

# Über Stromspannungskurven in ionisierten Flammengasen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

**Theo Heumann**

aus Albersloh bei Münster i. Westf.

# Über Stromspannungskurven in ionisierten Flammgasen

Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades

der

Mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät  
der Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt von

Theo Heumann

aus Albersloh bei Münster i. Westf.

ISBN 978-3-662-31308-4      ISBN 978-3-662-31513-2 (eBook)  
DOI 10.1007/978-3-662-31513-2

Berichterstatter: Prof. Dr. Mannkopff.

Mitberichterstatter: Prof. Dr. Pohl.

Tag der mündlichen Prüfung: 15. Juli 1939.

**Meiner lieben Mutter gewidmet.**

(Aus dem Mineralogischen Institut der Universität Göttingen.)

## Über Stromspannungskurven in ionisierten Flammgasen\* \*\*.

Von

Theo Heumann, Göttingen.

Mit 19 Textabbildungen.

(Eingegangen am 19. Januar 1940.)

### Inhalt.

Die Stromspannungskurven in heißen ionisierten Gasen, die im Bereich kleiner Spannungen einen ganz charakteristischen Verlauf zeigen, erfahren eine Deutung durch die *Langmuirsche* Sondentheorie mit Berücksichtigung der an den Sonden auftretenden und früher nicht beachteten Verhältnisse, die durch die Wirkung der Kühlschichten, durch Rekombination der Ladungsträger, durch Änderung der Trägerdichten und der Elektronengeschwindigkeitsverteilung hervorgerufen werden. Die Versuche erstrecken sich der Einfachheit halber lediglich auf die Bunsenflamme, in der mittels eingeführter Sonden in üblicher Weise Charakteristiken aufgenommen worden sind. Im Gegensatz zur früheren Annahme anderer Forscher sind die Sondenströme reine Diffusionsströme, und die Flamme selbst bleibt feldfrei.

Die Bedeutung, welche die Flamme als Lichtquelle für spektralanalytische Untersuchungen in letzter Zeit wieder erhalten hat, verlangt eine erneute Untersuchung ihrer Eigenschaften, da sich in verschiedener Weise unerwartete Erscheinungen sowohl bei der Benutzung der Emission der thermischen Flamme als auch in Kombination mit dem Funken (sog. Flammenfunken) ergeben haben. Auf Veranlassung von Herrn Prof. *Mannkopff* wurden deshalb neue Messungen über die elektrischen Eigenschaften der Bunsenflamme vorgenommen.

Daß in Flammgasen elektrische Ladungen auftreten, ist schon lange bekannt. Durch irgendeinen Ionisierungsprozeß, sei es durch Temperaturionisation, sei es durch den chemischen Verbrennungsprozeß wird das Gas ionisiert, so daß es den elektrischen Strom leiten kann. Ein Überblick über die elektrischen Eigenschaften der Flammen findet sich im Handbuch der Experimentalphysik<sup>1</sup>. Sehr eingehend haben sich mit diesem Gebiet beschäftigt *Zachmann*<sup>6</sup>, *Kisselmann* und *Becker*<sup>7</sup> und *Vogt*<sup>8</sup>. Es ist bei ihren Untersuchungen, die sie in der Bunsenflamme angestellt haben, besonderer Wert auf Konstanzhaltung von Temperatur, Luft- und Gaszufuhr gelegt worden. Sie weisen insbesondere auf die Fehlerquellen hin, die bei den üblichen Methoden der Untersuchung der Flammenleitung auftreten, aber eine wesentliche Erscheinung, nämlich die sog. Eigenspannungsdifferenz der Meßsonden, das ist der Spannungsunterschied, der sich zwischen zwei Sonden in der Flamme ausbildet, ist nicht näher untersucht worden.

Aufgabe vorliegender Arbeit ist es, auf Grund von Versuchen eine Deutung der Stromspannungscharakteristiken zu geben mit Hilfe der *Langmuirschen Sondentheorie*<sup>9</sup>. Hierbei spielt die bereits erwähnte Eigenspannungsdifferenz eine sehr wesentliche Rolle. Die Stromspannungskurven erweisen sich als

\* D 7.

\*\* Vorgetragen auf der Gauvercinstag, dtsch. physikal. Ges. Göttingen, 2. Juli 1939.

Sondencharakteristiken ähnlicher Art, wie man sie bei Gasentladungen in niedrigen Drucken beobachtet. Die Verhältnisse können allerdings nur qualitativ richtig wiedergegeben werden, da die Wirkung eines Temperaturgefälles in ionisierten Gasen — das ist gerade bei Flammensonden der Fall — in der Theorie nicht berücksichtigt ist.

## I.

Die zu den Untersuchungen benutzte Apparatur setzt sich im wesentlichen aus drei Teilen zusammen: 1. der Druckregulieranlage, 2. dem elektrischen Teil, 3. der Registriervorrichtung. Die Messungen wurden fast ausschließlich in der Bunsenflamme gemacht. Das Gas wurde der städtischen Leitung entnommen. Seine Zusammensetzung wurde nicht besonders geprüft. Obwohl sich der Verlauf der aufgenommenen Charakteristiken im ganzen als wenig empfindlich gegen Gasdruck, Luftdruck, Gaszusammensetzung usw. erwies, war es doch für eine quantitative Prüfung der feineren Züge der zu untersuchenden Erscheinungen notwendig, die Druckschwankungen in der städtischen Gasleitung zu beseitigen, ferner die Luftzufuhr zu regeln, um eben die erforderlichen konstanten Verhältnisse zu schaffen. Die Druckregulieranlage (Abb. 1), die für Gas- und Luftzufuhr die gleiche war, bestand in der Hauptsache aus mehreren Windkesseln, Drosselhähnen und einer Absprudelvorrichtung, wie sie schon *Kisselmann*<sup>7</sup> angewendet hat. Der elektrische Teil (Abb. 2) setzte sich zusammen: 1. aus dem Sondenhalter, einem weiten Zylinderrohr — zugleich Schutzrohr für die Flamme — durch dessen Mantel in horizontaler Richtung verschiebbare Messingstangen isoliert eingeführt waren, an denen die Sondendrähte befestigt wurden; 2. aus dem Potentiometer und 3. aus einem Heizstromkreis, mittels dessen die Sonde noch zusätzlich erhitzt werden konnte. Die Potentiometerschaltung mit 4 Akkumulatoren war derart, daß maximal  $\pm 4$  Volt an die Sonden gelegt werden konnten. Die Ströme

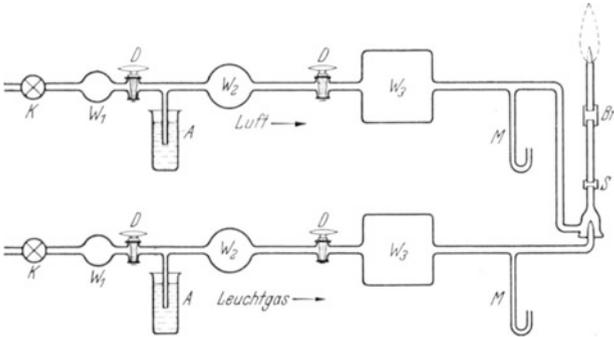


Abb. 1. Druckregulieranlage. *K* Kompressor, *W*<sub>1</sub>, *W*<sub>2</sub>, *W*<sub>3</sub> Windkessel, *D* Drosselhähne, *A* Absprudelvorrichtung, *M* Manometer, *S* Schutzsieb, *Br* Bernsteinring.

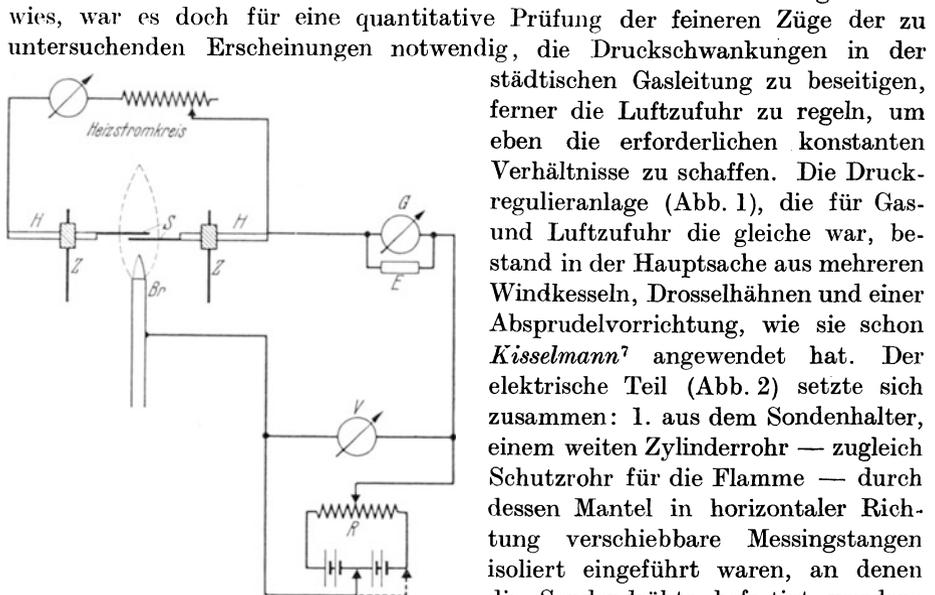


Abb. 2. Versuchsanordnung des elektrischen Teiles. *Z* Zylinderrohr, *H* Sondenhalter, *S* Sonden, *Br* Brennerrohr, *G* Galvanometer, *E* Empfindlichkeitsregler, *V* Voltmeter, *R* Potentiometerwiderstand.

werden konnte. Die Potentiometerschaltung mit 4 Akkumulatoren war derart, daß maximal  $\pm 4$  Volt an die Sonden gelegt werden konnten. Die Ströme

wurden an einem Spiegelgalvanometer mit fünf Meßbereichen beobachtet. Die Registriervorrichtung gestattete es in sehr kurzer Zeit (2—3 Sek.) eine Charakteristik photographisch aufzunehmen. Die Kassette war direkt mit dem Potentiometerschieber gekoppelt. Auf eine Mattscheibe konnte der Lichtzeiger des Galvanometers auch visuell beobachtet werden.

Die Untersuchungen sind im wesentlichen an ein und derselben Flamme durchgeführt, d. h. der Innenkegel dieser Flamme war 24 mm lang und die Temperatur betrug  $2005^{\circ} \pm 10^{\circ}$  K. Die Temperatur wurde nach der Umkehrmethode mittels der D-Linien bestimmt. Wurde die Länge des Innenkegels durch entsprechende Erhöhung der Luftzufuhr und Erniedrigung der Gaszufuhr auf 18 mm reduziert, dann war die Temperatur um  $60^{\circ}$  also auf  $2065^{\circ}$  K gestiegen. Die Länge des Kegels ist also grob gesehen ein Maß für die Flammentemperatur. Eine Änderung der Kegellänge um  $\pm 1$  mm bringt noch keine erhebliche Temperaturänderung mit sich. Im übrigen geht in den zur Erklärung der Charakteristiken notwendigen Formeln die Temperatur nur in der Quadratwurzel ein.

Als Sonden wurden Kohle-, Kupfer-, Eisen-, Messing- und Platinsonden benutzt. Eine Temperaturverschiedenheit ergab sich ohne weiteres aus der Verschiedenheit des Materials und aus der geänderten Dicke. Es wurden aber noch künstlich Temperaturunterschiede erzielt durch Heizung und durch Kühlung. Eine Kühlung durch einen Luftstrom ergab eine Temperatur von etwa  $400\text{—}500^{\circ}$  C,

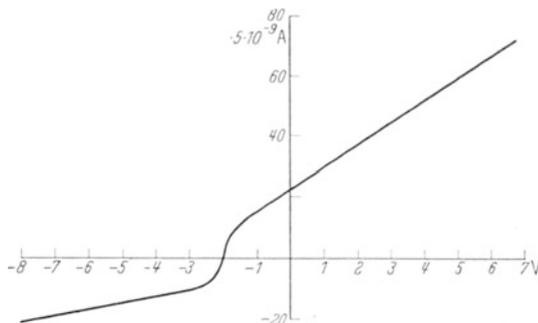


Abb. 3. Stromspannungscharakteristik einer Kohlesonde (8 mm Durchmesser).

eine wassergekühlte Sonde befand sich auf Zimmertemperatur. In den beiden letzten Fällen wurden Rohre als Sonden benutzt.

Als Beispiel für eine typische Stromspannungscharakteristik diene die Abb. 3. Die in dieser Abbildung wiedergegebene Kurve wurde mit der Registriervorrichtung aufgenommen, dann auf Koordinatenpapier übertragen. Es handelt sich um eine Kohlesonde von 8 mm Dicke. Als zweite Elektrode diente der Brennerrand. Die Charakteristik zeigt einen durchaus störungsfreien Verlauf, der erst nach Beseitigung verschiedener Störeffekte (Änderung der wirksamen Sondenlänge infolge des Flackerns der Flamme verunreinigte Flammengase, Druckschwankungen in der Gas- und Luftleitung) erreicht wurde. Die Spannung ist wie stets bei der Elektrodenanordnung Sonde-Brennerrand auf die Sonde bezogen.

Der schon bei äußerer Spannung Null fließende Strom hat die Größe  $1,15 \cdot 10^{-7}$  Amp. Im allgemeinen liegen die Ströme in der Größenordnung  $10^{-7}\text{—}10^{-8}$  Amp. Im positiven Spannungsbereich der Sonde zeigt die Charakteristik einen absolut geradlinigen Verlauf, der zunächst auf einen Ohmschen Widerstand hindeutet. Dieser geradlinige Ast erstreckt sich über Spannung Null hinaus in den negativen Spannungsbereich. Sodann fällt die Kurve rasch ab, um bei  $-2$  Volt die Spannungsachse zu schneiden (Abb. 3). Mit fast der gleichen Steilheit wächst der Strom in umgekehrter Richtung an und mündet nach einer Spannungszunahme

von etwa 1 Volt ebenfalls in einen geradlinigen Ast. Über die Stromrichtung ist noch zu sagen, daß bei positiven Spannungen negative Elektrizitätsträger, hier Elektronen, auf die Sonde treffen. Auch die Richtung des sog. Nullstromes (es ist der Strom bei äußerer Spannung Null) ist so, daß Elektronen auf die Sonde gehen, das auch noch bei negativen, also rücktreibenden Sondenspannungen. Bei höheren negativen Spannungen liegt es nahe, den Strom durch auftreffende positive Ionen, die der Zugspannung folgen, zu erklären. Eine genaue Deutung der Charakteristiken, insbesondere das interessante Übergangsgebiet von dem einen geradlinigen Ast zum andern, wird im Verlauf dieser Arbeit gegeben. Sehr bemerkenswert bei den Stromspannungskurven ist die Tatsache, daß sie nicht durch den Koordinatenanfangspunkt gehen, sondern in Anordnung Sonde-Brennerrand stets nach negativen Spannungen verschoben zu sein scheinen. Allein dieser Tatsache näher auf den Grund zu gehen, versprach eine lohnende Aufgabe zu sein. Wie sich denn auch zeigen wird, lieferte die Erklärung gerade der Eigenspannungsdifferenz — das ist eben die Spannung, um die die Charakteristik verschoben ist, für die Kurve in Abb. 3 beträgt sie gerade — 2 Volt — den Schlüssel zur Deutung der gesamten Charakteristik. In den Heidelberger Arbeiten<sup>6, 7, 8</sup> ist diese Tatsache, wie eingangs schon erwähnt wurde, nicht näher untersucht worden, sondern es sind die Kurven einfach durch Verschiebung parallel mit sich selbst in den Koordinatenanfangspunkt gelegt worden.

Die bei den Charakteristiken stets auftretende Eigenspannungsdifferenz und der Nullstrom legten zu Anfang den Gedanken nahe, daß es sich um einen Thermostrom und eine Art Reibungselektrizität handle. Man könnte meinen, daß sich an den Kontaktstellen der Zuleitungsdrähte und der Sonden durch die starke Erhitzung der letzteren eine Thermospannung ausbildet, die mit dem Nullstrom irgendwie in Zusammenhang steht. Durch geeignete Schaltung (Kurzschließen der Sondenenden) ließ sich zeigen, daß die Thermospannung ohne Einfluß auf die Charakteristik bleibt. Auch Reibungselektrizität, an deren Wirkung nach den Arbeiten von *Lenard*<sup>10</sup>, *Wesendonck*<sup>11</sup>, *Stöger*<sup>12</sup> und *Perucca*<sup>13</sup> durchaus zu denken wäre, tritt nicht auf, wie sich durch Isolation der Brennerdüse nachweisen ließ. Eine weitere unangenehme Störungsquelle ist die Elektronenemission der Sonden, auf die im nächsten Teil noch eingegangen wird.

## II.

Im folgenden ist das gesamte Beobachtungsmaterial zusammenfassend dargestellt. Zuvor aber sei noch bemerkt, daß die Eigenspannungsdifferenz auch mit einem statischen Instrument, mit einem Einfadenelektrometer, beobachtet worden ist. Die Empfindlichkeit betrug 0,225 Volt pro Skalenteil Ausschlag. Zur einwandfreien Messung war eine peinliche Isolation und Abschirmung gegen äußere Störungen erforderlich. Es ergab sich, daß die zwischen Brenner und Sonde liegende Spannung, direkt mit dem Elektrometer gemessen, identisch ist mit der Eigenspannungsdifferenz, wie sie aus den Charakteristiken abgelesen wird.

Das Beobachtungsmaterial läßt sich ordnen nach den verschiedenen Einflüssen auf die Stromspannungskurven, die sich im wesentlichen durch folgende Punkte geltend machen: 1. Sondenlänge, 2. Sondendicke, 3. Sondentemperatur, 4. Sondenort, 5. Flammentemperatur, 6. Emission von Elektronen.

Man erkennt an diesen aufgeführten Punkten ohne weiteres die sehr große Zahl von Variablen. Man könnte die Zahl der Variablen noch vergrößern, wenn man statt der reinen Bunsenflamme eine salzhaltige Flamme benutzen würde. Die hier gemachten Beobachtungen erstrecken sich aber fast ausschließlich auf die reine Bunsenflamme. Nur unter Punkt 6 werden auch solche an metallhaltigen Flammen angeführt.

Infolge der großen Zahl der Variablen ist es schwierig, bei Änderung der einen die übrigen konstant zu halten. Jedoch kann man, obwohl die Konstanz sich nicht restlos erreichen läßt, doch den Einfluß der einzelnen Punkte deutlich genug erkennen.

1. Bei Änderung der Sondenlänge ergab sich, daß die Stromwerte und damit auch die Steigung im negativen Spannungsbereich proportional der Sondenlänge sind. Trotz der Längenänderung blieb die Temperatur der Sonde nahezu konstant. Abb. 4 zeigt den proportionalen Verlauf des Stromes in Abhängigkeit von der Sondenlänge mit der Spannung als Parameter. Es handelt sich hier um eine Aufnahme mit einem Eisendraht von 7 mm Durchmesser. Die Charakteristiken selbst sind in Abb. 5 wiedergegeben. Die Eigenspannungsdifferenz ist für alle drei Aufnahmen dieselbe und beträgt  $-1,4$  Volt.

Es ließe sich noch eine Reihe von Kurven anführen, bei denen die Sondenlänge variiert wurde; aus allen ergibt sich, daß die Ströme im negativen Spannungsbereich der Sonde proportional der Sondenoberfläche sind. Es ist nämlich, wenn  $l$  die Länge und  $r$  der Radius der Sonde

$$F = 2 r \pi \cdot l.$$

Der Radius ist aber konstant gehalten, so daß sich der Strom proportional  $l$  einstellt. Ferner zeigt sich, wie man aus der Abb. 5 ersieht, die überraschende Tatsache, daß der Verlauf der Charakteristik im positiven Spannungsbereich der Sonde sich nicht geändert hat. Dieses Merkmal hat sich, wie im folgenden noch wiederholt gezeigt wird, als eine der wesentlichsten Eigenschaften der Charakteristiken ergeben.

2. Variiert man nun bei festgehaltener Länge den Durchmesser, so beobachtet man außer der Stromänderung noch eine Änderung der Eigenspannungsdifferenz. Den Stromverlauf bei  $-4,1$  Volt Sondenspannung in Abhängigkeit vom Sonden-durchmesser zeigt Abb. 6. Der Strom ist hier nicht proportional dem Durchmesser und damit auch nicht der Oberfläche. Das hängt damit zusammen, daß

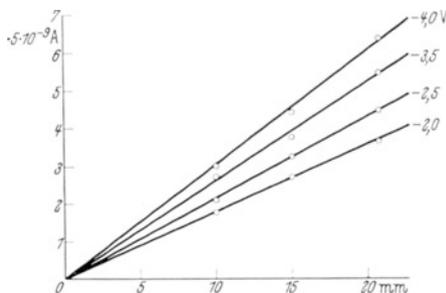


Abb. 4. Sondenstrom in Abhängigkeit von der Sondenlänge.

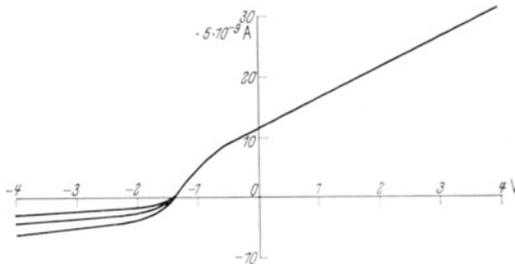


Abb. 5. Charakteristik von Eisendrahtsonden verschiedener Länge.

mit wachsendem Durchmesser die Temperatur absinkt. Den Gang der Eigenspannungsdifferenz mit dem Sondendurchmesser zeigt Tabelle 1.

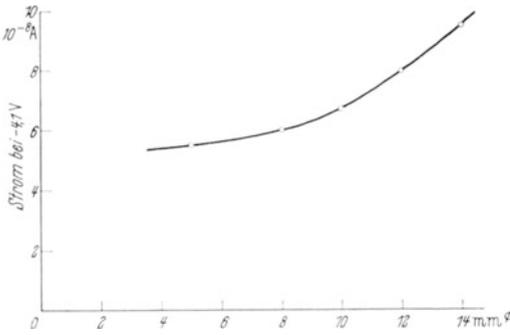


Abb. 6. Sondenstrom in Abhängigkeit vom Sondendurchmesser.

d bedeutet den Durchmesser und ED die Eigenspannungsdifferenz der Sonden. Mit wachsendem Durchmesser, d. h. mit abfallender Temperatur steigt die Eigenspannungsdifferenz. Die Charakteristiken im positiven Spannungsbereich zeigen für diesen Fall nur insofern eine Änderung, als sie entsprechend der Eigenspannungsdifferenz parallel mit sich selbst verschoben sind. Die Steigung bleibt also ungeändert.

3. Um den Temperatureinfluß näher zu untersuchen, wurden Aufnahmen mit luftgekühlter und wassergekühlter Sonde gemacht. Abb. 7 zeigt die Aufnahmen, die mit einem Eisenrohr von 9,8 mm Außendurchmesser gemacht worden sind. Es wurde zuerst die Kurve mit Wasserkühlung, dann mit Luftkühlung, sodann zum Vergleich eine Kurve ohne Kühlung gemacht, die in der Abbildung durch a wiedergegeben ist. b zeigt die Charakteristik bei Luftkühlung. Die Eigenspannungsdifferenz ist von  $-1,8$  Volt auf  $-2,3$  Volt gestiegen.

Tabelle 1.

d in mm	ED in Volt	d in mm	ED in Volt
Kohlesonden		Eisensonden	
3	$-1,75$	2,8	$-1,3$
5	$-1,8$	3,3	$-1,45$
8	$-1,9$	3,6	$-1,5$
13,5	$-2,1$	5,9	$-1,75$

Für die wassergekühlte Sonde ist sie wieder gesunken auf  $-1,7$  Volt (Kurve c). Die Eigenspannungsdifferenz zeigt also im Temperaturintervall von etwa Zimmertemperatur bis zu der Temperatur, auf die sich die Sonde in der Flamme einstellt, ein Maximum. Diese Tatsache kann man jedesmal beim Einführen der Sonden in die Flamme beobachten, wenn diese einen nicht zu kleinen Durchmesser haben. Die Sonden brauchen dann eine Zeit von einigen Minuten, um sich auf die Endtemperatur einzustellen. Diesen Effekt der Eigenspannungsdifferenz zeigt deutlich die Abb. 8, wo der Verlauf der Eigenspannungsdifferenz unmittelbar nach Einführen der Sonde in die Flamme in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist. Nach etwa einer Minute hat die Eigenspannungsdifferenz ihr Maximum erreicht, um sich dann langsam auf den Endwert einzustellen. Gemessen wurde die Eigenspannungsdifferenz mit dem Einfadenelektrometer.

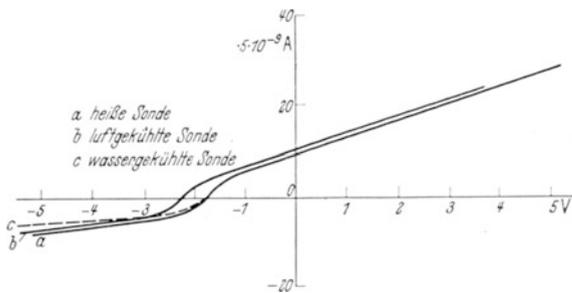


Abb. 7. Charakteristik einer Eisensonde für verschiedene Temperaturen.

Verlauf der Eigenspannungsdifferenz unmittelbar nach Einführen der Sonde in die Flamme in Abhängigkeit von der Zeit dargestellt ist. Nach etwa einer Minute hat die Eigenspannungsdifferenz ihr Maximum erreicht, um sich dann langsam auf den Endwert einzustellen. Gemessen wurde die Eigenspannungsdifferenz mit dem Einfadenelektrometer.

Nach etwa einer Minute hat die Eigenspannungsdifferenz ihr Maximum erreicht, um sich dann langsam auf den Endwert einzustellen. Gemessen wurde die Eigenspannungsdifferenz mit dem Einfadenelektrometer.

An den Charakteristiken in Abb. 7 erkennt man wiederum, daß, wie bei allen vorher besprochenen Kurven, sich der Ast im positiven Spannungsbereich nicht verändert hat. Kurve b ist gegenüber a nur parallel verschoben und Kurve c fällt mit a praktisch zusammen.

Als wesentliches Merkmal der Charakteristiken hat sich also herausgestellt, daß der Teil der Stromspannungskurve, für den die Sonde positiv ist, sich weder durch Länge, Dicke, Temperatur und Material der Sonde beeinflussen läßt. Becker<sup>1</sup> führt in seiner Abhandlung bereits an, daß „der Kathode weit überwiegende Bedeutung zukommt“. Es kann aber auf Grund der hier gemachten Beobachtungen behauptet werden, daß *ausschließlich* die Kathode den Verlauf der Charakteristik bestimmt, daß also die Anode vollkommen belanglos ist. Diese Behauptung wird noch gestärkt durch die in Abb. 9 wiedergegebenen Aufnahmen. Bei diesen wurde die Sonde (Platinsonde 0,5 mm Durchmesser) konstant gehalten und der Brennerrand als zweite Elektrode dadurch verändert, daß ein Teil der Randfläche durch Glimmer abgedeckt und infolgedessen die wirksame Oberfläche des Brennerrandes verkleinert wurde. Es ist jeweils  $\frac{1}{4}$ ,

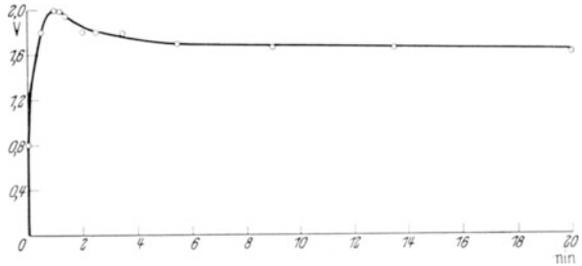


Abb. 8. Eigenspannungsdifferenz in Abhängigkeit von der Zeit.

$\frac{1}{2}$ ,  $\frac{3}{4}$  und  $\frac{4}{4}$  des Randes freigegeben. Jetzt hat sich nur der andere Ast, für den die Sonde Anode, der Brenner aber Kathode ist, verändert, während der untere Ast nahezu konstant bleibt. Die geringe Änderung in diesem Teil deutet darauf hin, daß die übrigen Variablen nicht mehr konstant geblieben sind. Die Ströme sind auch hier proportional der Oberfläche des Brennerrandes. Jetzt

ist es auch erklärlich, daß der Teil der Charakteristiken, für den der Brenner Kathode ist, sogleich bei den ersten Aufnahmen einen ungestörten Verlauf zeigte. Es rührt daher, daß der Brennerrand sehr gleichmäßig von der Flamme bespült wird und die wirksame Oberfläche stets konstant bleibt. Für die Tatsache, daß der Stromverlauf nur durch die Eigenschaften der Kathode bedingt ist, während die Anode vollkommen ohne Einfluß ist, kann an späterer Stelle eine hinreichende Erklärung abgegeben werden.

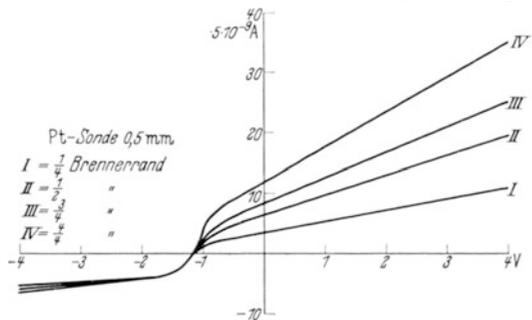


Abb. 9. Charakteristik einer Platinsonde bei variiertem Brennerrandoberfläche.

Teil der Charakteristiken, für den der Brenner Kathode ist, sogleich bei den ersten Aufnahmen einen ungestörten Verlauf zeigte. Es rührt daher, daß der Brennerrand sehr gleichmäßig von der Flamme bespült wird und die wirksame Oberfläche stets konstant bleibt. Für die Tatsache, daß der Stromverlauf nur durch die Eigenschaften der Kathode bedingt ist, während die Anode vollkommen ohne Einfluß ist, kann an späterer Stelle eine hinreichende Erklärung abgegeben werden.

4. Als nächster Punkt wäre zu behandeln der Einfluß des Sondenortes auf die Charakteristiken. Es sei zu diesem Zwecke auf die Abb. 10 verwiesen. Hier sind für eine Platinsonde von 0,5 mm Durchmesser und 10,2 mm Länge die Sondenströme bei  $-4$  Volt Spannung in Abhängigkeit vom Abstand Sonde—Brenner der als zweite Elektrode diente, aufgetragen. Man sieht, daß im oberen Teil der

Flamme, von etwa 35—70 mm, der Strom sich kaum merklich geändert hat. Diese Beobachtung, daß die Charakteristik bei Vergrößerung des Sondenabstandes auf das Doppelte sich kaum ändert, legt die Behauptung nahe, daß der Hauptwiderstand unmittelbar an den Sonden liegt, daß ferner dem Flammenvolumen für den Verlauf der Charakteristik wenig Bedeutung zukommt. Die Kurve in Abb. 10 zeigt weiter, daß bei größerer Annäherung an den Brenner

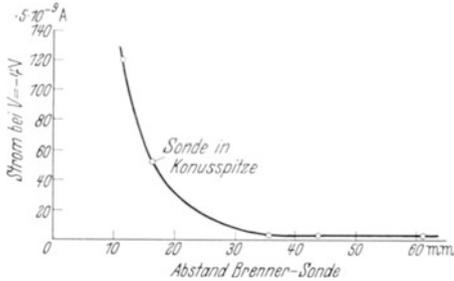


Abb. 10. Sondenstrom in Abhängigkeit vom Sondenort.

die Ströme abnorm ansteigen. In einem Abstand von 16,4 mm hat der Strom bereits der 20-fache des Ausgangswertes erreicht und bei 11,6 mm Abstand sogar das 50-fache. Nun sieht man schon mit dem bloßen Auge, daß die Temperatur der Sonde umso größer wird, je näher sie an den leuchtenden Innenkegel herankommt. Es hat ja die Bunsenflamme keine einheitliche Temperatur. Sie nimmt sowohl von der Flammenachse nach dem Rand hin zu, da im äußeren Kegel die restlose Verbrennung der Gase mit dem Sauerstoff der Außenluft stattfindet, als auch in Richtung auf den inneren, leuchtenden Kegel. Der Temperaturgradient ist nun im oberen Flammenvolumen, in dem die eigentlichen Messungen angestellt wurden, verschwindend klein, während er in der Nähe des Innenkegels beträchtliche Werte annimmt. Schmidt<sup>14</sup> hat diese Temperatur-

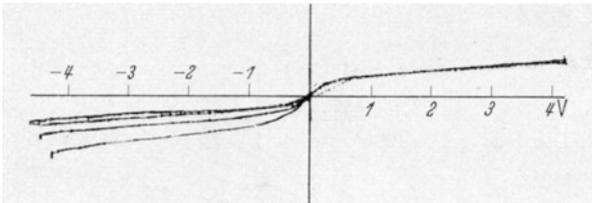


Abb. 11. Charakteristik zweier symmetrischer Eisensonden (Registrierkurven).

verteilung in der Bunsenflamme auf Grund sehr sorgfältiger Messungen quantitativ festgelegt. Temperaturerhöhung bedeutet aber vermutlich gleichzeitig größere Trägerdichte, die außerdem im Innenkegel anscheinend noch besonders hohe Werte erreicht; infolgedessen wachsen auch die Sondenströme an, die dann ihren Höchstwert annehmen, wenn die Sonde den Innenkegel berührt.

In Abb. 11 ist ebenfalls die Abhängigkeit vom Sondenort wiedergegeben. Diese Abbildung dient ferner dazu, einen anderen Typ von Charakteristiken zu zeigen, der darin besteht, daß die Kurven durch den Koordinatenanfangspunkt gehen. Es handelt sich um zwei vollkommen gleiche Eisendrahtsonden; aus diesem Grunde kann sich eben zwischen den beiden Sonden keine Spannungsdifferenz ausbilden. Unter gleichen Sonden ist hier verstanden, daß die beiden Sonden gleiche Länge und gleiche Dicke haben und aus demselben Material sind; ferner dürfen sie nicht verunreinigt sein. Bei den Aufnahmen hatte eine Sonde eine feste Lage, während die andere in beliebige Lagen gebracht wurde. Die Ströme werden größer mit Annäherung an den Innenkegel, wie aus der Abb. 11 ersichtlich ist. Man erkennt ferner die immer wieder beobachtete Tatsache, daß nur die Kathode den Stromverlauf vorschreibt. Sämtliche

vier Kurven fallen im positiven Spannungsbereich der beweglichen Sonde bzw. im negativen der festen Sonde zusammen. Die Spannung ist in Bezug auf die bewegliche Sonde aufgetragen.

5. Der Einfluß der Flammentemperatur auf die Charakteristiken ist im vorhergehenden Abschnitt schon mitberücksichtigt worden, da ja die Flamme keine einheitliche Temperatur besitzt und beim Wechseln des Sondenortes die Sonde zugleich in ein Gebiet anderer Temperatur kommt. Trotzdem ist die Flammentemperatur als solche noch durch Änderung der Luftzufuhr variiert worden. Es sind dann bei verschiedenen Temperaturen Aufnahmen gemacht worden, wobei die Sonde die gleiche Lage beibehielt. Die Temperatur wurde nach der Umkehrmethode bestimmt. In Tabelle 2 sind für zwei Sonden die Werte angegeben. Benutzt wurde die Anordnung Brenner-Sonde.

Tabelle 2.

KL in mm	$I_V = 0$ Volt	$I_V = 4$ Volt	$I_V = 4$ Volt	T in ° K	D in mm
	Strom in mm Ausschlag				
23,4	14,4	39	22	2000	8
17,4	16	44,4	22	2060	8
14,2	22	57,8	32,8	etwa 2100	8
23,4	15	38,6	13,6	2000	5
17,4	17,8	46,2	18,0	2060	5
14,2	22,6	55	21,8	etwa 2100	5

KL bedeutet die Länge des Innenkegels, T die absolute Temperatur der Flamme und D den Durchmesser der Eisensonden. Zum Unterschied gegenüber den früheren Aufnahmen zeigt sich hier, daß die Ströme in beiden Ästen der Charakteristiken sich mit steigender Temperatur vergrößert haben. Während früher die Verhältnisse am Brennerrand ungeändert blieben, macht sich jetzt die Temperatursteigerung dadurch bemerkbar, daß auch der Kurvenast, für den der Brennerrand verantwortlich ist, größere Ströme zeigt.

6. Als letzter Punkt ist jetzt noch die Elektronenemission zu behandeln. Sie kann einen recht unangenehmen und störenden Einfluß auf die Charakteristiken ausüben und ist quantitativ äußerst schwierig zu erfassen. Der Einfluß läßt sich beobachten an Elektroden, die mit irgendeinem Alkali- oder Erdalkalisalz überzogen sind, an Sonden, die durch eine salzhaltige Flamme mit diesem Salz infiziert worden sind, ferner an verunreinigten Elektroden, schließlich auch an künstlich geheizten Sonden.

Ein wesentliches Merkmal von Elektronenemission ist die Verkleinerung der Eigenspannungsdifferenz bei der Anordnung Brenner—Sonde. Da die Sonde immer negative Spannung hat gegenüber dem Brenner, so wird diese durch Emission verringert. Der Sondenstrom kann infolge der Emission ganz beträchtliche Werte annehmen.

Versuche, mit Oxydelektroden Aufnahmen zu machen, scheiterten daran, daß das Salz an den Sonden zu schnell verdampfte, und daher keine gleichmäßige Emission erzielt werden konnte. Rein qualitativ konnte aber die oben angeführte Beeinflussung gut beobachtet werden. Als Beispiel für die Infizierung der Sonden durch die salzhaltige Flamme dient die Abb. 12. Es handelte sich um eine Kohle-sonde von 10 mm Durchmesser. Eine Salzperle (NaCl) wurde in die Flamme

etwa mitten zwischen Sonde und Brennerand gebracht, und schnell eine Aufnahme mit der Registriervorrichtung gemacht, nachdem vorher schon eine Aufnahme ohne Salzperle gemacht war. Nach Entfernen der Salzperle flaute die Emission langsam ab, ein Zeichen dafür, daß die Sonde infiziert worden war.

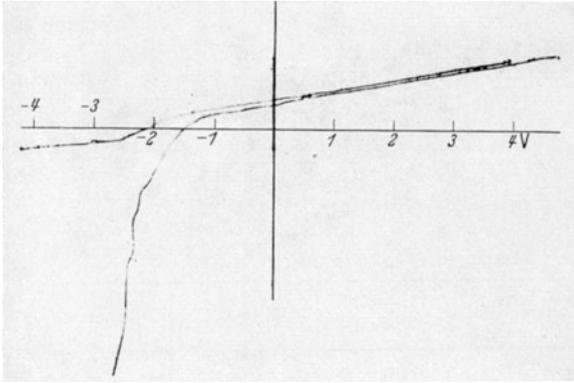


Abb. 12. Charakteristik mit Salzperle (Registrierkurve).

Aus der Abb. 12 ersieht man den beträchtlichen Stromanstieg (der Lichtzeiger des Galvanometers verschwand aus dem Beobachtungsbereich) sowie das Absinken der Eigenspannungsdifferenz von  $-2,2$  auf  $-1,5$  Volt. Der oberhalb der Spannungsachse verlaufende Ast der Charakteristik zeigt nur eine Parallelverschiebung. Auch an verunreinigten Elektroden tritt Emission von Elektronen auf. Es

sind daher zur Auswertung der Kurven nur ausgeglühte Kohle- und Platinsonden benutzt worden. An einer reinen Platinsonde von der Temperatur, die sie in der Flamme annimmt (etwa  $1300^{\circ}\text{C}$ ), stört die Emission noch nicht, wie die Versuche ergaben; hingegen bei künstlicher Heizung von etwa  $1600^{\circ}\text{C}$  ab an setzt eine beobachtbare Emission ein.

### III.

Nach diesem Überblick über das gesamte Beobachtungsmaterial sei jetzt eine Deutung der Charakteristiken gegeben, nach der sich sämtliche im vorigen Teil angeführten Punkte wie Abhängigkeit von Sondenlänge, Sondendicke, Sondentemperatur, Gastemperatur und Elektronenemission erklären lassen.

Wie eingangs schon betont, lassen sich die Charakteristiken als Sondencharakteristiken deuten, wie sie *Langmuir*<sup>9,16</sup> zum Beweise für seine Sonden-theorie aufgenommen hat.

Geht man von der Tatsache aus, daß die Ladungsträger in der Flamme positive Ionen und Elektronen sind — diese Tatsache kann wohl als gesichert angesehen werden — so ist die einfache Folgerung die, daß genau so wie die Gasmoleküle auf die Sondenwand auftreffen und die Sonde erhitzen auch die Ladungsträger wenn auch in viel geringerem Maße auf die Sondenoberfläche treffen und an diese ihre Ladung abgeben. Unter der fast trivialen Voraussetzung, daß die Ladungsträger, insbesondere die Elektronen ebenfalls einer *Maxwellschen* Geschwindigkeitsverteilung unterliegen, kann man den ungerichteten Strom durch die Flächeneinheit berechnen. Es gilt nämlich

$$j_+ = \frac{1}{4} n e v = n e \sqrt{\frac{k T}{2 \pi M}} \quad (1)$$

für den positiven Ionenstrom und

$$j_e = \frac{1}{4} n e v_e = n e \sqrt{\frac{k T_e}{2 \pi m}} \quad (2)$$

für den Diffusionsstrom der Elektronen. In diesen Gleichungen bedeuten  $n$  die Zahl der Ladungsträger pro Kubikzentimeter, die in diesem Fall für positive Ionen und Elektronen gleich groß ist,  $e$  die Elementarladung und  $v$  bzw.  $v_e$  die mittlere Geschwindigkeit der Teilchen. Ferner bezeichnen  $T$  bzw.  $T_e$  und  $M$  bzw.  $m$  Temperatur und Masse der Ladungsträger. Infolge der großen Massenunterschiede zwischen Elektronen und positiven Ionen ist der Diffusionsstrom der Elektronen sehr viel größer als der der positiven Ionen. Ist die Sondenoberfläche  $F$ , dann müßte entsprechend (1) und (2) ein positiver Ionenstrom von der Größe

$$I_+ = F \cdot j_+ \quad (1a)$$

und ein Elektronenstrom

$$I_e = F \cdot j_e \quad (2a)$$

in die Sonde fließen. Da nun  $I_e$  größer als  $I_+$  ist, würde das eine Störung im Haushalt der Ladungen bedeuten derart, daß der Flamme mehr negative Elektrizität als positive entzogen wird. Eine isolierte Sonde lädt sich so stark negativ auf, daß der Überschuß an Elektronen durch das sich ausbildende negative Feld zurückgedrängt wird; in Gleichgewichtszustand treffen daher genau so viele Elektronen wie positive Ionen auf die Sonde und geben an sie ihre Ladungen ab. Die Spannung, die die Sonde gegenüber dem umgebenden Gas annimmt und die gerade dazu ausreichen muß, den Elektronenstrom auf den Wert des Ionenstromes herabzudrücken, sei zum Unterschied von der Eigenspannungsdifferenz, wie sie bei den Charakteristiken beobachtet wird, einfach mit Eigenspannung bezeichnet. Nach diesen Überlegungen tritt die Eigenspannung also bei jeder Sonde auf, ist demnach ein ganz wesentliches Merkmal des Verhaltens von Sonden in Flammen. Natürlich braucht diese Eigenspannung nicht für alle Sonden gleich zu sein, in den meisten Fällen ist auch ein Unterschied vorhanden. Es habe beispielsweise eine Sonde die Eigenspannung  $V_1$ , eine zweite die Eigenspannung  $V_2$ , dann beobachtet man bei einer für diese beiden Sonden aufgenommenen Charakteristik eine Eigenspannungsdifferenz  $V_1 - V_2$ . Bei vollkommen symmetrischen, insbesondere temperaturgleichen Sonden ist  $V_1 = V_2$ , mithin verschwindet die Eigenspannungsdifferenz, d. h. die Charakteristik geht durch den Koordinatenanfangspunkt (Abb. 11). Bei unsymmetrischen Sonden ist stets eine Eigenspannungsdifferenz vorhanden. *Vogt*<sup>8</sup> hat in seiner Arbeit die Eigenspannungsdifferenz berücksichtigt, indem er zwischen die Elektroden eine Hilfsspannung legt, die gerade der Eigenspannungsdifferenz gleich kam. Diese Maßnahme ist gleichbedeutend mit einer Verschiebung der Stromachse bis zum Schnittpunkt der Charakteristik mit der Spannungsachse. Die Verschiebung oder das Anlegen der Hilfsspannung aber ändern nicht das Geringste an der Tatsache der Eigenspannung; diese übt nach wie vor ihre Wirkung auf die Stromspannungskurve aus. Durch die Hilfsspannung wird der Nullstrom kompensiert. *Becker*<sup>1</sup> und seine Mitarbeiter schließen aus dem Vorhandensein des Nullstromes, daß die Flamme schon bei kurz geschlossenen Elektroden nicht feldfrei sei. Kompensation des Nullstromes, so folgern sie dann, ist also gleichbedeutend mit Feldfreiheit der Flamme. Diese Schlußweise ist durchaus richtig, aber man darf sie nur dann anwenden, wenn man sich über den Leitungsmechanismus im einzelnen klar ist. Obige Betrachtung über Feldfreiheit in der Flamme verlangt, daß der Leitungsstrom ein reiner Konvektionsstrom ist. Die im vorigen Teil dieser Arbeit angeführten Beobachtungen, insbesondere die Deutung der Eigen-

spannungsdifferenz, ferner die noch folgenden Erklärungen und Beobachtungen zeigen aber, daß es sich um einen reinen Diffusionsstrom handelt.

Besitzen die Elektronen *Maxwellsche* Geschwindigkeitsverteilung, was für die Flammenelektronen wohl ohne Zweifel zutrifft, so läßt sich der Elektronenstrom in Abhängigkeit von der Gegenspannung berechnen. Es gilt nämlich

$$\mathbf{I} = I_e e^{\frac{eV}{kT_e}} \quad (3)$$

$\mathbf{I}$  ist der zu der rücktreibenden Spannung  $V$  gehörende Strom,  $I_e$  der bereits oben angegebene Diffusionsstrom,  $e$  die Elementarladung,  $k$  die *Boltzmann-Konstante* und  $T_e$  die Temperatur. Die Elektronen können noch gegen ein rücktreibendes Feld anlaufen, wenn nur ihre kinetische Energie größer ist als die entsprechende Voltenergie. Alle Elektronen, für die gilt

$$\frac{1}{2} m v^2 \geq eV$$

bezogen auf die Radialkomponente, treffen auf die Sonde. Diese Zahl läßt sich unter Annahme einer *Maxwell-Boltzmann-Verteilung* berechnen und daraus ergibt sich obige Gleichung (3) (s. *Langmuir*<sup>9, 16</sup>).

Im Gleichgewicht ist der Elektronenstrom gleich dem Ionenstrom. Man setzt also in die linke Seite der Gleichung (3) den Ionenstrom  $I_+$  ein und kann daraus die Eigenspannung  $V_o$  berechnen, die die Sonde gegenüber dem Gase besitzt. Es gilt nämlich

$$I_+ = I_e \cdot e^{\frac{eV_o}{kT_e}},$$

$$\frac{I_+}{I_e} = e^{\frac{eV_o}{kT_e}} = \frac{F \cdot j_+}{F \cdot j_e} = \sqrt{\frac{T_e \cdot M}{T \cdot m}}.$$

Nimmt man an, daß die Elektronentemperatur gleich der Iontemperatur und damit auch gleich der Gastemperatur ist, dann lautet die Bestimmungsgleichung für  $V_o$

$$e^{\frac{eV_o}{kT_e}} = \sqrt{\frac{M}{m}}$$

$$V_o = \frac{T_e}{11600} \ln \sqrt{\frac{M}{m}} \text{ [Volt]}. \quad (4)$$

*Becker*<sup>1</sup> hat aus Messungen der inneren Reibung der Flammengase das mittlere Molekulargewicht bestimmt und erhält  $M = 18,5$ . Setzt man diesen Wert für die positiven Ionen ein, so erhält man bei einer Flammentemperatur von  $2000^\circ \text{K}$  eine Eigenspannung  $V_o = 0,9$  Volt. Dieser Wert ist sicher zu klein, da die beobachteten Eigenspannungsdifferenzen bereits in der Größenordnung  $0,8\text{--}2,0$  Volt liegen. Bei der Berechnung ist noch angenommen, daß der positive Ionenstrom mit steigender negativer Spannung konstant bleibt, was nach der Theorie nur für ebene Sonden erfüllt ist. Bei zylindrischen Sonden wächst der Strom mit der Spannung. Zur Veranschaulichung des ganzen Sachverhaltes diene die Abb. 13, in der Elektronen- und Ionenstrom schematisch dargestellt sind. Nach oben ist der Elektronenstrom aufgetragen, der bei Spannung Null den Wert  $I_e$  besitzt und dann exponentiell abfällt, um theoretisch erst bei unendlich großer Spannung die Achse zu erreichen. Der positive Ionenstrom ist nach unten aufgetragen und sein schwaches Anwachsen mit der Spannung angedeutet. Die Sonde lädt

sich auf die Spannung, bei der der Elektronenstrom gleich dem Ionenstrom ist. In der Abb. 13 ist dieser Punkt mit  $V_0$  bezeichnet. Bei dieser Spannung fließt also auf die Sonde kein Strom, da sich die Ströme gerade an der Oberfläche der Sonde kompensieren. Steigert man aber die negative Spannung, so tritt der Ionenstrom mehr in Erscheinung und das Ende des exponentiellen Abfalles in der Abb. 13 deutet den Verlauf an. Hier erkennt man bereits den typischen Verlauf der beobachteten Stromspannungskarakteristiken. Da der Diffusionsstrom  $I_+ = F \cdot j_+$  proportional der Sondenoberfläche ist, steht diese Tatsache im Einklang mit den beobachteten Sondenströmen. Ferner ist der Verlauf lediglich durch die Eigenschaften der Sonde bestimmt, die hier negative Spannungen hat, genau wie die Beobachtungen es zeigen. Die Erfahrung, daß der positive Sondenstrom anwächst mit der Flammentemperatur infolge Ansteigens der Trägerdichte läßt sich ebenfalls aus obigen Überlegungen ableiten, da die Diffusionsstromdichte  $j_+$  direkt proportional der Trägerdichte ist (Gleichung 2).

Fassen wir nun den positiven Ionenstrom näher ins Auge. Die Sondentheorie für Gasentladungen bei niedrigen Drucken fordert für ebene Sonden, daß der Sondenstrom unabhängig von der Spannung und lediglich durch die Dimensionen der Sonde bedingt sei. Es bildet sich bei negativen Spannungen der Sonde gegen das angrenzende Plasma eine positive Raumladungsschicht aus, die nach außen hin das Sondenfeld abschirmt. Unter diesen Entladungsbedingungen läßt sich das Problem behandeln wie die Berechnung der Elektronenemissionsströme im Hochvakuum, nur muß man noch verlangen, daß die Raumladungsschicht klein ist gegenüber der freien Weglänge, damit innerhalb der Schicht keine Zusammenstöße erfolgen. Die Durchrechnung liefert dann

$$I_+ = \frac{12e}{9\pi)M} \cdot \frac{V^{3/2}}{d^2}.$$

In dieser Gleichung bedeuten  $V$  das Potential der Sonde gegen das Plasma,  $d$  die Dicke der Raumladungsschicht. Mit steigendem Potential  $V$  wächst die Dicke der Raumladungsschicht derart, daß der Ausdruck  $\frac{V^{3/2}}{d^2}$  konstant bleibt. Experimentell ist dieses Verhalten von *Langmuir* und anderen Forschern bestätigt. Bei zylindrischen Sonden ist die Berechnung des Ionenstromes in Abhängigkeit von Potential und Schichtdicke komplizierter, liefert aber eine ähnliche Gleichung. Der wesentliche Unterschied gegenüber ebenen Sonden ist der, daß hier die Sondenströme mit der Spannung anwachsen, weil die Schichtdicke größer wird und daher auch die wirksame Oberfläche der Sonde. Wenn auch die Formeln für die positiven Ionenströme im Falle der Flammenleitung nicht gelten, da die Bedingungen bei hohen Drucken nicht mehr erfüllt sind, so läßt sich bei Verwendung von ebenen Sonden doch prüfen, ob es sich in der

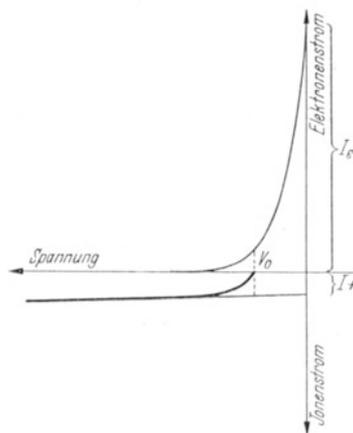


Abb. 13. Schematische Darstellung des Ionen- und Elektronendiffusionsstromes.

Tat um einen reinen Diffusionsstrom handelt. Infolge von Zusammenstößen und Rekombination, die gewiß in der Raumladungszone noch stattfinden, kann nämlich der Diffusionsstrom nicht größer werden, wenn man von Neubildung der Träger in der Schicht absieht. Eine Steigerung des Diffusionsstromes wäre nur dadurch gegeben, wenn die Oberfläche der Ladungsschicht bei kleinen Spannungen in einem Gebiet geringerer Trägerkonzentration und bei großen

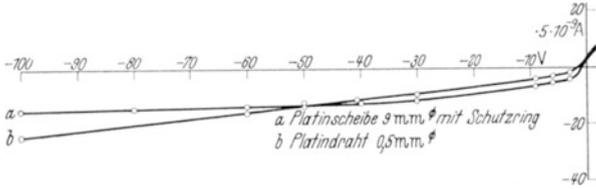


Abb. 14. Charakteristik einer ebenen Sonde mit Schutzring.

Spannungen in einem Gebiet höherer Konzentration liegt. Man kann da an die Wirkung einer kühlen Schicht um die Sonde denken, in der eben die Trägerdichte kleiner ist. Bei höheren Spannungen

muß aber auch dieser Einfluß fortfallen, wenn die Raumladungsschicht sich über die kühle Schicht hinaus erstreckt hat.

Es ist nun eine Charakteristik aufgenommen worden mit einem Platinscheibchen von 0,9 cm Durchmesser, das an einem Platindraht (0,5 mm Dicke) befestigt war. Das Scheibchen war außerdem mit einem Schutzring umgeben, der sich auf gleicher Spannung befand wie die ebene Sonde. Es sind zwei Aufnahmen gemacht worden, die in der Abb. 14 dargestellt sind. a stellt die Charakteristik der ebenen Sonde mit dem Draht dar, b die des Platindrahtes allein.

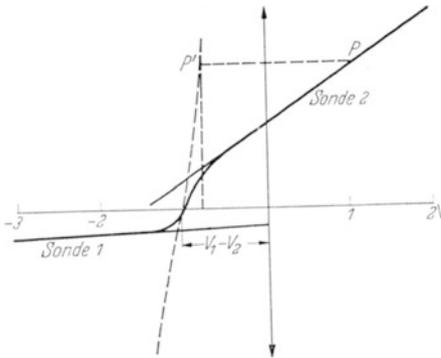


Abb. 15. Schematische Darstellung einer gesamten Charakteristik.

Dieser zeigt bis zu den beobachteten Spannungen von 100 Volt geradlinigen Verlauf des Sondenstromes. Die Kurve a der ebenen Sonde hat anfänglich die gleiche Steigung wie b. Das bedeutet gerade den Einfluß des Sondendrahtes. Der Oberfläche der Scheibe entsprechend müßte im Fall eines Konvektionsstromes bereits eine viel größere Steigung zu beobachten sein. Schon die Tatsache, daß die beiden Kurven a und b anfänglich parallel verlaufen, deutet auf einen konstanten Diffusionsstrom hin. Von etwa 50 Volt ab zeigt dann Kurve a kaum noch eine Änderung.

Dies läßt sich dadurch erklären, daß die Raumladungsschicht der Scheibe und des Schutzringes derartige Dimensionen angenommen hat, daß die sonst störende Raumladungsschicht des Sondendrahtes überdeckt wird. Auf diese Weise nähert sich die Sondenanordnung dem idealen Fall, wo die gesamte wirksame Sondenoberfläche sich nicht mehr mit der Spannung ändert, sondern nur die Dicke der Raumladungsschicht vergrößert wird.

Analog der Abb. 13 ist in Abb. 15 eine gesamte Charakteristik schematisch dargestellt. Es ist für jede Sonde einzeln die Konstruktion wie in Abb. 13 durchgeführt, wobei für Sonde 2 der Strom in umgekehrter Richtung aufgetragen werden mußte.

Es sei für Sonde 1 die Eigenspannung  $V_1$  und für Sonde 2  $V_2$ . Dann beobachtet man die Eigenspannungsdifferenz  $V_1 - V_2$ , wie es in der Abb. 15 angedeutet

ist. Die beiden Einzelkurven setzen sich also einfach an ihren Schnittpunkten mit der Spannungsachse aufeinander. Beim Auswechseln der einen Sonde verschiebt sich demnach die andere Kurve parallel mit sich selbst entsprechend der neuen Eigenspannungsdifferenz. Bei der schematisch dargestellten Kurve ist die Spannung auf Sonde 1 bezogen. Der von dem Schnittpunkt aus verlaufende Elektronenstrom ist für beide Sonden gestrichelt eingezeichnet. Dieser Elektronenstrom gelangt nun deshalb nicht zur Beobachtung, da der Sondenstrom jeweils durch die Größe des Ionendiffusionsstromes der Kathode begrenzt ist, der Elektronenstrom diesen aber um ein Vielfaches übersteigt. Bei der Behandlung der Spannungsverteilung wird auf diesen Punkt noch einmal eingegangen. Man kann jedenfalls aus obigen Überlegungen schließen, daß der Einfluß einer Sonde nur bis zum Schnittpunkt mit der Spannungsachse reicht und dann der Einfluß der anderen Sonde einsetzt genau den Beobachtungen gemäß, daß nur die Kathode den Stromverlauf der Charakteristiken bestimmt.

Man kann also allgemein zur Deutung der Charakteristiken sagen, daß der Verlauf im wesentlichen durch den positiven Ionenstrom bedingt ist und daß nur in dem Übergangsgebiet die Elektronen einen Einfluß haben.

Den reinen Elektronenstrom erhält man in üblicher Weise aus der Charakteristik, indem man den geradlinigen Ast extrapoliert und den Ionenstrom vom Gesamtstrom in Abzug bringt. Dieser so erhaltene Elektronenstrom zeigt einen typischen, exponentiellen Verlauf. Nach unserer oben gegebenen Deutung ist es ja auch das Ende des exponentiellen Abfalles des Elektronenstromes. Man kann aus diesem Stück der Charakteristiken nach der bekannten *Langmuirschen* Methode die Elektronentemperatur bestimmen. Zu diesem Zwecke wird Gleichung (3) benutzt.

$$I = I_e \cdot e^{\frac{eV}{kT_e}}$$

$$\lg I = \lg I_e + \frac{eV}{kT_e} \lg e.$$

Der Elektronenstrom wird logarithmisch gegen die Spannung aufgetragen. Das muß eine Gerade liefern, aus deren Steigung man die Temperatur bestimmen kann. Bei Verwendung von dekadischen Logarithmen ist

$$\Delta \lg I = \frac{e}{kT_e} \cdot \lg e \cdot \Delta V$$

$$T_e = 5,04 \cdot \frac{\Delta V}{\Delta \lg I} \cdot 10^3 \text{ } ^\circ \text{K} . \quad (5)$$

Es ist eine große Anzahl von Aufnahmen in dieser Weise ausgewertet worden, und der Elektronenstrom gegen die Spannung auf halblogarithmischem Papier aufgetragen worden. Die Genauigkeit dieser Auswertung ist nur sehr gering, weil es sich eben um das letzte Stück des exponentiellen Abfalls handelt, während bei den gewöhnlichen Sondencharakteristiken der obere, sehr steil verlaufende Teil für die Auswertung benutzt wird, der aber leider in Flammen experimentell nicht zugänglich ist. Immerhin liegen die Punkte recht gut auf einer Geraden, nur am Ende, wo die Kurve in den geradlinigen Ast einmündet und die Ablesegenauigkeit erheblich geringer ist, zeigen sich Abweichungen.

Zur Bestimmung der Elektronentemperatur wurden nur Aufnahmen mit Platinsonden und gereinigten Kohlesonden verwertet. Für Platinsonden mit 0,5 mm Durchmesser und etwa 10—15 mm Länge schwankten die berechneten

Temperaturen sehr beträchtlich. Für diese Sonden ist der Sondenstrom verhältnismäßig klein, infolgedessen fallen Abweichungen, die durch das Extrapolieren nicht zu vermeiden sind, sehr ins Gewicht. Beispielsweise ergaben sich aus 5 Charakteristiken die mit einer Platinsonde von 0,5 mm Durchmesser und 17 mm Länge bei gleichen Versuchsbedingungen direkt hintereinander aufgenommen worden sind, Temperaturwerte zwischen  $2600^{\circ}\text{K}$  und  $3700^{\circ}\text{K}$ . Diesem Übel läßt sich etwa dadurch entgehen, daß man Sonden größerer Länge verwendet, da dann wegen der größeren Oberfläche die Sondenströme größer sind und die Abweichungen bei der Extrapolation nicht mehr so stark ins Gewicht fallen. Aufnahmen mit einer Sonde von 34 mm Länge und 0,5 mm Dicke ergaben eine Temperatur von  $3200^{\circ}\text{K}$ . Abb. 16 zeigt die logarithmische Darstellung; die Punkte liegen recht genau auf einer Geraden mit Ausnahme der

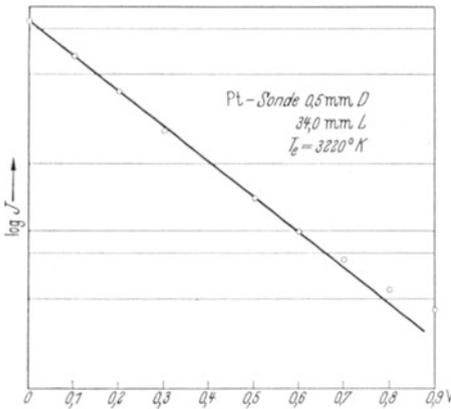


Abb. 16. Bestimmung der Elektronentemperatur.

letzten, die dem Teil der Charakteristik entsprechen, wo die Kurve mit dem geradlinigen Ast schon fast zur Deckung kommt. Hier ist, wie bereits betont, die Ablesegenauigkeit gering. Für eine Kohlesonde von 5 mm Dicke betrug die Temperatur rund  $4000^{\circ}\text{K}$ . Eine 2,5 mm dicke Kohlesonde zeigte eine Elektronentemperatur von  $3600^{\circ}\text{K}$ . Weiterhin berechnete sich die Temperatur für eine Platinsonde von 1,5 mm Dicke im Mittel zu  $3400^{\circ}\text{K}$ . Bezeichnend ist, daß diese Elektronentemperaturen die Flammentemperatur von  $2000^{\circ}\text{K}$  beträchtlich übersteigen. In der folgenden Tabelle 3 sind die Werte noch einmal zusammengefaßt in Abhängigkeit von der Sondendicke, der Sondentemperatur und der Eigenspannungsdifferenz. Mit sinkender Sondentemperatur wächst also die Elektronentemperatur an, ebenso die Eigenspannungsdifferenz.

Tabelle 3.

	D in mm	$T_S$ ° C	ED Volt	$T$ Elekt. ° Kelv.	ES Volt	$T$ berechn. ° Kelv.
Pt	0,5	1400	0,95	3200	1,25	2750
	1,5	1300	1,4	3400	1,7	3500
Kohle	2,5	980	1,9	3600	2,2	4400
	5,0	920	2,05	4000	2,35	4600

D Durchmesser der Sonden;  $T_S$  Sondentemperatur; ED Eigenspannungsdifferenz. Für Kohlesonden ist die schwarze Temperatur, für Platinsonden die wahre angegeben.

Die zur Berechnung der Eigenspannung angeführte Gleichung (4) zeigt, daß diese Eigenspannung direkt proportional der Elektronentemperatur ist. Für den Fall, daß diese gleich der Gasttemperatur ( $2000^{\circ}\text{K}$ ) ist, ergab sich eine Spannung von 0,9 Volt. Es ist also dieser Wert zu klein, wenn man bedenkt, daß die Eigenspannungsdifferenz für Platinsonde von 0,5 mm Dicke bereits 0,95 Volt beträgt. Für den Brennrand kann die Eigenspannung nicht sehr

hoch sein, da er verhältnismäßig kalt ist und außerdem nicht direkt mit den Flammgasen in Verbindung steht. Setzt man für den Brennerrand etwa 0,3 Volt an, dann würde die Eigenspannung für Platinsonde 1,25 Volt betragen. Entsprechend würden sich die Eigenspannungen der übrigen, in der Tabelle 3 aufgeführten Sonden durch Addition mit 0,3 Volt ergeben. In der Spalte ES sind die Eigenspannungen eingetragen. Man kann nun mit Hilfe der Gleichung (4) umgekehrt aus der Eigenspannung die zugehörige Elektronentemperatur berechnen. In der letzten Spalte der Tabelle 3 sind die berechneten Temperaturwerte eingetragen. Diese Werte zeigen keine sehr gute Übereinstimmung mit den beobachteten Elektronentemperaturen. Man kann allerdings anführen, daß die Auswertung der Charakteristiken sehr ungenau ist. Kurven, für die der Temperaturunterschied beträchtlich ist, zeigen in ihrem Verlauf nur geringe Abweichungen.

Sowohl die beobachteten als auch die berechneten Elektronentemperaturen zeigen jedenfalls, daß die Werte die Flammentemperatur beträchtlich übersteigen. Nach den bereits angestellten Überlegungen, daß es sich bei der Flammenleitung um reinen Diffusionsstrom handelt, spielt sich ja der ganze Vorgang in einer mehr oder weniger dünnen Schicht um die Sonde ab. Irgendwelche Rückschlüsse, die man auf Grund der Charakteristik machen kann, beziehen sich demnach alle auf diese Schicht. Da die Sonden sich nun außerdem mit einer kühleren Schicht umgeben, in der die Temperatur von der Sondentemperatur bis zur Flammentemperatur ansteigt, so muß man sich fragen, welchen Einfluß diese Kühlschicht ausübt. Ehe darauf eingegangen wird, sei noch eine Überschlagsrechnung zur Bestimmung der Kühlschichtdicken eingeschaltet. Die Berechnung bezieht sich auf Platinsonden von 0,5 mm Durchmesser, also auf die Sonden, die bei den Beobachtungen den kleinsten Durchmesser und damit die höchste Temperatur hatten. Die Rechnung liefert demnach eine untere Grenze für die Kühlschichtdicken, da diese umso größer sind je größer der Temperaturunterschied zwischen Sonde und Flamme ist.

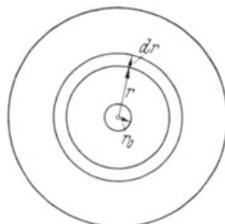


Abb. 17.

Dadurch, daß sich eine Temperaturdifferenz zwischen Sonde und Flamme einstellt, fließt in Richtung auf die Sonde ein Wärmestrom. Wir betrachten der Einfachheit halber eine Sondenlänge von 1 cm. Es bestehe nun zwischen den Zylinderflächen im Abstand  $r$  und  $r + dr$  (s. Abb. 17) von der Sondenachse eine Temperaturdifferenz  $dT$ , dann ist der Wärmestrom, der zwischen den Zylinderflächen fließt, nach der Wärmeleitungsgleichung gegeben durch

$$Q = 2 r \pi \cdot \lambda \cdot \frac{dT}{dr}.$$

Hier bedeutet  $\lambda$  die Wärmeleitfähigkeit des Gases. Da im stationären Zustand durch jeden Querschnitt die gleiche Wärmemenge fließt, ist  $Q$  eine Konstante. Faßt man  $\lambda$  ebenfalls als eine Konstante auf, so liefert die Differentialgleichung

$$\ln r = \frac{2 \pi \lambda}{Q} \cdot T + C.$$

An der Sondenoberfläche, also für  $r = r_0$ , herrscht die Sondentemperatur  $T_0$ . Daraus ergibt sich für die Konstante der Wert

$$C = \ln r_0 - \frac{2\pi\lambda}{Q} \cdot T_0;$$

mithin 
$$\ln \frac{r}{r_0} = \frac{2\pi\lambda}{Q} (T - T_0);$$

oder 
$$r = r_0 \cdot e^{\frac{2\pi\lambda(T-T_0)}{Q}}.$$

$T - T_0$  ist der Temperaturunterschied von Flamme und Sonde. Die Wärmeleitfähigkeit läßt sich aus molekularen Größen in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmen.

Es ergab sich für eine Flammentemperatur von 2000° K

$$\lambda = 0,000475 \frac{\text{Cal}}{\text{Grad} \cdot \text{cm} \cdot \text{sec}}.$$

Da  $\lambda$  nur proportional mit der Quadratwurzel aus der Temperatur anwächst, darf man es in dem betrachteten Temperaturintervall als konstant ansehen. Es fehlt noch in der Bestimmungsgleichung für  $r$  die Größe  $Q$ . Der Wärmestrom, der durch jede Zylinderfläche hindurchtritt, wird auch von der Sonde aufgenommen und zum größten Teil als Strahlung wieder abgegeben. Ein Teil verschwindet auch durch Wärmeableitung. Es hat *Schmidt*<sup>14</sup> für seine Flammentemperaturbestimmung die gesamte Ausstrahlung der Oberfläche pro Längeneinheit von Platindrähten mit 0,5 mm Durchmesser in Abhängigkeit von der Drahttemperatur genau beobachtet. Bei einer Temperatur von 1450° C beträgt die Ausstrahlung 0,3 cal/sec-cm. Setzt man für  $Q$  unter Berücksichtigung der Wärmeableitung 0,5 cal ein, dann ergibt sich für  $r$  rund 1,5 mm; mithin beträgt die Kühlschichtdicke etwa 1—1,5 mm. Bei Sonden mit größerem Radius und geringerer Temperatur ist die Kühlschicht entsprechend dicker.

Es werden sich nun in der Kühlschicht die positiven Ionen der dort herrschenden Temperatur sofort angleichen, da sie dieselbe Größe haben wie die Gasmoleküle, ferner wird zuerst die Dichte der Ionen entsprechend den neutralen Molekülen mit sinkender Temperatur etwas ansteigen. Senken der Temperatur und Erhöhen der Trägerdichte haben aber eine erhöhte Rekombination zwischen Ionen und Elektronen zur Folge. Andererseits neigen zur Rekombination vorzugsweise die langsamen Elektronen. Man darf wohl annehmen, daß die Elektronen auch in der Kühlschicht ihre Geschwindigkeit beibehalten, da sie ja infolge ihrer kleinen Maße durch Stoß ihre Energie nicht so schnell wie die positiven Ionen abgeben. Da in der Hauptsache also die langsamen Elektronen rekombinieren, wird die ursprüngliche *Maxwellsche* Verteilung gestört. Das Maximum der Verteilung verschiebt sich in Richtung höherer Geschwindigkeiten, damit auch die mittlere Geschwindigkeit. Es wird also durch den infolge von Rekombination abgeflachten, exponentiellen Verlauf des Elektronenstromes eine erhöhte Elektronentemperatur vorgetäuscht. Da die Gleichheit der Trägerdichten von Elektronen und positiven Ionen durch Rekombination nicht verändert wird, und in der Bestimmungsgleichung für die Eigenspannung das Verhältnis der Diffusionsströme von Elektronen zu positiven Ionen eingeht, so ist die Eigenspannung unabhängig von der Trägerdichte. Für die beobachteten hohen Elektronentemperaturen läßt sich also eine ganz plausible Erklärung angeben. Mit sinkender Sondentemperatur steigt demnach die vorgetäuschte Elektronentemperatur und damit auch die Eigenspannung.

Die Beobachtungen zeigen sowohl das Ansteigen der Eigenspannung als auch das der Elektronentemperatur (Tabelle 3). Sehr deutlich erkennt man auch den Gang der Eigenspannung mit der Sondentemperatur an künstlich gekühlten Sonden; nur tritt hier noch eine weitere Erscheinung hinzu, nämlich die, daß bei einer bestimmten Temperatur die Eigenspannung ihr Maximum erreicht und bei weiterer Temperaturerniedrigung wieder kleiner wird (s. Abb. 7 und 8). Auch hierfür gibt es eine Erklärung.

Da bei kalten Sonden die Kühlschicht recht erhebliche Dicke aufweist, wird sich ein Teil der Elektronen in dieser Schicht an Moleküle anlagern. Es ist ja bekannt, daß freie Elektronen bei Zimmertemperatur und Atmosphärendruck kaum existieren können, weil sie sich sofort anlagern. Nimmt man an, daß die Trägerdichte in der Kühlschicht  $n$  sei, daß ferner  $\alpha$  Elektronen pro Kubikzentimeter sich an Moleküle anlagern, dann hat der Diffusionsstrom der Elektronen die Größe

$$j_e = (n - \alpha) e \cdot \sqrt{\frac{k T_e}{2 \pi m}}.$$

Die Diffusionsströme der Ionen sind dann entsprechend

$$j_+ = n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{k T}{2 \pi M}};$$

$$j_- = \alpha \cdot e \cdot \sqrt{\frac{k T}{2 \pi M}}.$$

Der Diffusionsstrom der negativen Ionen aber bleibt unwirksam, da diese nicht gegen das sich ausbildende negative Feld anlaufen können. Es ergibt sich also als Verhältnis der Ströme

$$\frac{j_e}{j_+} = \frac{n - \alpha}{n} \cdot \sqrt{\frac{T_e \cdot M}{T \cdot m}} = e^{\frac{e V_0}{k T_e}}.$$

Dieses Verhältnis ist kleiner als das ohne Anlagerung, infolgedessen ist auch die Eigenspannung kleiner. Lagern sich sämtliche Elektronen an, dann verschwindet die Eigenspannung.

In der Raumladungsschicht, über deren Dicke im folgenden noch Aussagen gemacht werden, und die je nach der Spannung sowohl ganz innerhalb der Kühlschicht liegen als auch sich über diese hinaus erstrecken kann, treten also verschiedene Effekte auf, von denen die Rekombination und die Anlagerung bereits erwähnt sind. Es erfolgen außerdem noch Zusammenstöße zwischen Ionen, Elektronen und Molekülen. Trägerneubildung innerhalb der Schicht darf man wohl vernachlässigen, es sei denn, daß die Sonde selbst Elektronen emittiert, wie es bei ungereinigten Sonden oder Oxydelektroden der Fall ist. Auf diese Punkte wird am Schluß der Arbeit noch einmal eingegangen.

Es besteht die Möglichkeit, durch geeignete Sondenordnung Angaben über die Dicke der Raumladungsschicht zu machen. Es ist bereits an früherer Stelle darauf hingewiesen worden, daß es sich bei den Sondenströmen um reinen Diffusionsstrom handelt. Die Sonden umgeben sich mit einer positiven Raumladungsschicht, deren Dicke von der angelegten Spannung abhängt. Die Raumladungsschicht nimmt solche Dimensionen an, daß das elektrische Feld nach außen hin abgeschirmt ist. An der Grenzfläche herrscht demnach kein elektrisches Feld, so daß durch diese Fläche der Diffusionsstrom ungehindert hindurch-

treten kann. Als wirksame Oberfläche ist daher jeweils diese Grenzfläche anzusetzen. Das wesentlichste Merkmal einer solchen Raumladungsschicht ist aber, daß über die Schicht hinaus die Flamme vollkommen neutral und feldfrei ist. Es muß also das Flammenvolumen zwischen zwei Sonden, die einen nicht zu geringen Abstand haben, damit sich die Raumladungsschichten nicht überschneiden, feldfrei sein. Dies läßt sich prüfen mit einer Sondenanordnung, wie sie in Abb. 18 angedeutet ist. Die beiden Elektroden A und B sind über die Anodenbatterie AB zu einem Stromkreis geschlossen. Mit Hilfe von AB können verschiedene Spannungen an die Elektroden gelegt werden. Zwischen diesen Elektroden liegen zwei Meßsonden S, die übereinander in einem Abstand von etwa 5 mm angeordnet sind. Diese beiden Sonden sind in der üblichen Weise über das Galvanometer G und die Spannungsquelle Sp zu einem Stromkreis geschlossen.

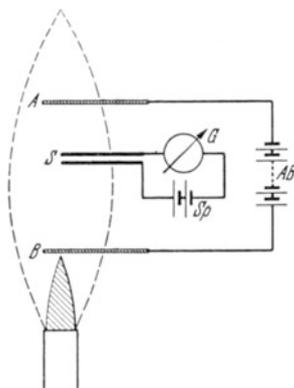


Abb. 18. Sondenanordnung zur Bestimmung der Dicke der Raumladungsschicht.

Durch Kompensieren des Nullstromes mit Hilfe von Sp beobachtet man die Eigenspannung zwischen den Meßsonden S. Würde sich bei Anlegen einer Spannung zwischen A und B ein Feld durch das ganze Flammenvolumen ausbilden, so müßte dieses eine Änderung der Eigenspannungsdifferenz der Meßsonden S hervorrufen. Diese neue Spannungsdifferenz könnte dann wieder durch Kompensieren des Stromes bestimmt werden. Man könnte auch den Spannungsunterschied von S direkt mit dem Elektrometer messen, das erfordert aber eine umfangreiche Isolation der ganzen Anordnung.

Bei dem ersten Versuch betrug der Abstand von A und B 20 mm; der Abstand der oberen Meßsonde von A 7 mm. An den Elektroden A und B lag eine Spannung von 9 Volt, während die Charakteristiken nur bis 8 Volt aufgenommen worden sind. Die Eigenspannungsdifferenz zwischen den Meßsonden betrug 0,15 Volt. Bei der Primärspannung von 9 Volt war an den Meßsonden nicht der geringste Einfluß zu beobachten, eine Spannungsänderung von 0,05 Volt aber hätte noch genau festgestellt werden können. Nun wurde die Primärspannung vergrößert und erst bei 60 Volt (A Kathode) zeigte sich eine schwache Änderung bei S. In diesem Fall reichte also die Raumladungsschicht der Kathode A gerade bis an die obere Meßsonde heran, und man hätte ihr eine Dicke von 7 mm zuzuschreiben. Nun wurde der Abstand von A und B auf 40 mm vergrößert, dann zeigte sich auch bei 100 Volt Primärspannung keinerlei Einfluß mehr. Es hätte aber der 2000. Teil dieser Spannung noch bei S beobachtet werden können. Wurde die Kathode A bis auf 10 mm der oberen Sonde genähert, dann betrug die Änderung der Eigenspannungsdifferenz von S 1 Volt. Bei noch weiterer Annäherung überstieg die Änderung 4 Volt. Bei 100 Volt hätte demnach die Kathode eine Raumladungsschicht, die über 10 mm dick ist.

Bei einem weiteren Versuch wurde dann die Kathode A wieder in einen solchen Abstand gebracht, daß sich die Eigenspannungsdifferenz von S mit dem Abstand nicht mehr änderte. Andererseits wurde die Anode B der unteren Meßsonde bis auf einen Abstand von 0,5 mm genähert. Die Spannung zwischen A und B betrug nach wie vor 100 Volt. Selbst in diesem kleinen Abstand war kein Einfluß auf die Eigenspannungsdifferenz zu beobachten. Wurde hingegen B zur

Kathode gemacht, dann zeigte sich bereits bei 3 Volt Primärspannung eine Änderung. Aus diesen Beobachtungen kann man weiterhin schließen, daß der größte Teil der Spannung an der Kathode liegt und im Kathodenfall untergebracht ist. Zusammenfassend kann man sagen, daß bei einer Spannung von 8—10 Volt, wie sie für die Charakteristiken verwandt wurde, die Raumladungsschicht an der Kathode eine Dicke von etwa 1 mm besitzt, bei Platinsonden von 0,5 mm Durchmesser also gerade bis an den Rand der Kühlschicht reicht, bei dickeren Sonden aber noch innerhalb der Kühlschicht liegt.

Welches Bild hat man sich nun von der Potentialverteilung zwischen zwei Sonden zu machen? Jede isolierte Sonde umgibt sich bekanntlich mit einer Raumladungsschicht infolge der Eigenspannung. Am Rande der Schicht ist das Feld der Sonde abgesunken auf Null. Im Fall von Zylindersonden ist die Potentialverteilung in der Schicht rotationssymmetrisch. In der Abb. 19 ist diese Potentialverteilung schematisch dargestellt für zwei Sonden in der Schnittebene, in der die beiden Sonden liegen. Die eine Sonde habe eine Eigenspannung von 2 Volt, die andere eine von 1 Volt, so daß also die Eigenspannungsdifferenz zwischen den beiden Sonden 1 Volt beträgt. Der entsprechende Spannungsverlauf ist in der Abb. 19 dick ausgezogen. Werden die beiden Sonden kurzgeschlossen, dann erhält die Sonde mit der kleineren Eigenspannung eine zusätzliche negative Spannung. In unserem Fall wäre das gerade 1 Volt. Die Spannungsverteilung würde nun der punktierten Linie in Abb. 19 entsprechen. Durch

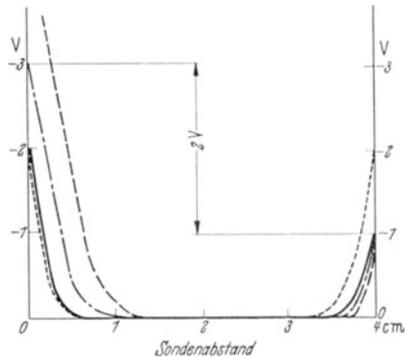


Abb. 19. Spannungsverteilung zwischen den Sonden.

die erhöhte negative Spannung werden bei dieser Sonde die Elektronen zurückgedrängt, der Überschuß von positiven Ionen wird jetzt als der sog. Nullstrom beobachtet. Verkleinert man künstlich durch Einschalten einer Spannungsquelle in den Sondenkreis die negative Spannung der Sonde durch positive, so wird der Sondenstrom der positiven Ionen durch erhöhte Elektronenaufnahme kompensiert; das liefert in der Charakteristik den exponentiellen Abfall. Der Schnittpunkt der Charakteristik mit der Spannungsachse, wo also der Sondenstrom gerade kompensiert ist, ist dadurch gekennzeichnet, daß die ursprünglich zwischen den Sonden bestehende Eigenspannungsdifferenz künstlich wiederhergestellt ist. Trotzdem an diesem Punkte im äußeren Sondenkreise kein Strom fließt, fließen doch auf beide Sonden die Diffusionsströme derart, daß für jede Sonde einzeln der Elektronenstrom gleich dem positiven Ionenstrom ist, und sich die Ströme also kompensieren. Ferner ist auch für diesen Fall die Flamme nicht überall feldfrei, vielmehr besteht an beiden Sonden ein Potentialabfall, der genau dem für isolierte Sonden entspricht und in Abb. 19 eingezeichnet ist. Vergrößert man die negative Spannung der anderen Sonde, dann wird die Raumladungsschicht an dieser Sonde dicker, die Elektronen werden zurückgedrängt, der positive Ionenstrom tritt mehr in Erscheinung, und man erhält den typischen exponentiellen Abfall für diese Sonde und bei weiterer Spannungssteigerung das Einmünden in den geradlinigen Ast, der dem reinen positiven Ionenstrom entspricht. Für  $-3$  Volt ist dieser Fall in Abb. 19 strichpunktiert gezeichnet. An

der Gegensonde ändert sich kaum die Spannung. Die Spannungsdifferenz beträgt 2 Volt positiv oder negativ, je nachdem, auf welche Sonde man die angelegte äußere Spannung bezieht. Für eine noch größere negative Spannung ist die Verteilung in der Abbildung gestrichelt angedeutet. Bei der Gegensonde ist die Änderung wieder nur gering.

Um die kleine Spannungsänderung an der Gegensonde, die in bezug auf die äußere Spannung Anode ist, näher übersehen zu können, sei nochmals auf die Abb. 15 verwiesen. Die äußere Spannung ist in bezug auf Sonde 1 aufgetragen. Der Elektronendiffusionsstrom ist für Sonde 1 nach oben gestrichelt eingezeichnet. Betrachten wir beispielsweise den Punkt P, der dem Ionenstrom der Sonde 2 für äußere Spannung +1 Volt entspricht. Dieser positive Ionenstrom muß natürlich zur Erhaltung des Gleichgewichtes durch einen ebenso großen negativen Strom, und zwar durch einen Elektronenstrom, der auf die Sonde 1 fließt, ausgeglichen werden. Verschiebt man den Punkt P parallel zur Spannungsachse bis zum Schnittpunkt mit der Elektronenstromkurve P', so kann man die zugehörige Spannungsänderung aus der Abbildung ablesen. In der Abbildung ist dies sehr kraß gezeichnet, in Wirklichkeit ist die Spannungsänderung an der Gegensonde viel kleiner, weil der positive Ionenstrom nur langsam mit der Spannung sich ändert, der Elektronenstrom aber exponentiell ansteigt. Mithin liegt nahezu die gesamte äußere Spannung an der Kathode, wie die Beobachtungen auch zeigen. Demnach besitzt also die Gegensonde immer noch negative Spannung gegenüber ihrer Umgebung und ebenso eine positive Raumladung, die erst dann verschwindet, wenn der positive Ionenstrom der Kathode gleich dem Elektronendiffusionsstrom der Gegensonde ist, der nach Gleichung (1 b) zu berechnen ist.

Bei den Stromspannungskurven kann man wie üblich zwischen Anode und Kathode unterscheiden. So eigenartig es klingen mag, besitzen aber sowohl Kathode wie Anode bei den Sondencharakteristiken einen Kathodenfall. Aus der Abb. 19 geht das deutlich hervor, da man erkennt, daß das Potential zunächst abfällt und an der anderen Sonde wieder zu negativen Werten ansteigt.

Das wesentliche Merkmal der Spannungsverteilung ist dieses, daß das Flammenvolumen zwischen den Sonden ständig feldfrei ist, wenn der Sondenabstand nicht zu klein und die Spannung nicht zu groß sind. Bei 100 Volt Spannung darf man noch bis zu 2 cm Abstand gehen. Die Abstände sind aber gewöhnlich größer und die Spannungen kleiner. Diese Tatsachen stehen nun leider im Gegensatz zu den Feldmessungen, die *Vogt*<sup>6</sup>, *Kisselmann* und *Becker*<sup>7</sup> durchgeführt haben. *Vogt* beschreibt die Methode der Feldmessung eingehend in seiner Arbeit, wobei durch graphische Kompensation die Eigenspannungsdifferenz der beiden Feldmeßsonden sowie auch die der Elektroden berücksichtigt werden soll. Diese Methode fußt auf der Annahme, daß bei Stromfreiheit im äußeren Elektrodenkreis, was durch Anlegen einer Gegenspannung in bekannter Weise erreicht wird, die Flamme feldfrei ist. Für diesen Fall soll also das Elektrometer, an das die beiden Feldmeßsonden gelegt sind, die Eigenspannungsdifferenz anzeigen. Aus einer Feldstromkurve für die reine Bunsenflamme, die in der *Vogtschen* Arbeit wiedergegeben ist, läßt sich die Eigenspannungsdifferenz der benutzten Sonden bestimmen. Sie beträgt 1,2 Volt und zwar für 2 Platindrähte von 0,15 mm Dicke im Abstand von 4 mm. Für zwei gleiche Sonden, die sich in einem so kleinen Abstand befinden, ist dieser Wert viel zu hoch. Er dürfte höchstens in der Größenordnung von 0,15—0,2 Volt liegen. Die

Stromfeldkurve als solche zeigt nahezu Proportionalität zwischen Strom und Feld.

Eine weitere abgebildete Kurve zeigt die Abhängigkeit von Feld und Elektrodenspannung. Der Elektrodenabstand betrug dort 40 mm, der Sondenabstand 6 mm, der Abstand der Sonden vom Brennerand, der als Elektrode diente, 18 mm. Bei 8 Volt Elektrodenspannung soll beispielsweise die Spannungsänderung zwischen den Meßsonden 0,6 Volt betragen. Die bereits oben angeführten Messungen mit der Doppelsonde zeigten aber unter ähnlichen Verhältnissen keinerlei Änderung, obwohl noch eine Änderung von 0,05 Volt bequem hätte beobachtet werden können. Leider ist in der *Vogtschen* Arbeit die genaue Schaltung für das *Binanti*-Elektrometer nicht angeführt.

Das Hauptergebnis der *Vogtschen* Arbeit ist, daß festgestellt wird, daß die sonst üblichen Methoden zur Bestimmung der Elektronenbeweglichkeit auf die Flammen nicht ohne weiteres anwendbar sind. Es handelt sich im wesentlichen um zwei Methoden, die Gegenstrommethode und die Wechselfeldmethode, die auch beide für die Bestimmung der Ionenbeweglichkeit benutzt worden sind. Es wird dabei verlangt, daß die Elektrizitätsträger, die irgendwie an der einen Elektrode erzeugt werden, infolge eines treibenden Feldes bis an die andere Elektrode gelangen. Das ist aber prinzipiell nicht möglich, da die Flamme ja feldfrei bleibt, es sei denn, daß bei kleinen Abständen und zu hohen Spannungen die Raumladungsschichten sich überdecken.

Als Beispiel einer Bestimmung der Ionenbeweglichkeit seien die Untersuchungen von *Wilson*<sup>17</sup> angeführt. Benutzt wurde die Gegenstrommethode. Die beiden Netzelektroden befanden sich übereinander in einem Abstand von 7 cm. Die obere Elektrode war Anode. Unmittelbar unter die Anode wurde eine Salzperle gebracht. Das Zeichen dafür, daß die erzeugten positiven Ionen bis an die untere Kathode entgegen den aufsteigenden Flammgasen gelangen, sollte ein plötzlicher Anstieg des Sondenstromes sein. In dieser Anordnung konnte die Spannung bis auf 2700 Volt gesteigert werden, ohne daß ein Stromanstieg zu verzeichnen war. Diese Beobachtung ist unter Annahme der Feldfreiheit der Flamme auch zu fordern. Wurden aber die Elektroden bis auf 3 cm einander genähert, dann war ein Stromanstieg bei 2000 Volt zu beobachten. In diesem Fall also reicht die Raumladungsschicht der Kathode bis an die Salzperle heran. Infolge der erhöhten Trägerdichten wächst der Diffusionsstrom beträchtlich an. Hieraus aber die Beweglichkeit zu berechnen, dürfte wohl verfehlt sein. *Wilson* bestimmte die Wanderungsgeschwindigkeit zu  $W_+ = 1 \frac{\text{cm/sec}}{\text{Volt/cm}}$ . Was für die positiven Ionen zutrifft, gilt auch in gleicher Weise für die Elektronen.

Schon die erhaltenen Ergebnisse zeigen, daß man diesen Methoden sehr skeptisch gegenüberstehen muß. Es schwanken nämlich die Werte von  $W_+$  zwischen 1 und 100, die von  $W_e$  zwischen 600 und 10 000, während der berechnete Wert von  $W_+$  etwa 62 und der für Elektronen über 50 000 beträgt (*Becker*<sup>1</sup>).

Leider sind die Kenntnisse über Flammenelektrizität noch sehr mangelhaft. Es sind hier im wesentlichen folgende Punkte von Interesse:

1. Beweglichkeit von Ionen und Elektronen,
2. Rekombination von Ionen und Elektronen,
3. Ionisierungsprozeß,
4. Temperaturgleichgewicht zwischen Molekülen, Ionen und Elektronen,
5. Trägerdichte und Ionisationsgrad.

Die Beweglichkeit ist bereits im vorigen Abschnitt erwähnt. Die Rekombination ist qualitativ durch die Hypothese berücksichtigt worden, daß durch diesen Prozeß vorwiegend langsame Elektronen abgefangen werden und die mittlere Geschwindigkeit zu höheren Geschwindigkeiten verschoben wird. Bei dem Ionisierungsprozeß denkt man in erster Linie an thermische Ionisation. Mit Hilfe der *Sahaschen* Gleichung läßt sich der Ionisationsgrad berechnen. Für eine Flammentemperatur von  $2000^{\circ}\text{K}$  und eine normale Ionisierungsspannung von 11 Volt ergibt sich ein Ionisationsgrad von  $x = 8,77 \cdot 10^{-14}$ , daraus eine Trägerdichte  $n = 3,24 \cdot 10^5$ . Dieser Wert dürfte um 2 Zehnerpotenzen zu klein sein. Man ist daher geneigt, den Ionisierungsprozeß in die Explosionszone des leuchtenden Kegels zu verlegen, wozu man ebenfalls durch die verschiedensten experimentellen Beobachtungen veranlaßt wird. *Haber*<sup>5</sup> hat bereits in mehreren Arbeiten<sup>18</sup> gezeigt, daß bei chemischen Prozessen Elektronenemission auftritt. Im leuchtenden Kegel müßte demnach eine starke Ionisation auftreten, die dann im Zwischengasgebiet auf die beobachteten Werte absinkt. Im Rahmen dieser Arbeit kann auf diesen Punkt nicht näher eingegangen werden.

Temperaturgleichgewicht zwischen den Gasmolekülen und den Elektrizitätsträgern wird in der Flamme selbst ohne Zweifel vorhanden sein. In der kühlen Schicht um die Sonden aber ist es gestört; es wäre natürlich von Bedeutung, diese Störung rechnerisch erfassen zu können. Die Trägerdichte läßt sich aus den Charakteristiken größenordnungsmäßig bestimmen, wenn man von der Tatsache Gebrauch macht, daß sich der positive Ionenstrom nur schwach mit der Spannung ändert. Da die benutzten Platinsonden von 0,5 mm Durchmesser der idealen Sonde am nächsten kommen, die dadurch gekennzeichnet ist, daß ihre Temperatur gleich der Flammentemperatur ist, und daß sie selbst keine Elektronen emittiert, sind zur Auswertung die Charakteristiken dieser Sonden verwandt worden. Zur Bestimmung der Trägerdichte wurde die Gleichung (1a) benutzt.

$$I_+ = n \cdot e \cdot \sqrt{\frac{kT}{2\pi M}} \cdot F,$$

$$n = \frac{I_+}{F \cdot e} \sqrt{\frac{2\pi M}{kT}}.$$

$F$  ist die Sondenoberfläche,  $e$  Elementarladung,  $T$  die Sondentemperatur,  $M$  die mittlere Masse der Ionen. Der Diffusionsstrom  $I_+$  ist der bei der Spannung Null auf die Sonde auftreffende Strom. Da aber die Eigenspannung der Sonde unbekannt ist, kann man nicht bis zu dieser Stelle extrapolieren, um den reinen Ionenstrom zu erhalten. Für die Rechnung ist bis zum Schnittpunkt mit der Stromachse extrapoliert und der Stromwert dort abgelesen worden. Es war  $I_+ = 15 \cdot 10^{-9}$  Amp.;  $F = 0,267$  cm<sup>2</sup>;  $T = 1650^{\circ}\text{K}$ . Daraus berechnet sich die Trägerdichte zu

$$n \sim 1 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}.$$

Zum Vergleich sei ein Wert angeführt, den *Wilson* und *Bryan*<sup>19</sup> für die reine Bunsenflamme aus Messungen mit hohen Wechselspannungen in zylindrischer Elektrodenanordnung berechnet haben. Sie erhalten  $n = 5,8 \cdot 10^7 \text{ cm}^{-3}$ . Die aus den Charakteristiken bestimmten Trägerdichten beziehen sich natürlich auf die Kühltische der Sonde und nicht auf das Flammenvolumen. Die Trägerdichte der Flamme dürfte wohl in der Größenordnung  $10^7$ — $10^8$  liegen. Eine genauere Bestimmung wäre dann möglich, wenn, wie oben schon erwähnt, die

Eigenspannung der Sonde bekannt wäre. Es ist versucht worden, diese experimentell zu bestimmen mit Hilfe eines Elektrometers, indem die Sonde an den Elektrometerfaden gelegt, die Flamme und das Brennerrohr gegen die äußeren Teile isoliert wurden. Der Zuführungsdraht zur Sonde war elektrostatisch geschützt, die Flamme selbst befand sich in einem *Faraday*-Käfig, der aus einem feinmaschigen Drahtnetzzyylinder von etwa 80 cm Länge bestand. Auf diese Weise waren auch die aufsteigenden heißen Gase, die ja noch Ladungsträger enthalten, nach außen abgeschirmt. Trotz dieser Vorsichtsmaßnahmen war es nicht möglich, das gewünschte Resultat zu erhalten. Es ließ sich keine Reproduzierbarkeit erzielen. Die Ausschläge des Elektrometers zeigten für Sonden, die sich im Zwischengasgebiet befanden, negative Spannung an; über die Größe dieser Spannung konnte nichts ausgesagt werden.

Nach den in dieser Arbeit dargelegten Überlegungen und Beobachtungen darf man wohl mit Sicherheit sagen, daß es sich bei den Stromspannungskurven in der Flamme um *Langmuir*-Charakteristiken handelt. Die *Langmuir*sche Sondentheorie, die ja zunächst nur für Entladungen bei niedrigen Drucken entwickelt wurde und in diesem ihrem Geltungsbereich außerordentlich fruchtbare Ergebnisse gezeitigt hat, ist mehrfach ohne Abänderung auf Entladungen hohen Druckes, wie er z. B. in Lichtbögen vorherrscht, übertragen worden. *Nottingham*<sup>20</sup> hat im Kohlebogen Sondencharakteristiken aufgenommen, indem er den Sondendraht mit einer bestimmten Geschwindigkeit durch den Bogen hindurchbewegte, damit er nicht wegschmolz, und den Sondenstrom mit einem ballistischen Galvanometer beobachtet. Aus seinen Charakteristiken erhält er Elektronentemperaturen bis zu 60000° K. Dieser Wert ist viel zu hoch, wenn man bedenkt, daß nach den Arbeiten von *Mannkopff*<sup>21</sup> und *Witte*<sup>22</sup> die Elektronen im Lichtbogen im Temperaturgleichgewicht sind. *Arndt* und *Fragstein*<sup>23</sup> benutzten dieselbe Methode unter weitgehender Berücksichtigung der Störquellen. Als Hauptstörquelle erwies sich nach ihren Untersuchungen die kühle Schicht um die Sonde. Nach dieser Methode erhielt man also bestenfalls die Elektronentemperaturen in der kühlen Schicht, wie die Verfasser auch angeben. Das Bestehen der Kühlzone hat *Mason*<sup>24</sup> durch Photographieren der Sonde direkt nachgewiesen. Aus den Verhältnissen, die in dieser Schicht vorliegen und den Verlauf der Charakteristik im wesentlichen bestimmen, nun Rückschlüsse zu machen auf die ungestörten Verhältnisse in der Entladung, wird äußerst schwierig sein.

Für die Erweiterung der *Langmuir*schen Sondentheorie auf hohe Drucke liegen bereits theoretische Ansätze vor. *Borgnis*<sup>25</sup> versucht, die Sondenverhältnisse formelmäßig zu erfassen. Die Hauptaufgabe besteht darin, die Differentialgleichung

$$j = -D \cdot \frac{d\varrho}{dx} + \varrho \cdot W \cdot E.$$

zu lösen. Dadurch, daß die Beweglichkeit *W* in diese Gleichung eingeht, ist berücksichtigt, daß die Ladungsträger in der Raumladungsschicht Stöße erleiden. Infolge des Konzentrationsgefälles geht auch die Diffusionskonstante in die Gleichung ein. Die Auswertung dieser Differentialgleichung bringt eine sehr komplizierte Beziehung zwischen Sondenspannung, Sondenstrom und Dicke der Raumladungsschicht. Die Gleichung würde ebenfalls nur für die kühle Schicht gültig sein. In der Kühle Schicht aber erfolgen außer den in der Formel berücksichtigten Vorgängen noch Rekombination, Anlagerung an Moleküle, falls sich

die Gleichung auf Elektronen bezieht, ferner unter Umständen sogar Neubildung oder Elektronenemission der Sonde, alles Dinge, die eine Anwendung der vorliegenden Ansätze auf die realisierbaren Fälle unmöglich machen. Genauere Untersuchungen der Raumladungsschichten und der Eigenspannungen in der Bunsenflamme könnten vielleicht einiges Licht auf diese Fragen werfen.

### Zusammenfassung.

1. Nach Beschreibung des typischen Verlaufs der Sondencharakteristiken werden die Einflüsse auf die Stromspannungskurven angeführt, die durch Änderung der Sondenlänge, Sondendicke, Sondentemperatur, des Sondenortes, ferner der Flammentemperatur und der Elektronenemission hervorgerufen werden.

2. Als wesentlichste Merkmale sind die Eigenspannungsdifferenz und die Tatsache anzugeben, daß nur die Kathode den Verlauf der Charakteristik vorbeschreibt.

3. Die Kurven lassen sich als *Langmuir*-Charakteristiken deuten, wobei der Einfluß der Küschichten um die Sonde zu berücksichtigen ist, in denen Rekombination der Träger, Anlagerung von Elektronen an Moleküle, Verschiebung der mittleren Elektronengeschwindigkeit zu höheren Geschwindigkeiten stattfinden kann.

4. Auf Grund dieser Deutung wird der Sondenstrom im Gegensatz zur früheren Annahme eines Konvektionsstromes als reiner Diffusionsstrom erklärt.

5. Aus dem exponentiellen Abfall der Sondencharakteristiken sind die Elektronentemperaturen bestimmt worden. Sie ergaben sich im Einklang mit der Erwartung durchweg als zu hoch. Es kann hier allerdings kein Anspruch auf Genauigkeit erhoben werden.

6. Die Spannungsverteilung zwischen zwei Sonden ist derart, daß beide Elektroden einen Kathodenfall besitzen, und das Flammenvolumen feldfrei ist.

7. Die Trägerdichte der Bunsenflamme bei einer Temperatur von  $2000^{\circ}\text{K}$  berechnet sich zu  $n = 10^7 - 10^8 \text{ cm}^{-3}$ .

Meinem Lehrer, Herrn Prof. Dr. *Mannkopff*, danke ich vielmals für die Anregung zu dieser Arbeit und für das fördernde Interesse, das er ihr stets entgegengebracht hat. Herrn Prof. *Drescher-Kaden* danke ich ebenfalls für seine Unterstützung.

### Literaturangabe.

- <sup>1</sup> *Becker, A.*: Die elektrischen Eigenschaften der Flamme. Handbuch der Experimentalphysik. Bd. XIII/1. — <sup>2</sup> *Elster, J. u. H. Geitel*: Ann. Physik. u. Chem. **16**, 193 (1882). — <sup>3</sup> *Arrhenius, S.*: Ann. Physik u. Chem. **42**, 30 (1891). — <sup>4</sup> *Epstein, F. u. P. Krassa*: Z. physik. Chem. **71**, 28 (1910). — <sup>5</sup> *Haber, F.*: Z. physik. Chem. **68**, 726 (1910). — <sup>6</sup> *Zachmann, E.*: Ann. Physik **74**, 492 (1924). — <sup>7</sup> *Kisselmann, W. u. A. Becker*: Ann. Physik. **25**, 49 (1936). — <sup>8</sup> *Vogt, K.*: Ann. Physik **12**, 433 (1932). — <sup>9</sup> *Langmuir, J.*: Z. Physik **46**, 271 (1928). — <sup>10</sup> *Lenard, Ph.*: Ann. Physik **46**, 584 (1892). — <sup>11</sup> *Wesendonck, K.*: Ann. Physik **47**, 529 (1892). — <sup>12</sup> *Stäger, A.*: Ann. Physik. **77**, 225 (1925). — <sup>13</sup> *Perucca, E.*: Z. Physik **34**, 120 (1925). — <sup>14</sup> *Schmidt, H.*: Ann. Physik **29**, 971 (1909). — <sup>15</sup> *Du Bridge, L. A.*: Physic. Rev. **31**, 236 (1928). — <sup>16</sup> *Langmuir, J. and H. M. Mottsmith*: Physic. Rev. **28**, 727 (1926). — <sup>17</sup> *Wilson, H. A.*: Philos. Trans. roy. Soc. Lond. A **216**, 70 (1916). — <sup>18</sup> *Haber, F. and G. Just*: Ann. Physik **36**, 308 (1911). — <sup>19</sup> *Wilson, H. A. and A. B. Bryan*: Physic. Rev. **23**, 195 (1924). — <sup>20</sup> *Nottingham, W. B.*: Franklin Inst. **206**, 43 (1928). — <sup>21</sup> *Mannkopff, R.*: Z. Physik. **86**, 161 (1933). — <sup>22</sup> *Witte, H.*: Z. Physik **88**, 415 (1934). — <sup>23</sup> *Arndt, M. u. C. v. Fragstein*: Ann. Physik **33**, 532 (1938). — <sup>24</sup> *Mason, R. C.*: Physic. Rev. **51**, 28 (1937). — <sup>25</sup> *Borgnis, F.*: Ann. Physik **31**, 497 (1938).

## Lebenslauf.

Am 6. April 1914 bin ich als Sohn des Brennereibesitzers Theodor Heumann zu Albersloh bei Münster geboren. Nach vierjährigem Besuch der Volksschule zu Albersloh trat ich in das Gymnasium Paulinum zu Münster ein, an dem ich Ostern 1933 die Reifeprüfung bestand. Von S.S. 33 bis W.S. 34/35 studierte ich an der Universität Münster, von W.S. 35/36 bis S.S. 39 an der Universität Göttingen.