Glimmerplättchen abgeschirmt.

Durch ein Abzugsrohr (*AR*) (Figur 6) wurde der Wasserstoff zum Apparat für die Messung der sekundlich strömenden Gasmenge geleitet. An dieser Stelle sei noch erörtert, wie die Thermometer an den Kalorimetern I, II und III angebracht wurden.

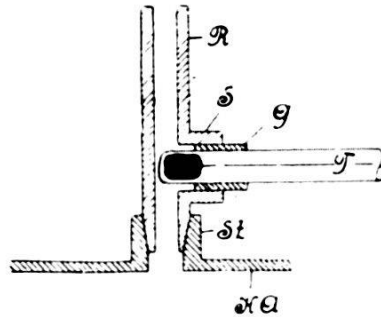


Fig. 8.

In Figur 8 ist die Anordnung angegeben. In einem kurzen Stutzen (*ST*), der auf dem Kalorimeter aufgelötet ist, steckt in einem Konus (*K*) eingeschliffen der Thermometerträger. Er besteht aus einem Rohrstück (*R*), auf das ein Stutzen (*S*) aufgelötet ist. In diesem Stutzen steckt, mit einem Gummischlauchstück abgedichtet, das Thermometer, das mit seinem Quecksilberbehälter in das Rohrstück (*R*) hineinragt, durch das das Wasser des Kalorimeters strömt.

e) Messung der Gasmenge.

Die Messung der sekundlich durch die Apparatur strömenden Gasmenge geschah auf folgende Art (Fig. 9).

In obiger Figur ist eine pneumatische Wanne dargestellt, welche mit einer Hilfseinrichtung, bestehend aus einer Wasserstrahlpumpe (*P*) und einem Hahn (*H*) messbereit gemacht werden konnte. Durch geeignetes Einstellen der beiden Hähne (*H I* und *H II*) kann der Wasserstoffstrom einmal in den Abzug und zum anderen Male in das kalibrierte Messgefäß geleitet werden. Während der Messung wurde es in das Messgefäß geleitet. Vermittels einer Stoppuhr konnte auf diese Art die Gasmenge pro sec bestimmt werden. Diese Methode wurde angewendet, da die zur Verfügung stehenden Gas-Messuhren sich als zu ungenau erwiesen und Stauringe oder Venturirohre nicht mit der notwendig erscheinenden Messgenauigkeit geliefert werden konnten.

Was die Aufstellung der Apparatur anbetrifft, so erfolgte sie durch 2 Stützen, die an den Bolzen (*BO*) (Figur 6) der Disso-

ziationsapparatur, in der Mitte einerseits und durch Klammern, die 3 mm dick mit Kork ausgefüllt waren, die die Rekombinationskammer hielten, anderseits.

Es ist nun zu diskutieren, in wieweit irgendwelcher Wärmeabfluss von der Apparatur möglich gewesen ist, der die Messungen hätte beeinflussen können. Es sind hiefür drei Möglichkeiten in Betracht zu ziehen, nämlich Leitung, Strahlung und Konvektion.

Was die Leitung anbetrifft, so konnte sie nur dort auftreten, wo die Apparatur gestützt gewesen ist. Es war dies am Dissoziationsapparat und an der Rekombinationskammer der Fall. Der Dissoziationsapparat war durch zwei Messingfüsse gestützt, die in der Mitte zweier Bolzen (*Bo*) (siehe Figur 6) befestigt waren.

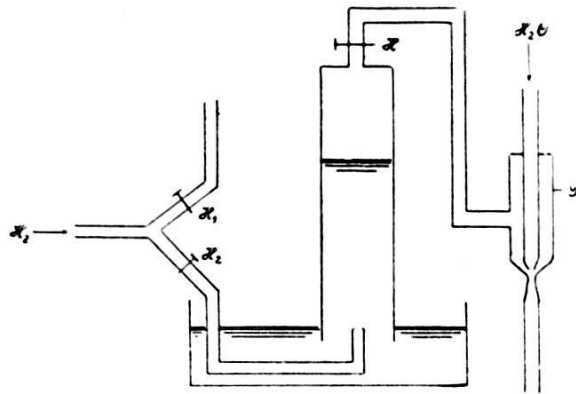


Fig. 9.

Diese Bolzen endeten an zwei Bakelitringen, durch die der Dissoziationsapparat zusammengehalten wurde. Nun ist aber Bakelit ein sehr guter Wärmeisolator, so dass es nicht möglich gewesen ist, dass eine nennenswerte Wärmemenge über diesen Weg abfloss. Ähnlich lagen die Verhältnisse an der Rekombinationskammer, wo zwei mit Kork ausgelegte Klammern die Rekombinationskammer hielten. Die Temperaturdifferenz betrug maximal ungefähr 5 bis 7 Grad Celsius, was bei 2,5 mm Korkzwischenlage und zirka 8 bis 10 cm² Auflagefläche keinen besonderen Wärmestrom aufkommen lässt. Demnach kann man sagen, dass durch Leitung keine wesentliche Wärmemenge abgeflossen ist.

Die Aussentemperatur der Apparatur betrug bis auf einen noch zu besprechenden Teil des Dissoziationsapparates ungefähr 20 bis 25 Grad Celsius gegenüber einer Zimmertemperatur von 17 bis 20 Grad Celsius. Es ist also anzunehmen, dass kein nennenswerter Wärmeverlust durch die Strahlung auftrat, da ungefähr soviel abgestrahlt wurde, als durch die Strahlung der Gegenstände des warmen Zimmers an Strahlung aufgenommen wurde.

Einzig an dem Abdichtungsflansch (AF) (siehe Figur 6) des Dissoziationsapparates und an dem vorderen Endstücke (VG) traten höhere Temperaturen auf, 35 bis maximal 50 Grad Celsius. Es lässt sich die hier durch Strahlung abgeführte Wärme mit 1 bis 5 cal/sec abschätzen.

Wärmeleitung durch Konvektion wird auch nur an der eben erwähnten Stelle aufgetreten sein, da sie als einzige warme senkrechte Flächen aufweist. Sie beträgt grössenordnungsweise gleich viel. Diese 10 Kalorien sind ungefähr die in der Wärmebilanz (Seite 57) angeführte, durch Kalorimetermessung nicht eingedekte Wärmemenge, sie machen einen geringen Bruchteil der Gesamtwärmen aus.

3. Die Vorgänge in der Apparatur.

a) Im Lichtbogen.

Nachdem der Glühdraht bis zum schwachen Glühen aufgeheizt war, wurde er an das Wolframröhrchen herangeschraubt. Der Lichtbogen zündete und wurde auf einige Millimeter ausgezogen. Durch folgende kleine Untersuchung mögen die Vorgänge im Lichtbogen diskutiert werden.

Es werde die Annahme gemacht, dass sich in der Zone zwischen dem Glühdraht und dem Wolframröhrchen ein thermisches Gleichgewicht einstelle. Es soll nun untersucht werden, welche Dissoziationsgrade des Wasserstoffes den jeweiligen Lichtbogenenergien entsprechen.

Die Konstanten seien folgendermassen angesetzt: Die spezifische Wärme des Wasserstoffes $c_{pH} = 3,41$ cal/gr C^0 . Die Wärmetönung ($H_2 + W = 2 H$), $W = 90.000$ cal/2 gr H_2 . Die Dissoziationsgrade des Wasserstoffes für die verschiedenen Temperaturen betragen nach den Angaben von LANGMUIR (16):

Absolute Temperatur T	Dissoziations- grad X	Absolute Temperatur T	Dissoziations- grad X
2200	0,0092	3000	0,1300
2300	0,0145	3100	0,1700
2400	0,0216	3200	0,2100
2500	0,0315	3300	0,2500
2600	0,0440	3400	0,2900
2700	0,0610	3500	0,3400
2800	0,0810	4000	0,6100
2900	0,1050		

In Figur 10 sind in Funktion der Temperatur die Dissoziationsgrade X in Dezimalen aufgetragen und darüber jene Energie, beziehungsweise Wärmemengen, die nötig sind, 1 ccm des einströmenden Wasserstoffes von Zimmertemperatur auf die jeweilige Temperatur zu erwärmen. Man kann auch in jenem Dia-

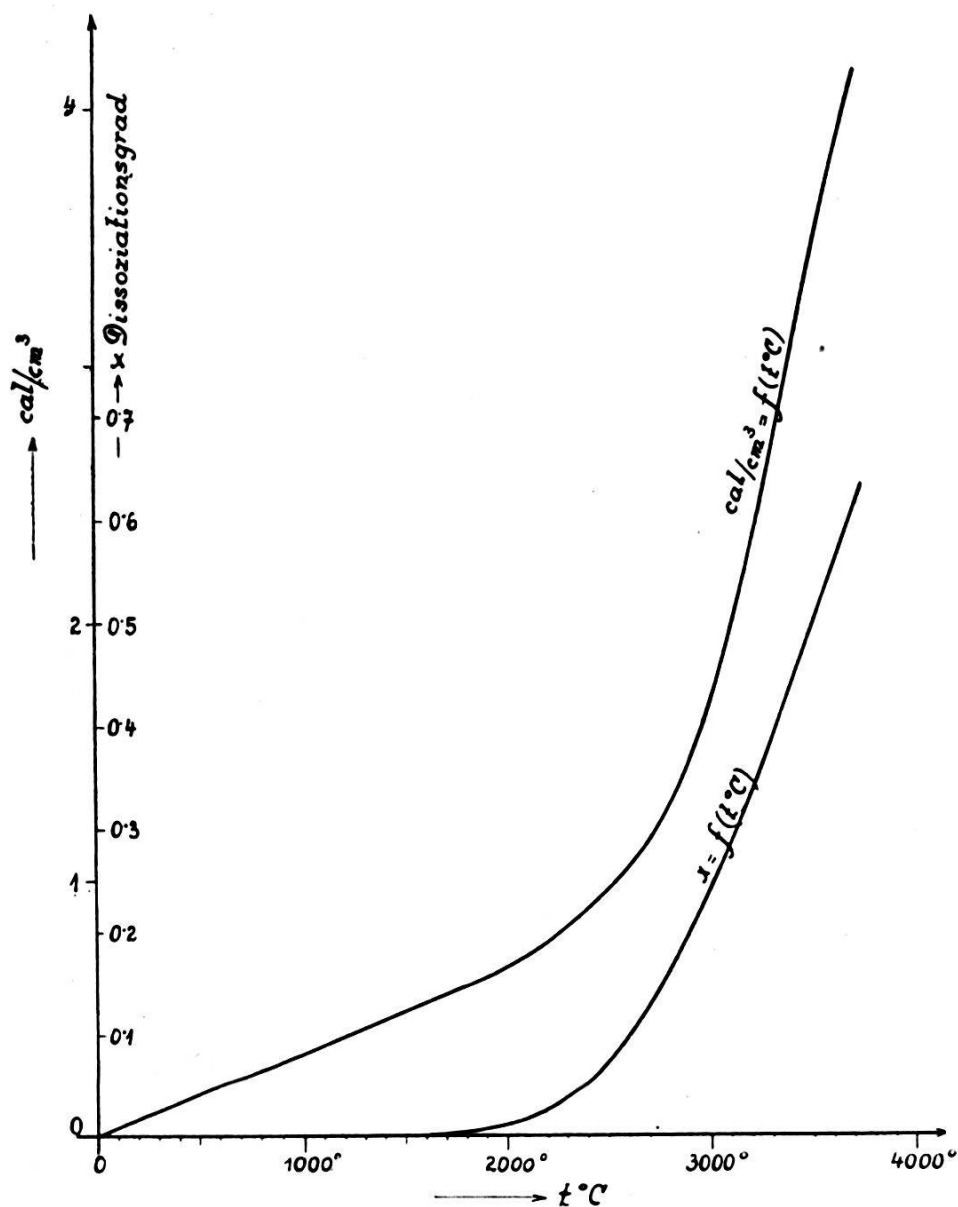


Fig. 10.

gramm jeden, dem thermischen Gleichgewicht entsprechenden Dissoziationsgrad ablesen. Die Wärmemengen, mit denen gemessen wurde, bewegten sich zwischen 0,4 bis 0,7 cal/cm³. Für diese Wärmemengen konnte man, nachdem das Gas eine 8 cm lange Strombahn durchlaufen hatte, deren Durchmesser zirka 1,8 cm betrug, bei einer strömenden Gasmenge von 150 ccm/sec (in kaltem Zustande gemessen) Dissoziationsgrade von $X = 0,041$ bis $X = 0,0715$ nachweisen. Das Gas braucht zur Zurücklegung

dieses Weges etwa 0,01 sec. Die Halbwertzeit, das ist die Zeit, in der die Konzentration auf die Hälfte herabsinkt, beträgt bei den in Frage kommenden Temperaturen etwa 0,01 sec und weniger¹⁾. Die Konzentration nach durchlaufener Strombahn ist also sicher schon mindestens auf 50% der Anfangskonzentration herabgesunken. Die Anfangskonzentrationen waren also ungefähr $X = 0,08$ bis $X = 0,15$. Diese Konzentrationen verlangen aber gemäss dem thermischen Gleichgewichte Wärmemengen von 0,96 bis 1,22 cal für den Kubikzentimeter. Da aber nur 0,4 bis 0,7 cal/cm² zugeführt wurden, lässt dies den Schluss zu, dass der Dissoziationsvorgang wohl in erster Linie in der Aureole durch Stösse von Elektronen und am glühenden Wolframdraht vor sich geht, und nicht nach einem thermischen Gleichgewicht an die gerade herrschende Temperatur gebunden ist.

b) Im Strömrohr.

Zur Beobachtung der Vorgänge im Strömrohr wurde folgendes unternommen. Ein ungekühltes Glasrohr sprang jedesmal nach dem Zünden des Lichtbogens innerhalb weniger Sekunden. Auch die Wasserglas-Asbestdichtung am Dissoziationsapparat erwies sich wegen geringer Hitzebeständigkeit als völlig ungeeignet.

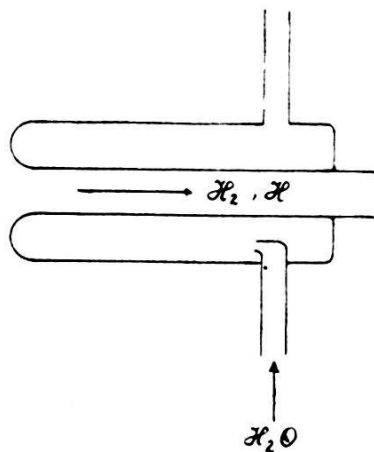


Fig. 11.

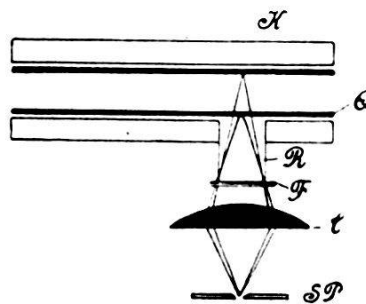


Fig. 12.

Es wurde ein Strömrohr folgender Art entworfen, mit dem es möglich war, Untersuchungen bis zur Dauer von mehreren Minuten auszudehnen. Fig. 11 zeigt dieses aus Pyrexglas im Sauerstoffgebläse hergestellte Rohr²⁾.

Nach dem Einschalten des Lichtbogens liess sich ausser einer starken Erwärmung der Gefässwände anfänglich nichts

¹⁾ Auf die Temperaturabhängigkeit der Halbwertzeit soll später noch ausführlich zurückgekommen werden.

²⁾ Ein Strömrohr nach Fig. 6 gestattet Betriebszeiten von vielen Stunden.

konstatieren. Nach ungefähr 10 Sekunden aber setzte eine, über das ganze Rohr gleichmässig verteilte, sehr schwache Lumineszenz ein, deren Stärke weiterhin konstant blieb. Lumineszenzen dieser Art wurden schon von WOOD und BONHOEFFER (11) konstatiert und mit dem Vorhandensein von atomarem Wasserstoff in Verbindung gebracht worden. Alles was die Existenz des atomaren Wasserstoffes vernichtet, vernichtet auch diese Lumineszenz. Die Vorgänge sind also wie folgt zu verstehen. Anfänglich wirkt die Gefässwand katalytisch auf die Vereinigung des atomaren Wasserstoffes zu molekularem. Dann tritt Vergiftung der Wand ein, und der atomare Wasserstoff, der durch das Rohr strömt, erzeugt mit den Verunreinigungen jene Chemilumineszenzen. Es wurde noch untersucht, ob die Verunreinigungen wesentlich zur Vereinigung des atomaren Wasserstoffes beitragen. Dies geschah auf folgende Art.

In Figur 12 sieht man ein Quarzrohr (Q), das mit einem Kühlmantel (K) umgeben ist, aus dem durch ein mit einem Quarz-

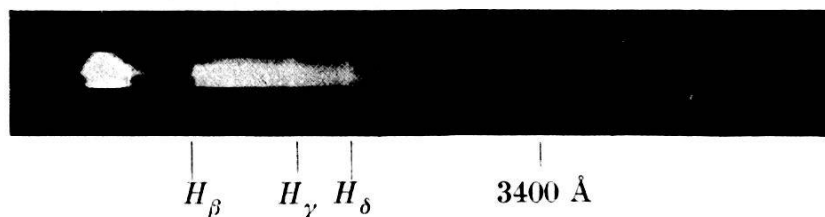


Fig. 13.

fensterchen (F) abgeschlossenen Rohr (R), das Licht aus dem Innern auf den Quarzkondensator des Quarzspektrographen fallen konnte. Eine Überschlagrechnung ergab, dass ungefähr eine Kalorie sekundlich als Lichtenergie auf den Spalt auftreffen müsste, wenn die Rekombination des atomaren Wasserstoffes wesentlich an die Lumineszenz geknüpft wäre. Nach einer Expositionszeit von 10 Minuten konnte auf der Platte ein kontinuierliches Spektrum festgestellt werden, das bei 3400 ÅE verschwand. Auch wurden die H_{β} , H_{γ} , H_{δ} Linien der Balmerreihe vorgefunden, die aber aus dem Lichtbogen stammen. Das durch Reflektion an den Wänden eingestrahelte Bogenlicht liess sich nicht völlig vermeiden. Linien im Ultravioletten, die einer Wärmetönung von 90,000 Kalorien entsprechen würden, liessen sich nach 10 Minuten andauernder Belichtungszeit nicht feststellen. Fig. 13 gibt eine Kopie der Spektralaufnahme wieder. (Das Minimum im Gelb rührt von der Platte her. Bei Verwendung anderer Plattensorten¹⁾ tritt es nicht auf.)

¹⁾ Hauff-Flavin.

Die spektroskopische Untersuchung gibt demnach für die Kenntnis der Rekombination des atomaren Wasserstoffes ein negatives Resultat. Die Lichtmengen, die ausgestrahlt werden, sind unverhältnismässig klein, also bedeutungslos für den eigentlichen homogenen Rekombinationsvorgang.

Bei der Betätigung des Dissoziationsapparates ist es unvermeidlich, dass ein wenig Wolfram verdampft. Dieses hätte vielleicht zur Fälschung der Resultate führen können. Es wurde daher der Einfluss des verdampften Wolframs näher untersucht. Zuerst wurden Versuche mit frisch gereinigter Apparatur gemacht und hierauf der Glühdraht mit 80 Amp. geheizt und der Lichtbogen ausgezogen. Nachdem nun die Apparatur nach einiger Zeit innen mit einer Wolframschicht ausgekleidet war, wurden die Messungen wiederholt. Es ergab sich dasselbe Resultat. Hätte das Wolfram einigen Einfluss gehabt, so hätte der Dissoziationsgrad abnehmen müssen. Die Messungen, die am Anfang einer Messreihe vorgenommen wurden, liessen sich auch sonst nach Ablauf einer mehrstündigen Betriebszeit der Apparatur völlig reproduzieren.

c) Die Vorgänge im Rekombinationsapparat.

Die Vorgänge im Rekombinationsapparat sind sehr einfach. Es wird die Temperatur des strömenden Gases vor und nach dem Katalysator (t_a und t_e) gemessen und die Wärmemenge im Kalorimeter, das den Katalysator umgibt, bestimmt. Die Bestimmung des Bruchteiles X des dissoziierten Wasserstoffes verlief wie folgt:

$$R' = c_{p\text{H}_2} (t_e - t_a) \frac{2 \cdot G}{22\,400}$$

$$q_1 = \Delta t_1 \cdot g_1$$

$$R = q_1 + R'$$

$$X = \frac{22\,400 \cdot R}{W \cdot G}$$

$$c_{p\text{H}_2} = 3,41 \text{ cal/gr } ^\circ\text{C}$$

t_a = Temperatur vor dem Katalysator.

t_e = Temperatur nach dem Katalysator.

q_1 = Wärmemenge des Kalorimeters pro Sekunde.

g_1 = Wassermenge des Kalorimeters pro Sekunde.

Δt_1 = Temperaturdifferenz des Wassers zwischen dem Ein- und Austritt aus dem Kalorimeter.

G = kalte Gasmenge pro Sekunde.

W = Wärmetönung pro dissoziiertes Mol Wasserstoff.

4. Messungen und Resultate.

a) Untersuchungen einer Messung.

Der Vollständigkeit wegen soll hier eine Messung im Detail herausgegriffen und durchgeführt werden¹⁾.

Äussere Verhältnisse:

Barometerstand: 715 mm Hg.

Zimmertemperatur: 17,5° C.

Apparatekonstanten:

Länge des Strömrohres: 120 mm.

Innerer Durchmesser des Strömrohres: 18,7 mm.

Volumen des Strömrohres: 38,5 ccm.

Messwerte:

Strömende Gasmenge $G = 110$ ccm/sec.

Temperaturdifferenz nach und vor dem Katalysator:

$t_e - t_a = -81^\circ$ C, demnach $R' = -2,68$ cal.

Temperaturdifferenz am Kalorimeter = 2,1° C.

Sekundlich durch das Kalorimeter fliessende Wassermenge
= 2,8 ccm/sec,

also $q_1 = +5,88$ cal.,

demnach $X = 0,071$.

Wärmebilanz:

Zugeführte elektr. Leistung	$q_e = 245,00$ cal/sec
Im Kühlmantel um den Dissoziationsapparat abströmende Wärme	$q_3 = 166,00$ cal/sec
Im Kühlmantel um das Strömrohr ab- strömende Wärme	$q_2 = 64,60$ cal/sec
Im Kalorimeter um den Katalysator ab- strömende Wärme	$q_1 = 5,88$ cal/sec
Strahlung und Leitung ²⁾	$q_s = 8,52$ cal/sec
	<u>zusammen 245,00 cal/sec</u>

¹⁾ Rechnungsvorgang siehe Seite 181. Diese Messung wurde mit einem besonders langen Lichtbogen ausgeführt.

²⁾ Siehe Seite 180.

Fehlerrechnung.

Zur Beurteilung der Genauigkeit der experimentell bestimmten Kurven sei hier die Fehlerrechnung für die obige Konzentrationsbestimmung des atomaren Wasserstoffes durchgeführt.

Die Bestimmung der Konzentration des atomaren Wasserstoffes erfordert die längsten hier auftretenden Rechnungen, wobei alle gemessenen Grössen vorkommen, weshalb sich hier die einzelnen Messfehler am stärksten auswirken werden, was den grösstmöglichen Fehler bedeutet.

Die Fehlerrechnung wurde nach folgendem Ansatz durchgeführt.

Für die Funktion

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots)$$

ist der Fehler in Prozenten gleich

$$\frac{\Delta y}{y} \cdot 100 = \frac{f(x_1 + \Delta x_1, x_2 + \Delta x_2, x_3 + \Delta x_3 \dots) - f(x_1, x_2, x_3) \dots}{f(x_1, x_2, x_3 \dots)} \cdot 100.$$

Man erhält nun den durchschnittlichen Fehler, wenn man die Δx überall mit dem gleichen Vorzeichen einführt, und den maximal möglichen Fehler, wenn man das Vorzeichen der einzelnen Δx so wählt, dass das Resultat hierdurch am stärksten beeinflusst wird.

Der Fehler unserer betrachteten Funktion ist gleich

$$\begin{aligned} & \frac{\Delta X}{X} \cdot 100 = \\ & = 22400 \left\{ (q_1 + \Delta q_1) (\Delta t_1 + \Delta \Delta t_1) - \right. \\ & \quad \left. - cp \left([t_e - t_a] - \Delta [t_e - t_a] \frac{G + \Delta G}{11020} \right) \right\} \\ & = \frac{W (G + \Delta G)}{22400 \left\{ q_1 \cdot \Delta t_1 - cp (t_e - t_a) \cdot \frac{G}{11200} \right\}} - 1. \end{aligned}$$

Die Genauigkeit der einzelnen Messwerte beträgt:

$$\begin{aligned} t_e - t_a &= -81^\circ \pm 2,5^\circ \text{ C} \\ \Delta t_1 &= 2,1^\circ \pm 0,05^\circ \text{ C} \\ g_1 &= 2,8 \pm 0,05 \text{ ccm/sec} \\ G &= 110 \pm 2,5 \text{ ccm/sec} \end{aligned}$$

woraus sich nach obiger Gleichung der mittlere Fehler mit

$$\text{Mittlerer Fehler} = 1,014\%$$

und der maximale Fehler mit

$$\text{Maximaler Fehler} = 8,5\%$$

ergibt.

Für die Punkte mit höherer Konzentration wird der Fehler sinngemäss etwas kleiner werden und für Punkte mit geringerer Konzentration etwas grösser.

Der Charakter der Kurven wird nach obigen Untersuchungen durch die allfällig auftretenden Messfehler nicht geändert.

b) Zusammenstellung der Messungen.

Vor der tabellarischen und graphischen Zusammenstellung der Messungen scheint es wichtig, über die Technik des Messens mit der vorhin beschriebenen Apparatur kurz zu berichten.

Ein prinzipieller Mangel der angewendeten Methode ist entschieden ihre Weitschweifigkeit, die darin besteht, dass zur Errechnung eines Messpunktes eine ganze Reihe von Zwischenrechnungen ausgeführt werden müssen. Hierdurch können die einzelnen Messfehler zusammentreten und können einen sehr hohen maximalen, beziehungsweise mittleren Fehler ergeben, was die Genauigkeit der zu berechnenden Aktivierungswärme stark beeinflussen würde, wenn durch einen Zufall, oder durch das Wesen der Apparatur alle Fehler in eine Richtung fallen würden.

Untersuchen wir, welche Genauigkeit den Messungen zugeschrieben werden kann. Die erste Möglichkeit, Summation der Fehler durch Zufall, erscheint recht unwahrscheinlich, da ja aus den vielen Diagrammen ein und nur ein Wert für die Aktivierungswärme ausgemittelt wird. Was die zweite Möglichkeit anbetrifft, die durch die Art der Apparatur begründet ist, konnte diese durch eine weitgehende Abgleichung der Apparatur bei jeder einzelnen Messung ausgeschaltet werden. Nur in Ausnahmefällen konnte diese Abgleichung sich ausserordentlich schwierig gestalten, wenn die Wasserzufuhr für das Kalorimeter, das Reduzierventil oder die elektrische Stromzufuhr schnell sich ändernde Unregelmässigkeiten aufwies.

Um brauchbare konsekutive Messreihen zu erzielen, musste unbedingt ein und dieselbe Apparatur verwendet werden, weswegen die Auswahl der zu messenden Punkte sehr vorsichtig gehandhabt werden musste, wenn die beschränkte Lebensdauer der Apparatur berücksichtigt wurde. Die kurze Lebensdauer der

Apparatur hatte ihren Grund in der oft sehr hohen Temperatur des Gases. Unter normalen Verhältnissen aber konnte die Apparatur viele Stunden ohne Störung in Betrieb gehalten werden.

Um den Verlauf der Rekombination und der Temperatur im strömenden Gase zu verfolgen, wurden in die Apparatur Strömrohre verschiedener Länge eingebaut und die strömende Gasmenge sowie die zugeführte Energie variiert.

Durch Vorversuche wurden die geeignetsten Strömrohre bestimmt. Es zeigte sich, dass die Abkühlung des strömenden Gases unabhängig von der verwendeten Strömungsgeschwindigkeit war, wenn diese nicht allzusehr variiert wurde. Die Punkte $A' B' C' D' E' F'$ der Diagramme Figur 20 und Figur 21 zeigen eine Anpassung an dieselbe Kurve. Es wurde ermittelt¹⁾:

Punkt A'	aus Strömrohr	60 mm und 150 ccm/sec
Punkt B'	aus Strömrohr	60 mm und 110 ccm/sec
Punkt C'	aus Strömrohr	120 mm und 150 ccm/sec
Punkt D'	aus Strömrohr	120 mm und 110 ccm/sec
Punkt E'	aus Strömrohr	240 mm und 150 ccm/sec
Punkt F'	aus Strömrohr	240 mm und 110 ccm/sec

Bei Figur 20 betrug die Anfangswärmemenge 0,7 cal/ccm und bei Figur 21 0,5 cal/ccm. Der Nullpunkt der Zeitkoordinate fällt mit dem Zustand des Gases hinter dem 60 mm langen Strömrohr zusammen bei einer kalten strömenden Gasmenge von 150 ccm/sec.

Die Abgleichung der Apparatur war am besten möglich, wenn das Gas beim Eintritt in das Strömrohr 0,5 und 0,7 cal/ccm Wärmemenge innehatte.

Aus diesen Erfahrungen heraus wurden die 3 Rohre mit 60, 120 und 240 mm Länge und 18,7 mm innerem Durchmesser gewählt, die für jedes der beiden Diagramme Figur 20 und Figur 21 je 2 Punkte lieferten. Die geeignete Wahl der Rohrlängen und -Weite wird durch die Verteilung der gemessenen Punkte in den Diagrammen bestätigt. Kürzere, beziehungsweise längere Rohre wären ungeeignet, weil bei ersteren die Temperatur des strömenden Gases zu hoch und bei den anderen der Dissoziationsgrad zu gering gewesen wäre, was in beiden Fällen zu ungenauen Messungen geführt hätte.

In den folgenden drei Tabellen sind die einzelnen Messpunkte durch ihre charakteristischen Werte gegeben.

¹⁾ Seite 186.

Es bedeuten:

G die kalte strömende Gasmenge pro sec in ccm,
 t die Temperatur des Gases knapp vor dem Katalysator
in $^{\circ}\text{C}$,

q_1 die abströmende Wärme pro sec im Kalorimeter 1¹⁾,

q_2 die abströmende Wärme pro sec im Kalorimeter 2,

q_3 die abströmende Wärme pro sec im Kalorimeter 3,

q_{tot} die sekundlich von der Apparatur aufgenommene Energiemenge pro ccm,

$\frac{q_1 + q_2}{G}$ die Energiemengen pro ccm, die das Gas jeweilig beim Einströmen in das Strömrohr innehatte,

X den Dissoziationsgrad knapp vor dem Katalysator in Dezimalen des einströmenden Wasserstoffes,

ξ die zu X bezügliche Volumkonzentration.

Tabelle 1.

Barometerstand 717,9 mm Hg.

Zimmertemperatur 17 $^{\circ}\text{C}$.

Durchmesser des Strömrohres 18,7 mm.

Länge des Strömrohres 60 mm.

Nr.	C	t	q_1	q_2	q_3	q_{tot}	$\frac{q_1 + q_2}{G}$	X
1	150	212	23,7	11,7	73	108,4	0,243	0,0258
2		460	42,2	26,6	128	196,8	0,460	0,0452
3		552	63,1	34,2	192	289,3	0,650	0,066
4	110	160	10	10,6	45	65,6	0,189	0,0131
5		204	13,8	11,5	52,7	78	0,228	0,018
6		310	21	15,6	84	120,6	0,3184	0,0247
7		535	44,2	44,5	124	22,7	0,771	0,063
8	56	90	4,2	6,8	36,8	47,8	0,2075	0,014
9		105	5,95	8,1	61,5	75,55	0,251	0,02
10		165	8	26,2	86,5	110,7	0,645	0,028
11		181	8,5	46,3	171	225,8	0,962	0,0245
12		190	10,8	50,5	190	251,3	1,075	0,0292
13	30	20	0,54	5,64	42	48,18	0,229	0,0042
14		30	0,66	5,75	54	60,41	0,238	0,0061
15		35	0,72	16,1	143	159,82	0,56	0,0066
16		36	1	26,5	238	265,5	0,887	0,0090

¹⁾ Siehe Figur 1.

Tabelle 2.

Barometerstand 715 mm Hg. Zimmertemperatur 17,5° C.
 Durchmesser des Strömrohres 18,7 mm. Länge des Strömrohres 120 mm.

Nr.	G	t	q_1	q_2	q_3	q_{tot}	$\frac{q_1+q_2}{G}$	X
17	110	87	4,17	15,9	73	93,07	0,1785	0,00383
18		94	5,02	30,5	94,5	110,02	0,298	0,00522
19		72,5	4,64	26,7	100	131,34	0,3134	0,0075
20		87	5,4	46,6	35	187	0,51	0,0079
21		85	5,45	60	172	237,45	0,6545	0,0078
22		85	5,05	71	200	276,05	0,7504	0,00745
23	150	102	6,48	12,4	53,5	72,28	0,131	0,005
24		104	10,4	22,8	69	102,2	0,2326	0,0118
25		140	14,1	49,3	152	215,4	0,444	0,0158
26		161	15,3	83,7	169	268	0,669	0,0158
27	200	148	14,82	26	80	120,82	0,2041	0,0120
28		238	24,6	73	140	267,6	0,488	0,0152
29		296	34,1	111	155	300,1	0,715	0,0233
30	65	20	08,4	20,4	145	166,2	0,353	0,00237

Tabelle 3.

Barometerstand 720,3 mm Hg. Zimmertemperatur 18,6° C.
 Durchmesser des Strömrohres 18,7 mm. Länge des Strömrohres 240 mm.

Nr.	G	t	q_1	q_2	q_3	q_{tot}	$\frac{q_1+q_2}{G}$	X
31	110	27	0,33	24	61	85,33	0,238	0,0002715
32		28	0,36	27,5	91,5	119,36	0,826	0,000257
33		28	0,54	42,7	124,5	167,74	0,412	0,000685
34		28,5	0,54	70	204	274,54	0,665	0,000625
35	150	40	1,69	18,1	53,2	72,99	0,1285	0,0013
36		48	2,34	38,2	80	121,54	0,264	0,0018
37		52	2,21	68	122,5	192,71	0,45	0,0018
38		53	2,64	95	162	259,64	0,622	0,00182
39	200	50	2,715	18,8	46,3	67,815	0,107	0,00108
40		58	3,25	23,75	51,2	78,2	0,1355	0,00145
41		88	5,42	85,5	119	209	0,456	0,00193
42		91	5,61	112	152	269	0,6	0,002
43	250	74	4,9	22,9	62,4	90	0,1096	0,00091
44		121	8,53	60,8	85,2	154,53	0,2635	0,00216
45		140	10,35	96,6	126,2	233,15	0,4075	0,00283
46		147	10,5	138,5	130	367	0,584	0,00314

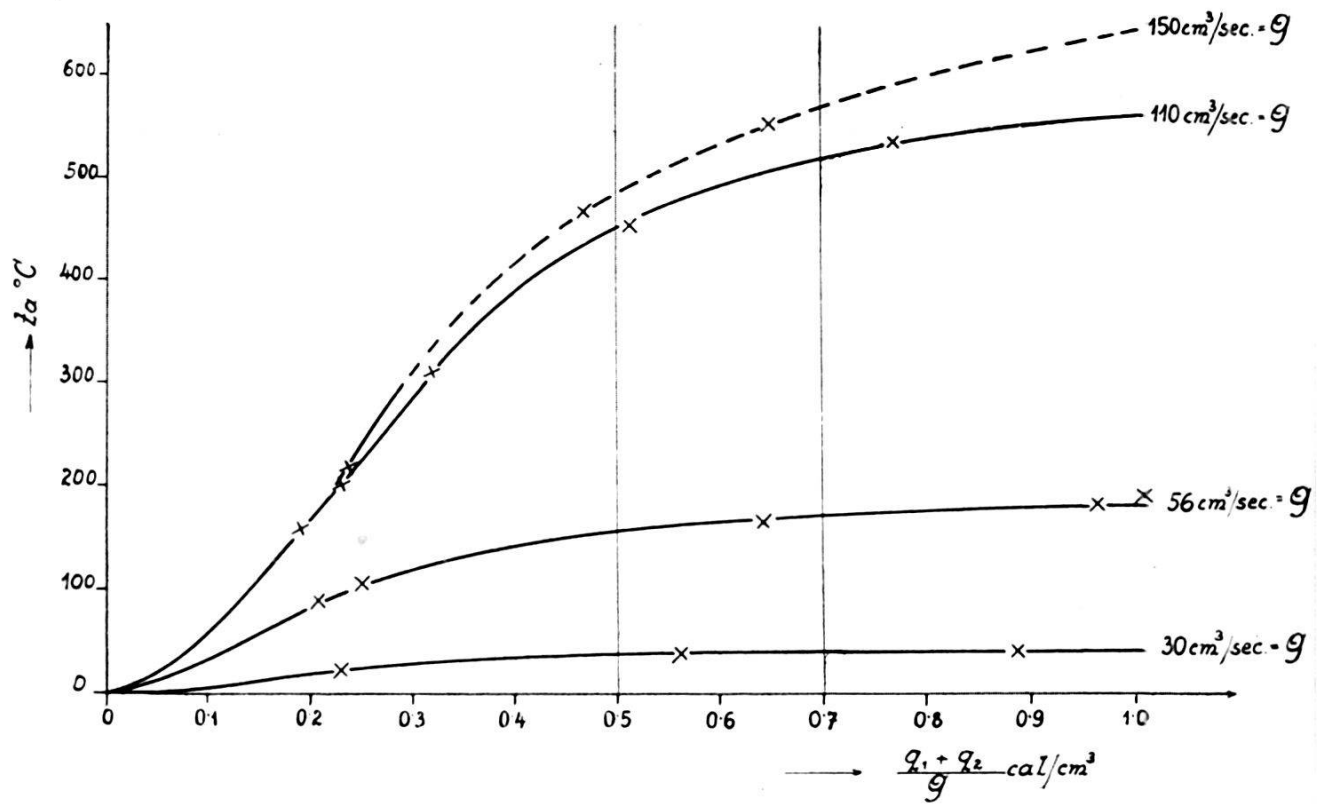


Fig. 14.

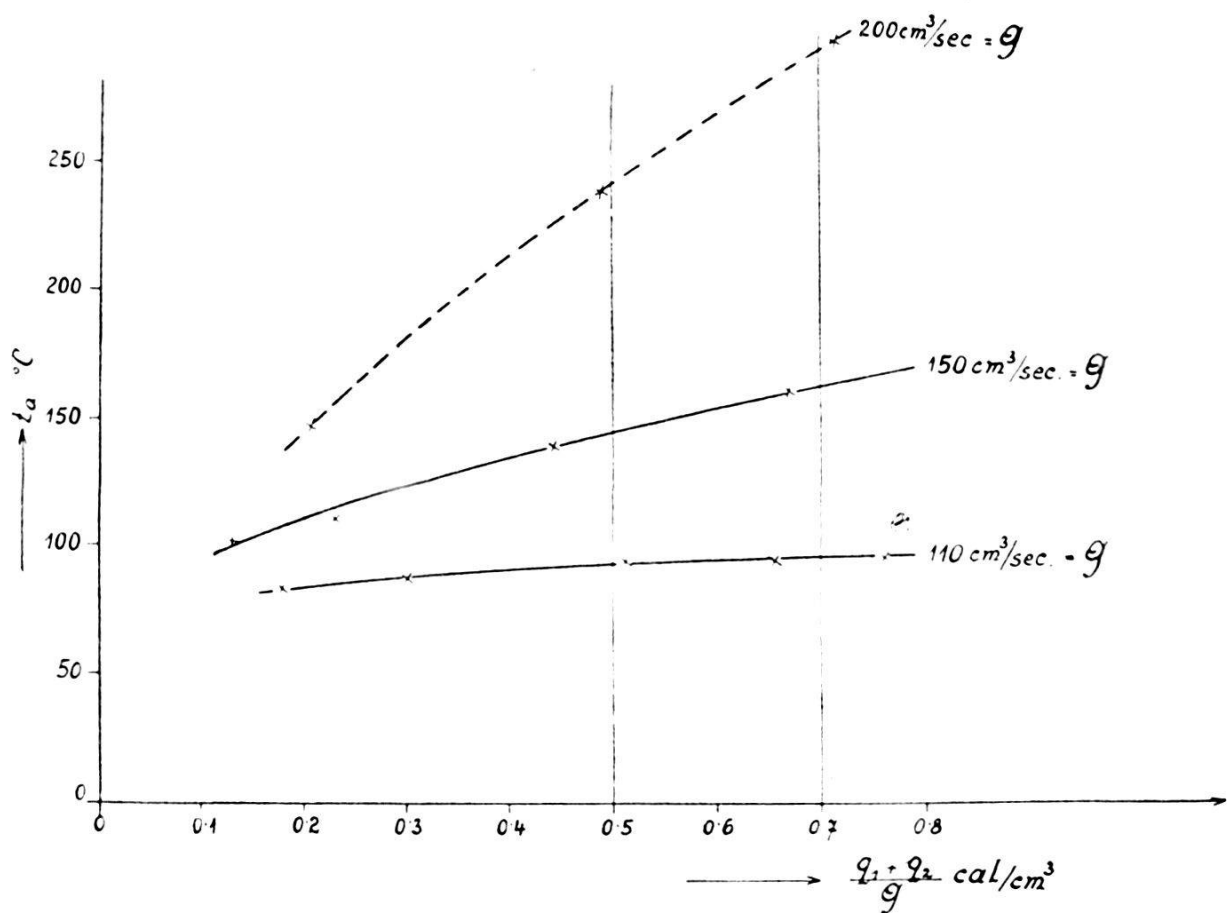


Fig. 15.

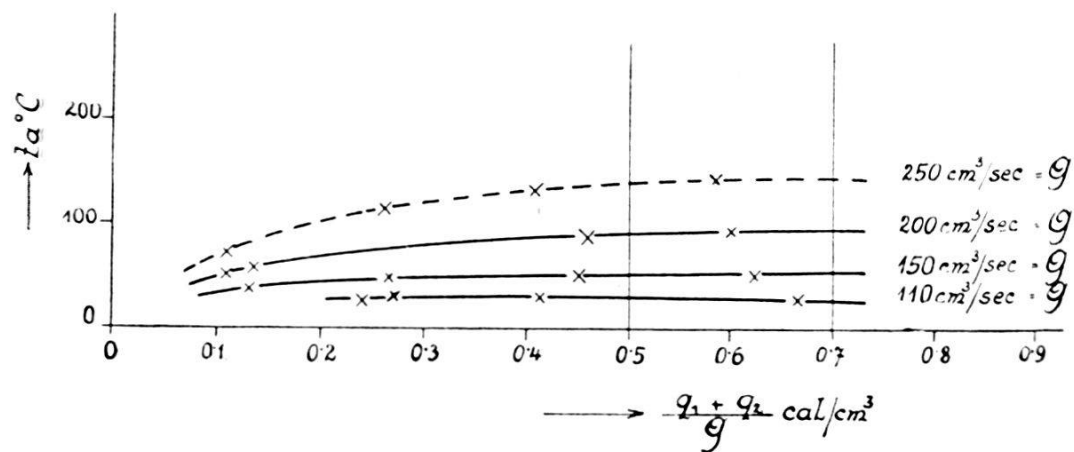


Fig. 16.

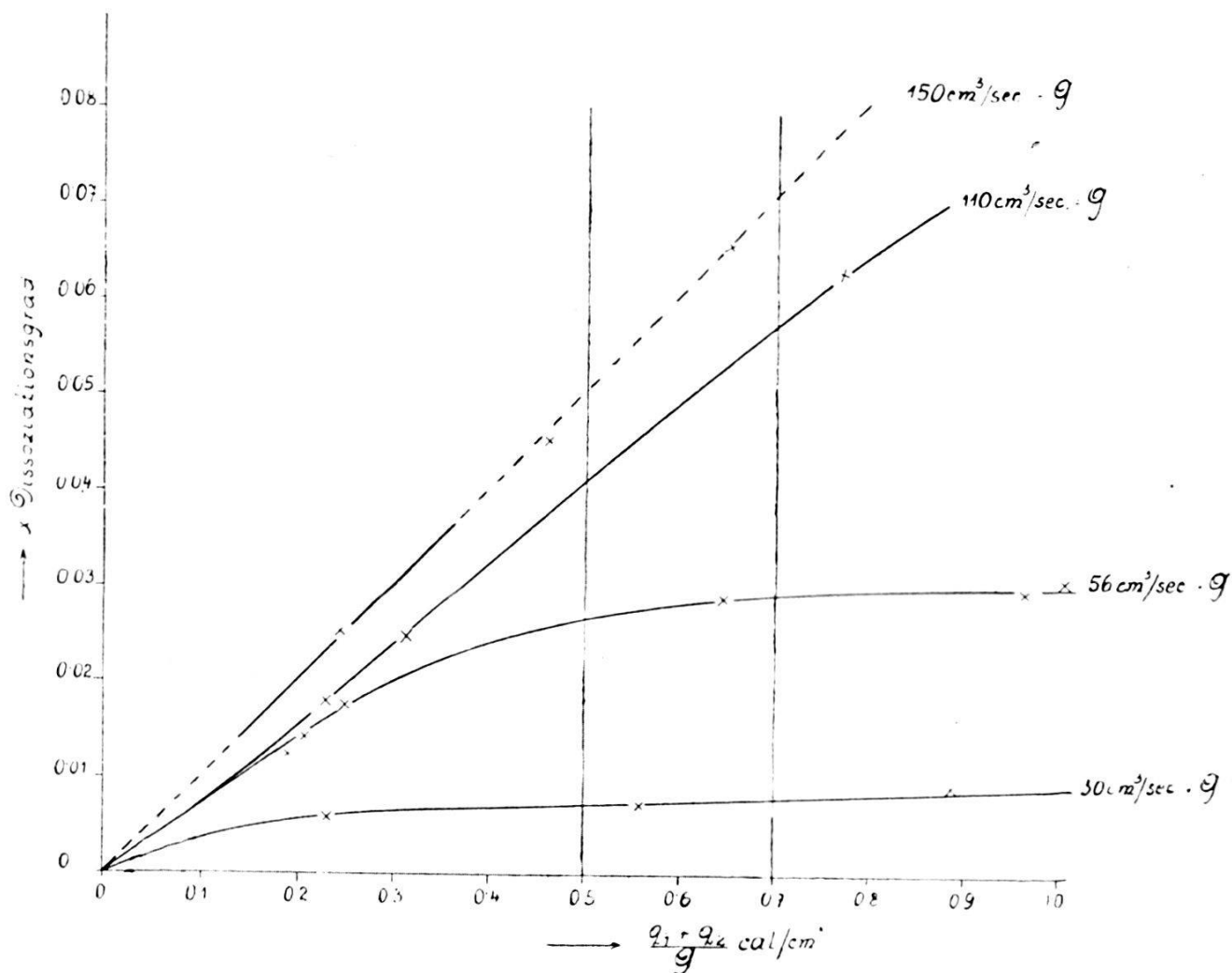


Fig. 17.

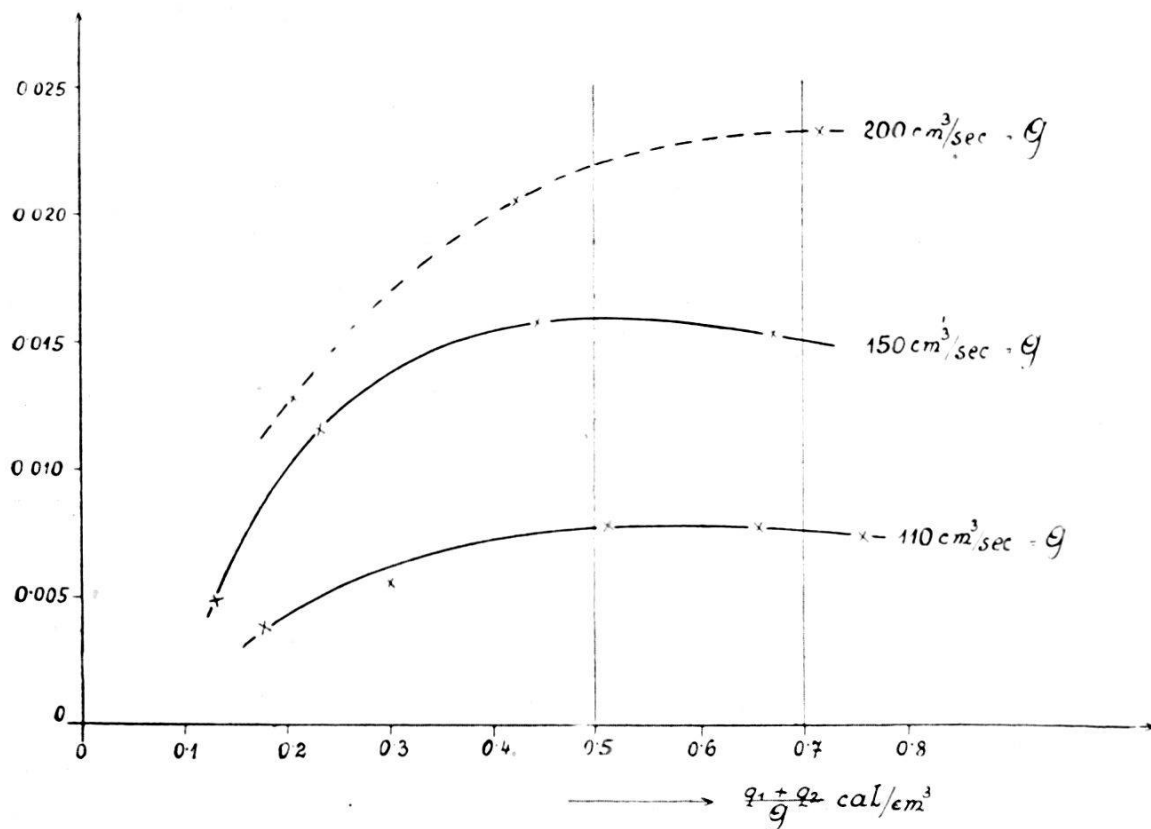


Fig. 18.

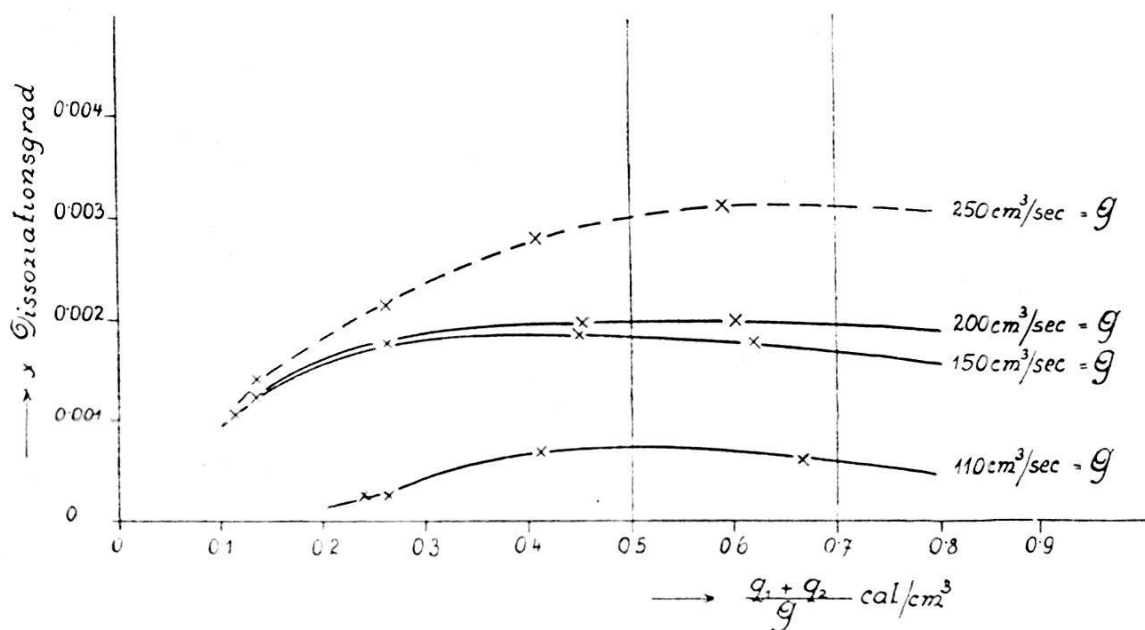


Fig. 19.

Aus den Tabellen sind die Diagramme Figur 14—19 gezeichnet worden. Die Figures 14, 15, 16 stellen für die Enden der 3 Strömrohre die Temperaturen des Gases in Funktion der Wärmemengen $q_1 + q_2/G$ dar. Die Figures 17, 18, 19 die Konzen-

Aus später zu erörternden Gründen wurden nicht direkt Volumkonzentrationen, sondern deren Logarithmen aufgetragen. In Kurve $\lg \xi = f(\tau)$ sind die Punkte der Untersuchung mit 150 ccm/sec (A C E) und 110 ccm/sec (B D F) strömender Gasmenge aufgetragen. Der zeitliche Temperaturabfall war für beide Gas Mengen der gleiche und die Messpunkte A B C D E F liegen auf derselben Kurve. Hieraus ergibt sich die Feststellung: Die

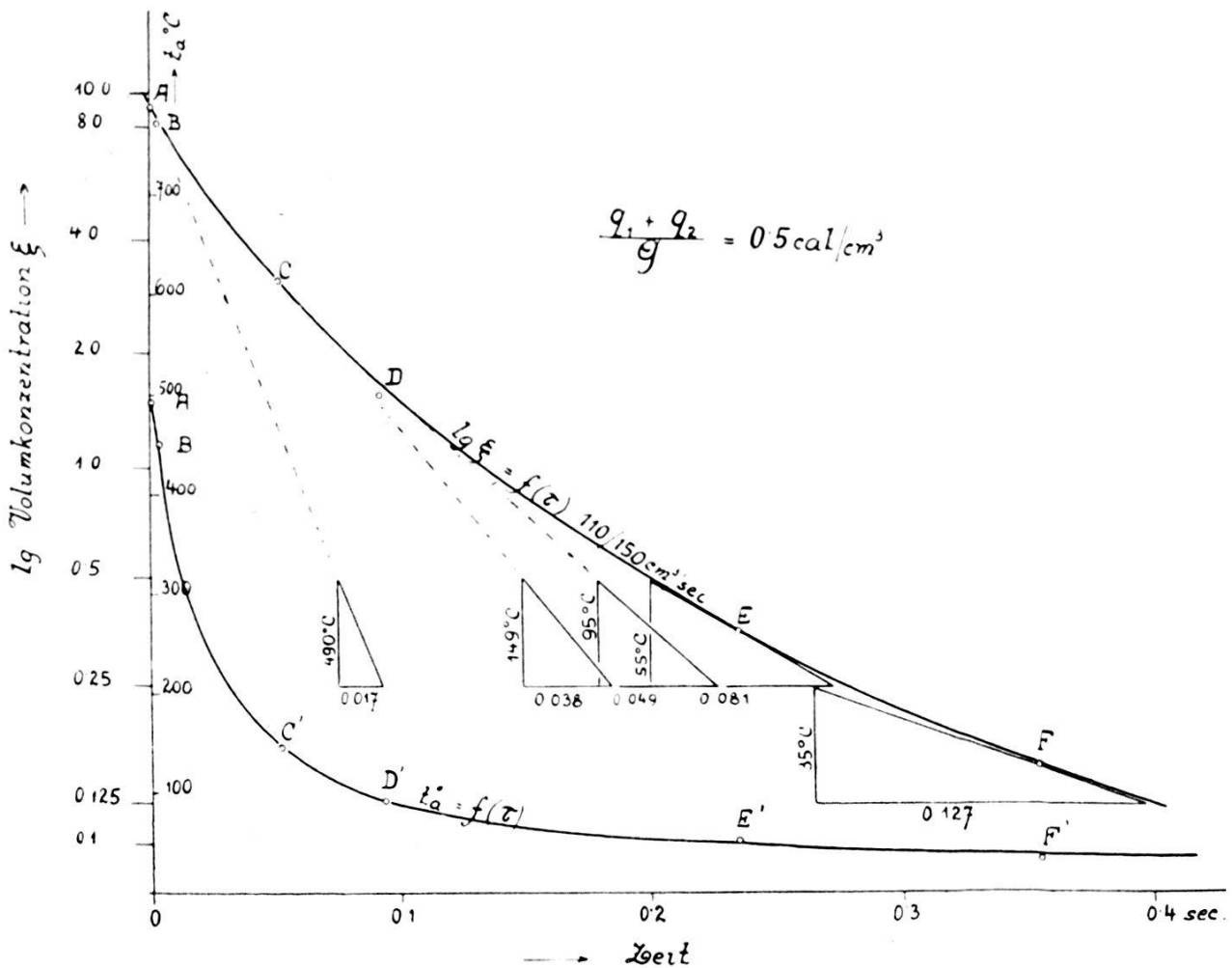


Fig. 21.

Abnahme der Volumkonzentration war von der Zeit, nicht aber von der gespülten Rohroberfläche abhängig, was wieder ein Zeugnis für die stattgehabte Vergiftung der Rohrwand ist. Bei den Untersuchungen mit 150 ccm pro sec strömender Gasmenge wurde eine ungefähr um 40% grössere Fläche gespült als bei den Versuchen mit 110 ccm/sec strömender Gasmenge. Ein Einwand, dass in beiden Fällen das Verhältnis von Gasvolum zu bestrichener Fläche das gleiche sei, ist wegen der Diffusion der Wasserstoffatome und wegen der stärkeren Wirbelung bei der grösseren Strömgeschwindigkeit nicht stichhaltig. Von Versuchen mit 65 ccm/sec und 200 ccm/sec strömender kalter Gasmenge sind

brauchbare Punkte vorhanden. Entnimmt man die Tangentenrichtungen entsprechend den jeweiligen Gastemperaturen der 65 ccm/sec beziehungsweise 200 ccm/sec Diagramme der Kurve für 110 ccm/sec und 150 ccm/sec strömender Gasmenge und trägt sie in den bezüglichen Punkten der 65 ccm/sec und 200 ccm/sec Diagramme auf, so findet man eine richtige Anpassung an den Verlauf der Kurve.

Zum Beispiel: Dem Punkte P der 200 ccm/sec Kurve entspricht eine Temperatur t' . Dieser Temperatur entspricht auf der 110 und 150 ccm/sec Linie der Punkt Q' . Entnimmt man die Tangente im Punkte Q und überträgt sie in den Punkt P , so sieht man, dass die so ermittelte Tangente sich richtig dem Verlaufe der 200 ccm/sec Kurve in P anpasst. So wurden die Tangenten t_1, t_2, t_3 und t_4 aus der 110 und 150 ccm/sec Linie gefunden. Man sieht also, dass die Richtung der Tangenten wohl von der Temperatur, nicht aber von der jeweiligen Konzentration abhängig ist.

c) Auswertung der Messungen.

Der Verlauf der $\lg \xi = f(\tau)$ Kurve entspricht einem Abnahmegesetz der Volumkonzentration monomolekularer Art, wobei das Steilerwerden der Kurve gegen die Anfangskonzentrationen hin durch die entsprechenden höheren Temperaturen zu erklären ist. Würde der Abnahmeprozess einem Gesetze gemäss bimolekularer Reaktionsordnung entsprechen, so müsste ohne Berücksichtigung der Temperaturänderung den strichdoppelpunktierten Verlauf haben. Da aber die Temperatur sich noch dazu ändert, müsste diese Kurve in Wirklichkeit noch flacher ausfallen. Die Tangentenverschiebung für die 65 ccm/sec und 200 ccm/sec strömende Gasmenge Diagramme wäre hier nicht mehr möglich.

Es gibt nun eine Methode, nach der man die Reaktionsordnung feststellen kann (16) 17). Es handelt sich um die Arrhenius'sche Gleichung, die sich durch die Aufspaltung der van't Hoff'schen Gleichung ergibt. (Siehe theoretischer Teil.) Sie beherrscht die Temperaturabhängigkeit der Reaktionsgeschwindigkeit und lautet als Differentialgleichung

$$\frac{d \lg k}{dT} = \frac{A}{R \cdot T^2}$$

und integriert

$$\lg k = C - \frac{R \cdot T}{A}.$$

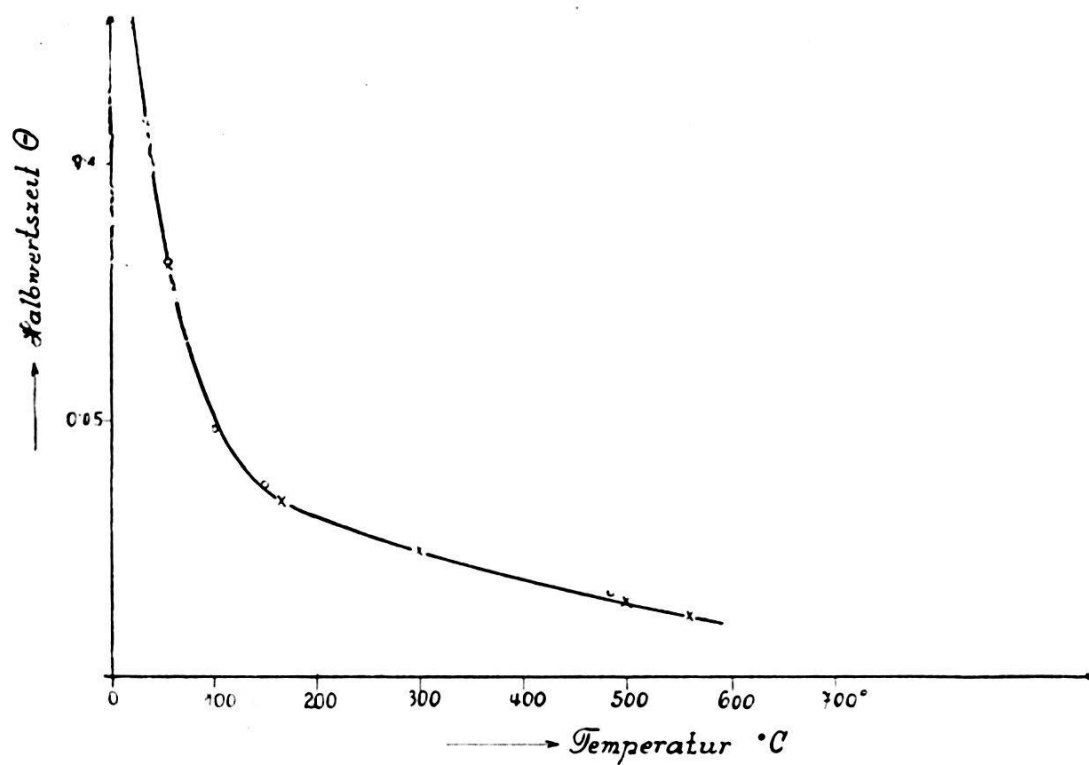


Fig. 22.

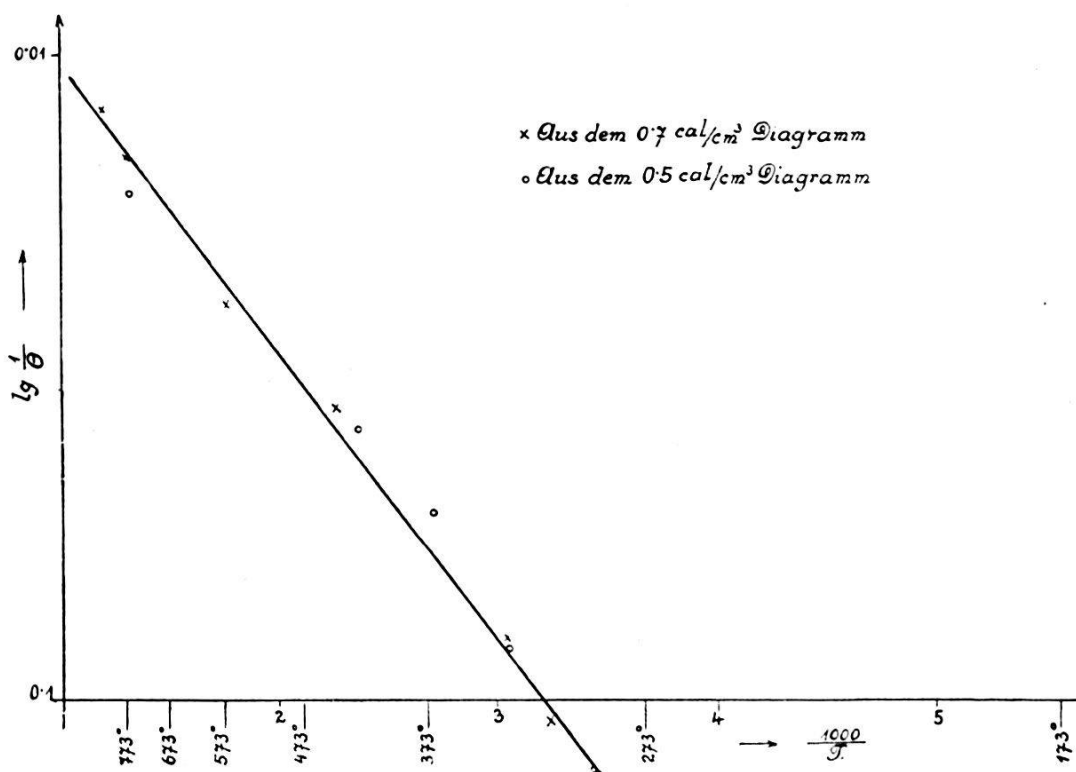


Fig. 23.

Das k ergibt sich aus folgenden Überlegungen (18)

$$\frac{d\xi}{d\tau} = k \cdot [a - \xi]$$

und integriert

$$k \cdot \tau = \lg \frac{a}{a - \xi} ,$$

wobei a die Anfangskonzentration und k die Geschwindigkeitskonstante der Reaktion ist.

Die früher definierte Halbwertszeit Θ ergibt sich für diesen speziellen Fall mit dem Ausdruck

$$\Theta = \frac{1}{k} \cdot \lg 2 .$$

Es zeigt sich also, dass die gesuchte Grösse k umgekehrt proportional der Halbwertszeit Θ ist.

In der logarithmischen Darstellung, und das ist auch der Grund, weshalb diese verwendet wurde, gibt die Neigung der Tangenten des Rekombinationsdiagrammes bei monomolekularer Reaktionsordnung natürlich, wie es hier der Fall ist, die gesuchte Halbwertszeit an. Die in Figur 21 und Figur 20 angezeichneten Dreiecke stellen nun die Bestimmung der Halbwertszeit für die verschiedenen Temperaturen der bezüglichen Messpunkte dar. Die Genauigkeit der graphischen Bestimmung der Halbwertszeit kann für kleine Halbwertszeiten mit 7,5% und für grosse Halbwertszeiten mit 2,5% berechnet werden, wenn man zu den eigentlichen Messfehlern hinzunimmt, dass die graphische Konstruktion auf ± 1 mm genau ist. Bei der Bestimmung der Aktivierungswärme mittelt sich dieser Konstruktionsfehler aus.

Die Basis dieser rechtwinkligen Dreiecke ist die Halbwertszeit, die Höhe der Rückgang auf die Hälfte der Volumkonzentration und die Hypothenuse der Abschnitt auf der verlängerten Tangente. In Figur 22 sind die Ergebnisse dieser Konstruktion aufgezeichnet. In Figur 23 sind dann gemäss der Arrhenius'schen Gleichung, die Logarithmen der reziproken Werte der Halbwertszeiten in Funktion der reziproken Werte der bezüglichen Temperaturen aufgetragen. Die Punkte, die durch Kreuze angezeichnet sind, entstammen der Figur 20, bei der das strömende Gas einen Anfangsenergieinhalt von 0,7 cal/ccm hatte. Die Punkte, die durch Kreise angezeichnet sind, entstammen der Figur 21, bei der das Gas einen Anfangsenergieinhalt von 0,5 cal/ccm hatte. Die aufgetragenen Punkte entsprechen dem linearen Kurvenverlauf, den das Arrhenius'sche Gesetz für monomolekulare Reaktionen verlangt.

Die Aktivierungsenergie beträgt nach obigen Diagrammen für das Mol atomaren Wasserstoffs 2040 cal, was einen ausserordentlich niedrigen Wert darstellt.

Wäre die Reaktionsgeschwindigkeit von dem am Bogen in das Gas verdampften Wolfram abhängig, so hätte sich in diesem Falle, wo das Gas einen Anfangsenergieinhalt von nur 0,5 cal/ccm im Gegensatz zu 0,7 cal/ccm hatte, der Wert der Geschwindigkeitskonstanten k ändern müssen. Die Wolframkonzentration ist vom Quadrate der Stromstärke im Glühdrahte abhängig; bei 0,5 cal/ccm und 0,7 cal/ccm ändert sich die Stromstärke um etwa 25%, was bedeutet, dass die Wolframkonzentration bei 0,7 cal/ccm das Doppelte von der bei 0,5 cal/ccm beträgt. Auch hätte der Reaktionsverlauf in diesem Falle homogener Katalyse bimolekularen oder trimolekularen Charakter haben müssen, weil hier die Reaktionsgeschwindigkeit von der Konzentration des Wolframdampfes und der Konzentration des atomaren Wasserstoffes abhängen würde. Ferner konnte folgendes gezeigt werden. Der Strom-Spannungsverlauf des Lichtbogens liegt auf einer Hyperbel, was ermöglicht, durch unbedeutende Änderung des Elektrodenabstandes die Stromstärke zu variieren und auch die Leistung des Lichtbogens durch Spannungsregulierung konstant zu halten. Der Dissoziationsgrad des Wasserstoffes muss also konstant bleiben. Wird aber der Strom geändert, so tritt eine verschieden starke Erhitzung des Glühdrahtes auf, was aber für die Verdampfung des Wolframs sehr massgebend ist. Die verdampfte Menge dieses Metalls ist ja ungefähr proportional dem $J^2 r$. Bei dem Versuche konnte man auch direkt mit dem Auge die veränderte Helligkeit des Glühdrahtes durch ein dunkles Glas beobachten. Wäre nun die Reaktionsgeschwindigkeit der Wiedervereinigung proportional der Menge des verdampften Wolframs, so müsste sich bei einem derartigen Versuch der Dissoziationsgrad vor dem Katalysator der Messapparatur merklich ändern. Es konnten aber nur geringe, unwesentliche Änderungen an den Ausschlägen der Messinstrumente konstatiert werden. Diese sind dann so zu erklären, dass die etwas veränderte Gestalt des Lichtbogens eine geringe Verschiedenheit der Ausnützung der Bogenenergie in Bezug auf die Dissoziation des Wasserstoffes zur Folge hatte. Prinzipiell muss festgestellt werden, dass verdampftes Wolfram sich im untersuchten Gase wohl befand, doch konnte anderseits nicht festgestellt werden, dass eine Änderung der Wolframkonzentration einen Einfluss auf die Geschwindigkeit der Wiedervereinigung hatte.

Bei höheren Reaktionsordnungen ergibt die Arrhenius'sche Gleichung eine Gerade, wie in Figur 23 nur dann, wenn, bei der gleichen Abszisse $1000/T$, als Ordinate ein Wert steht, der ausser von T noch von der Konzentration a abhängt.

Der monomolekulare Charakter der homogenen Vereinigung des atomaren Wasserstoffes zum molekularen Wasserstoff erscheint hiemit erwiesen und die Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten k der Reaktion lässt sich durch die Gleichung

$$k = 189 \cdot e^{-\frac{2040}{R \cdot T}}$$

darstellen.

Die Hypothese, dass es sich vielleicht bei diesen hohen Drucken gar nicht um atomaren Wasserstoff als Energieträger, sondern um einen hochangeregten metastabilen Zustand des Moleküls handelt, kann durch die vorliegenden Untersuchungen nicht widerlegt werden. Die Arbeit wurde auch im wesentlichen unter dem Gesichtspunkte unternommen, die Halbwertszeit des Verschwindens dieses Energieträgers zu erhalten. Diese Halbwertszeit ergibt sich je nach Temperatur verschieden (siehe Figur 22), bei Zimmertemperatur z. B. zu etwa $\frac{1}{8}$ sec.

Herrn Prof. Scherrer danke ich für die Anregung zu dieser Arbeit und das stete Interesse, das er ihr entgegenbrachte, herzlich.

Phys. Institut der E. T. H. Zürich.

Literaturübersicht.

1. Ergebnisse der exakten Naturwissenschaften, Bd. 6, S. 201.
2. Z. f. ph. Ch. B. 6, S. 267.
3. J. Am. Ch. Soc. 34, S. 860.
Idem 36, S. 1708.
Idem 37, S. 417.
Idem 38, S. 145.
4. Proc. Nat. Acad. Sc. U. S. A. 12, S. 238.
5. Z. f. Ph. 40, S. 299.
6. Z. f. El. Ch. 30, S. 49.
7. Z. f. Ph. Ch. 121, S. 127.
8. Z. f. El. Ch. 31, S. 521.
9. Z. f. Ph. Ch. 119, S. 385.
10. Z. f. Ph. Ch. 116, S. 391.
11. Phil. Mag. 42, S. 729.
12. Z. f. Ph. Ch. 113, S. 199.
13. Ph. Z. 30, S. 745.
14. Z. f. Ph. Ch. B. 6, S. 265.
15. J. Am. Ch. Soc. 51, S. 1985.
16. Z. f. El. Ch. 23, S. 233.
17. HINSHELWOOD: Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, 1928, S. 33.
18. EUCKEN: Lehrbuch der chem. Physik, 1930, S. 598.
19. HINSHELWOOD: Reaktionskinetik gasförmiger Systeme, 1928, S. 32.