

Messung von Dampfdrucken und Kondensationskoeffizienten an Eisen, Cadmium und Silber.

Von

GÜNTER WESSEL, Göttingen.

Mit 3 Figuren im Text.

(Eingegangen am 30. Juli 1951.)

Es wird über die Messung des Gleichgewichtsdampfdrucks des Eisens berichtet und der Kondensationskoeffizient α durch Vergleich mit früheren Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit zu $\alpha_{\text{Fe}} = 1$ bestimmt. Ferner wird eine Methode zur direkten Messung von Kondensationskoeffizienten angegeben und am Cadmium und Silber erprobt.

Bei der Messung der f -Werte einiger Spektrallinien des Eisens aus optischen Absorptionsmessungen wurde eine starke Abweichung zwischen den früher von KING [1] und den kürzlich von KOPFERMANN und WESSEL [2] gemessenen Werten festgestellt. Während bei der letzteren Arbeit die Teilchendichte im Eisenatomstrahl, der als Absorber diente, ohne Benutzung der Dampfdruckwerte direkt gemessen werden konnte, berechnete KING die Teilchendichte einer Eisendampfschicht aus der gemessenen Temperatur. Das setzte eine sehr genaue Kenntnis der Eisendampfdrucke voraus, die von MARSHALL, DORNT und NORTON [3] bzw. JONES, LANGMUIR und MACKAY [4] angegeben und nach der LANGMUIRSchen Methode [5] aus der Verdampfungsgeschwindigkeit berechnet sind.

Die nach der LANGMUIRSchen Methode gewonnenen Dampfdrucke sind immer mit einer Unsicherheit behaftet, da vorausgesetzt wird, daß der Kondensationskoeffizient $\alpha = 1$ ist. Dabei ist α definiert als der Bruchteil der Teilchen, die im Gleichgewicht zwischen Metall und Dampf in die feste bzw. flüssige Phase übergehen und $1 - \alpha$ ist der reflektierte Anteil.

Die vorliegende Arbeit wurde durchgeführt, um die Berechtigung der obigen Annahme $\alpha_{\text{Fe}} = 1$ beim Eisen festzustellen. Dazu wurde der Gleichgewichtsdampfdruck des Eisens gemessen und durch Vergleich mit den Meßergebnissen von MARSHALL, DORNT und NORTON der Kondensationskoeffizient tatsächlich zu $\alpha_{\text{Fe}} = 1$ bestimmt.

Darüber hinaus wird im zweiten Teil der Arbeit eine Methode zur direkten Bestimmung von Kondensationskoeffizienten an Metallen angegeben, die eine Ergänzung zu dem LANGMUIRSchen Verfahren der Dampfdruckmessung darstellt. Die Methode wurde an Cadmium und Silber erprobt. Auch bei diesen Metallen ergab sich $\alpha = 1$, wenn man für sehr reine Metalloberflächen sorgte.

Meßmethode und Versuchsapparatur.

Für die Messung des Gleichgewichtsdampfdrucks des Eisens schien die Methode von HELLER, NEUMANN und VOLMER [6] für die Erweiterung auf hohe Temperaturen sehr geeignet. Metalldampfdrucke sind nach dieser Methode wohl nur an Kalium und Quecksilber bei Temperaturen bis zu 200° C von NEUMANN und VÖLKER [7] durchgeführt

worden¹. Diese Methode besteht bekanntlich darin, daß aus zwei Löchern eines an einem dünnen Faden hängenden Verdampfungsgefäßes der Dampf ins Vakuum auströmt. Die Löcher sind auf gegenüberliegenden Wänden des Gefäßes angeordnet, so daß das Gefäß durch den Rückstoß des austretenden Dampfes um einen Drehwinkel ausgelenkt wird, der proportional dem Dampfdruck ist.

Die Versuchsapparatur ist in Fig. 1 dargestellt. Das um seine Längsachse zylindrische Verdampfungsgefäß (1) war durch eine Schelle und einen Molybdändraht (2) (1 mm Ø) starr mit einem Galvanometerspiegel (3) verbunden. Das ganze System hing an einem dünnen Wolframfaden² (4) (0,015 mm Ø), der mit seinem unteren Ende an den Molybdändraht angeschweißt und am oberen Ende mittels einer Silberchloridperle an eine Glasplatte (5) angelötet war.

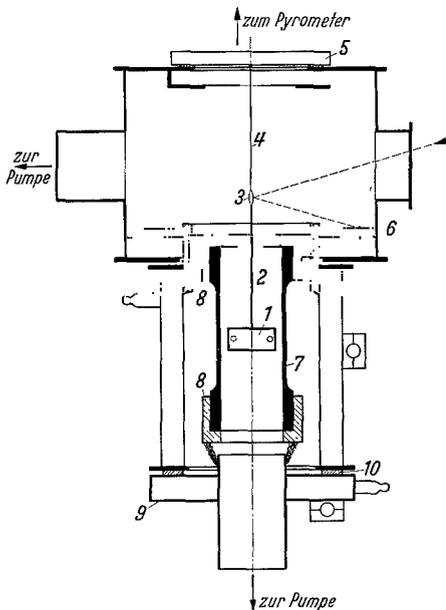


Fig. 1. Versuchsapparatur. 1 Verdampfungsgefäß; 2 Molybdändraht; 3 Galvanometerspiegel; 4 Wolframfaden; 5 Glasplatte; 6 Skala; 7 Graphitrohrchen; 8 Eisenbacken; 9 Deckel; 10 Gummiring.

Ende mittels einer Silberchloridperle an eine Glasplatte (5) angelötet war. Mit einem Galvanometerlämpchen konnte der Drehwinkel des Verdampfungsgefäßes (unter Berücksichtigung der Winkelverdoppelung durch den Spiegel) auf der Skala (6) abgelesen werden, die sich auf dem Umfang des verwendeten Glaskreuzes befand. Zur Erzeugung der notwendigen Metalldampfdrucke im Innern des Verdampfungsgefäßes wurde dieses durch Strahlung eines Ofens aufgeheizt, der sehr ähnlich dem früher von KOPFERMANN und WESSEL [2] benutzten Atomstrahlöfen aufgebaut war. Ein Graphitrohrchen (7) von etwa 100 mm Länge, 22 mm lichter Weite und 1,5 mm Wandstärke wurde von einem Wechselstrom

¹ Eine ähnliche Methode hat H. MAYER [8] angegeben.

² Der Wolframdraht wurde von der Firma Radium-EG., Wipperfürth zur Verfügung gestellt.

(bis 500 Amp) durchflossen, wobei der Stromverlauf von dem wassergekühlten Mantel über die Eisenbacken (8) und das Graphitrohrchen zu dem wassergekühlten Deckel (9) des Ofens ging. Mantel und Deckel waren durch einen Gummiring (10) isoliert und gleichzeitig vakuumdicht abgeschlossen.

Die Temperaturmessung erfolgte mit einem Mikropyrometer oberhalb der Glasplatte (5). Das Pyrometer war mit einer von der PTB geeichten Bandlampe verglichen. Um die Temperatur im Innern des Verdampfungsgefäßes pyrometrieren zu können, war in dem Verdampfungsgefäß nach oben senkrecht zu den beiden Löchern noch ein drittes Loch angebracht. Zur Verhinderung des Beschlagens der Glasplatte (5) mit einer Metallschicht befand sich unterhalb der Glasplatte eine Irisblende, die über einen Schliff im Hochvakuum betätigt werden konnte. Bei fast geschlossener Blende ging durch das Zentrum gerade der Wolframfaden hindurch, ohne die Blende zu berühren. Diese wurde nur während der kurzen Zeit der optischen Temperaturmessung geöffnet. Der Einfluß der Absorption der Glasplatte auf die Temperaturmessung konnte vor und nach dem Verdampfungsversuch durch eine Vergleichsmessung mit und ohne Glasplatte festgestellt werden. Die Apparatur wurde mit zwei LEYBOLDT-Hg-Diffusionspumpen evakuiert und ein am McLeod gemessenes Vakuum von weniger als 10^{-5} mm Hg erreicht. Im Innern des Ofenraumes war das Vakuum aber sicher etwas schlechter.

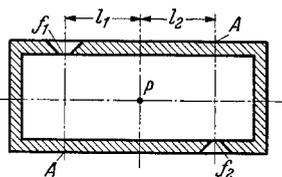


Fig. 2. Verdampfungsgefäß. f_1 und f_2 Flächen der Löcher des Gefäßes; P Drehpunkt. Senkrecht zu den Löchern nach oben ist zur Temperaturmessung noch ein drittes Loch angebracht.

Messung der Eisendampfdrucke.

Durch den Rückstoß des aus den Löchern ausströmenden Dampfes wird auf das am Drehpunkt P aufgehängte Verdampfungsgefäß ein Drehmoment M ausgeübt [7]

$$M = \frac{1}{2} p_0 \cdot (f_1 l_1 + f_2 l_2). \tag{1}$$

Dabei ist p_0 der Dampfdruck im Innern des Gefäßes, l_1 und l_2 sind die senkrechten Abstände der Lochachsen vom Drehpunkt und f_1 bzw. f_2 die Flächen der Löcher (Fig. 2).

Nach Gl. (1) kann der Dampfdruck p_0 bei einer bestimmten Temperatur T berechnet werden, wenn die Geometrie des Verdampfungsgefäßes bekannt ist und das Drehmoment M experimentell bestimmt wird. Aus dem gemessenen Winkel φ , um den sich das Gefäß dreht und der sich einstellt, wenn das Moment M durch die Torsion des Wolframfadens kompensiert wird, errechnet sich

$$M = \varphi \cdot D. \tag{2}$$

Die Winkelrichtgröße des Torsionsfadens D kann aus zwei Schwingungsdauermessungen des Systems gewonnen werden. Die Schwingungsdauer des Systems allein sei τ_1 und τ_2 mit einer zusätzlich angehängten Kreisscheibe von bekanntem Trägheitsmoment Θ_1 ; dann ist

$$D = \frac{4\pi^2 \Theta}{\tau_1^2} \quad (3)$$

und

$$\Theta = \frac{\Theta_1}{\frac{\tau_2^2}{\tau_1^2} - 1}. \quad (4)$$

Die Versuche wurden mit Verdampfungsgefäßen aus Quarz, Aluminiumoxyd und Graphit ausgeführt. Das Quarzgefäß wurde in geschlossener Ausführung hergestellt, indem in ein Quarzrohr (8 mm \varnothing) zunächst die Löcher geblasen und dann die Enden zugezogen wurden. Auch das Aluminiumoxydgefäß konnte in geschlossener Ausführung gebrannt werden¹. Chemisch reines Eisen mußte bei diesen Versuchen als kurze dünne Drahtstückchen durch die Löcher in die Gefäße eingeführt werden². Das Graphitgefäß wurde auf einer Seite mit einem Schraubdeckel aus Graphit geschlossen.

Bei den Versuchen mit Graphit als Tiegelmaterial zeigte es sich, daß der Dampfdruck bei konstanter Temperatur zeitlich absinkt, um dann einen konstanten Wert zu erreichen. Die Erklärung dieser Erscheinung liegt in der starken Löslichkeit von Graphit in Eisen, die den Dampfdruck herabsetzt. Der Effekt trat bei Benutzung der Quarz- und Aluminiumoxydgefäße nicht auf.

In Tabelle 1 sind die Daten einer Einzelmessung des Eisendampfdrucks mit einem Verdampfungsgefäß aus Aluminiumoxyd zusammengestellt.

Tabelle 1.

Geometrie des Verdampfungsgefäßes	Trägheitsmoment und Winkelrichtgröße	Temperatur und Dampfdruck
$f_1 = 1,04 \text{ mm}^2$ $f_2 = 1,06 \text{ mm}^2$ $l_1 = 5,74 \text{ mm}$ $l_2 = 5,71 \text{ mm}$	$\tau_1 = 23,6 \text{ sec}$ $\tau_2 = 65,3 \text{ sec}$ $\Theta_1 = 6,99 \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ $\Theta = 1,05 \text{ g} \cdot \text{cm}^2$ $D = 0,0745 \text{ g} \cdot \text{cm}^2/\text{sec}^2$	$T = 1665^\circ \text{ K}$ $\varphi = 28,5^\circ$ $p_0 = 4,65 \cdot 10^{-3} \text{ mmHg}$

In Fig. 3 sind die Meßergebnisse mit den Quarz- und Aluminiumoxydgefäßen zusammen mit der ausgezogenen Dampfdruckkurve von MARSHALL, DORNT und NORTON, die nach der LANGMUIRSchen Methode

¹ Hergestellt von der Firma Haldenwanger, Berlin-Spandau.

² Reines Eisen und Cadmium wurden freundlicherweise von Herrn Prof. MASING zur Verfügung gestellt.

gewonnen ist, aufgetragen. Aus der guten Übereinstimmung der nach verschiedenen Methoden gewonnenen Meßergebnisse kann man auf $\alpha_{Fe} = 1$ schließen.

Es sei in einer kurzen Abschätzung noch auf zwei Fehlerquellen hingewiesen. 1. Durch die Löcher in dem Verdampfungsgefäß wird der Gleichgewichtsdampfdruck p_0 in der Weise gestört, daß sich ein geringerer Dampfdruck p_1 in dem Gefäß einstellt. Ist f/F das Verhältnis

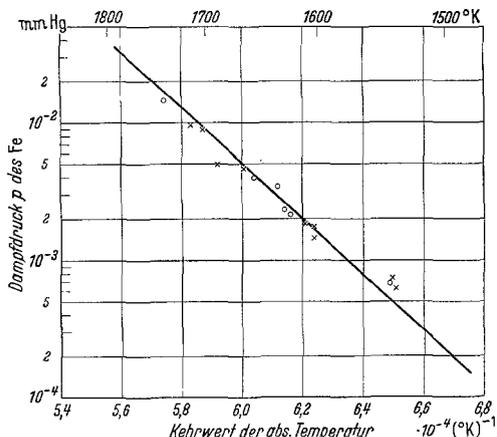


Fig. 3. Dampfdruckkurve des Eisens. Ausgezogene Kurve nach Messungen von MARSHALL, DORNTE und NORTON. o mit einem Quarzgefäß gemessen; x mit einem Aluminiumoxydgefäß gemessen.

von Gesamtfläche der Löcher zur Oberfläche des verdampfenden Metalls, so rechnet man leicht aus (siehe z.B. SPEISER und JOHNSTON [9]):

$$p_1 = p_0 \frac{1}{1 + \frac{f}{F}} \tag{5}$$

Die Metalloberfläche wurde bei den Versuchen stets so groß gemacht, daß $f/F \ll 1$ war und dadurch nur ein geringer Fehler entstehen konnte. 2. Im Ofenraum außerhalb des Verdampfungsgefäßes stellt sich auch ein Metallampfdruck p_2 ein, da durch die Löcher (Fläche f) dauernd Metallampf in den Ofenraum und weiter durch den oben und unten offenen Graphitzylinder in die Apparatur strömt und irgendwo außerhalb des Ofenraumes kondensiert wird. Der Dampfdruck p_2 sei folgendermaßen abgeschätzt: Die Zahl der Teilchen, die je sec aus dem Verdampfungsgefäß in den Ofenraum treten, ist $N_0 = \frac{n_0 \bar{v}}{4} f$ und die Zahl der Teilchen, die je sec den Ofenraum oben und unten verlassen, ist $N_2 = \frac{n_2 \bar{v}}{4} 2F_1$, wenn F_1 der Querschnitt des Graphitzylinders bedeutet. Im Gleichgewicht muß $N_2 = N_0$ sein. Berücksichtigt man die Propor-

tionalität zwischen Teilchenzahl/cm³ n und dem Dampfdruck p , so ergibt sich

$$p_2 = p_0 \cdot \frac{f}{2F_1}. \quad (6)$$

Da $f/F_1 \ll 1$, so stellt Gl. (6) auch nur eine sehr kleine Korrektur dar, indem in Gl. (1) $p_0 - p_2$ statt p_0 zu setzen ist. Der Fehler, der bei der Messung der Dampfdrucke (einschließlich der Meßfehler) auftreten kann, spielt bei dem exponentiellen Anstieg der Dampfdruckkurve eine untergeordnete Rolle gegenüber dem Fehler der Temperaturmessung, der auf $\Delta T = \mp 15^\circ \text{C}$ geschätzt wird.

Messung von Kondensationskoeffizienten.

Zur Messung von Kondensationskoeffizienten sind bisher zwei Verfahren bekannt [9]. Bei der ersten Methode wird der nach LANGMUIR [5] bestimmte Dampfdruck bei einer gegebenen Temperatur mit dem Dampfdruck verglichen, der nach einer den Gleichgewichtsdruck messenden Methode gewonnen ist. Eine Anwendung dieser Methode ist oben beim Eisen durchgeführt worden.

Bei der zweiten Methode von HOLDEN, SPEISER und JOHNSTON [10] werden die Verdampfungsgeschwindigkeiten von zwei Zylindern gleicher Dimension, die aus dem zu untersuchenden Metall bestehen, miteinander verglichen. Der eine Zylinder ist massiv; der andere hat eine Anzahl von Löchern, die bis zu einer Tiefe von $\frac{7}{8}$ seiner Länge hineingedreht sind. Die Verdampfungsgeschwindigkeiten der beiden Zylinder sind nur dann voneinander verschieden, wenn der Kondensationskoeffizient des Metalls von 1 abweicht.

Die Kondensationskoeffizienten werden bei beiden Verfahren aus zwei unabhängig voneinander ausgeführten Messungen bestimmt, wobei die Temperaturen bei beiden Messungen sehr genau übereinstimmen müssen, was bei der ersten Methode sicher häufig nicht der Fall gewesen ist und zu falschen Angaben über den Kondensationskoeffizienten geführt hat.

Dagegen läßt sich bei der im folgenden beschriebenen Methode durch eine einzige schnell arbeitende Messung feststellen, ob $\alpha = 1$ ist oder nicht.

Die in Fig. 1 dargestellte Versuchsanordnung wird auch für die Messung von α benutzt mit dem einen Unterschied, daß das Verdampfungsgefäß aus dem zu untersuchenden Metall besteht, sonst aber, wie oben beschrieben (Fig. 2), aufgebaut ist. Wenn $\alpha = 1$ ist, so bleibt das Gefäß bei jeder Temperatur (unterhalb des Schmelzpunktes) in Ruhe. Wenn jedoch $\alpha < 1$, so dreht sich das Gefäß um einen meßbaren Winkel, der von der Größe des Kondensationskoeffizienten abhängt. Da sich nämlich im Innern des Gefäßes der Gleichgewichtsdampfdruck einstellt und nach der Definition von α mehr Teilchen je cm² · sec auf die Oberfläche

auftreffen bzw. bei f_1 und f_2 die Löcher verlassen als von der inneren Oberfläche verdampfen, üben diese einen größeren Rückstoß auf das Gefäß aus als die Teilchen, die auf den entsprechenden gegenüberliegenden Seiten bei A (Fig. 2) von der äußeren Oberfläche verdampft werden. Der Effekt rührt also von dem innen reflektierten Anteil $1 - \alpha$ her.

Die Methode läßt sich natürlich nur bei Temperaturen unterhalb des Schmelzpunktes anwenden. Die meisten Metalle haben aber unterhalb der Schmelztemperatur einen für die Messung ausreichenden Dampfdruck. Außerdem kann die Versuchsanordnung durch Benutzung eines längeren und dünneren Torsionsfadens wesentlich empfindlicher gemacht werden.

Im folgenden soll das resultierende Drehmoment

$$M_1 = M - M' \tag{7}$$

berechnet werden.

a) Das Drehmoment M , das durch die aus den Löchern austretenden Teilchen auf das Gefäß ausgeübt wird, ist durch Gl. (1) gegeben.

$$M = \frac{1}{2} \cdot p_0 \cdot q, \tag{1a}$$

wobei für den Geometriefaktor des Gefäßes

$$q = f_1 l_1 + f_2 l_2 \tag{8}$$

gesetzt ist. Der Zusammenhang zwischen dem Dampfdruck p_0 und der Verdampfungsgeschwindigkeit u (Teilchen/cm² · sec) ist im Innern des Verdampfungsgefäßes [5]

$$p_0 = \frac{m u}{\alpha} \sqrt{\frac{2\pi k T}{m}} \tag{9}$$

kT = Temperaturenergie; m = Atommasse.

b) Auf der Außenwand des Verdampfungsgefäßes ist die Verdampfungsgeschwindigkeit ebenfalls u . Das Drehmoment M' , das durch die bei A (Fig. 2) von den Flächen f_1 und f_2 wegfliegenden Atomen auf das Gefäß ausgeübt wird, berechnet sich folgendermaßen (vgl. MIESCHER [11]):

$$M' = q \cdot m \int_0^\infty \xi \, d u. \tag{10}$$

Dabei ist

$$d u = \frac{m}{k T} u \xi \cdot e^{-\frac{m \xi^2}{2 k T}} d \xi \tag{11}$$

die Zahl der Teilchen, die je cm² und sec die Oberfläche verlassen und im Geschwindigkeitsbereich zwischen ξ und $\xi + d\xi$ liegen (ξ ist die Geschwindigkeitskomponente in Richtung der Flächennormalen). Die Ausrechnung des Integrals Gl. (10) ergibt

$$M' = \frac{u m q}{2} \sqrt{\frac{2\pi k T}{m}}. \tag{12}$$

Werden Gl. (1a), (9) und (12) in Gl. (7) eingesetzt, so erhält man

$$M_1 = u \cdot m q \sqrt{\frac{\pi k T}{2m}} \left\{ \frac{1}{\alpha} - 1 \right\}. \quad (13)$$

Nach Gl. (13) kann α berechnet werden, wenn M_1 gemessen und die Verdampfungsgeschwindigkeit u bekannt ist. Kennt man dagegen den Gleichgewichtsdampfdruck p_0 , so hat man in Gl. (13) Gl. (9) einzusetzen und erhält

$$M_1 = \frac{p_0 q}{2} \{1 - \alpha\}, \quad (14)$$

nach der wiederum α bei gemessenem M_1 ausgerechnet werden kann. Für $\alpha = 1$ ist das Drehmoment immer Null.

Cadmium. Zur Erprobung der Methode wurde als geeignetes Metall Cadmium gewählt, da es verhältnismäßig rein erhältlich und leicht bearbeitbar ist und unterhalb des Schmelzpunktes schon einen ziemlich hohen Dampfdruck (10^{-1} mm Hg) besitzt. Den Kondensationskoeffizienten vom Cadmium hat BENNEWITZ [12] aus seinen Messungen der Verdampfungsgeschwindigkeit bestimmt und gibt an, daß α gegen 0,65 konvergiert, wenn er die Cadmiumoberfläche vorher sehr sorgfältig reinigt. Nun hat BENNEWITZ zum Vergleich Gleichgewichtsdrucke benutzt, die gegenüber den von EGERTON [13] bzw. EGERTON und RALEIGH [14] gemessenen Werten gerade um etwa einen Faktor $1/0,65$ zu groß sind. Damit ergibt sich auch aus den Messungen von BENNEWITZ $\alpha \sim 1$, worauf schon EGERTON und RALEIGH in einer Fußnote hingewiesen haben. Dennoch wird das Cadmium in der Literatur häufig als Beispiel eines Metalls mit Kondensationskoeffizient kleiner als 1 angegeben (z. B. VOLMER [15]), so daß eine endgültige Klärung beim Cadmium zweckmäßig erscheint.

Zunächst wurde der Dampfdruck des Cadmiums nach der im ersten Teil dieser Arbeit angegebenen Methode mit einem Aluminiumoxydgefäß gemessen. Bei diesem Versuch war die Temperaturmessung schwierig, da die niedrigen Temperaturen eine Benutzung des Pyrometers natürlich ausschlossen. So wurde ein geeichtes Thermolement unterhalb des Verdampfungsgefäßes angebracht. Nach Einsetzen des Verdampfungsvorganges zeigte das Thermolement jedoch eine zu hohe Temperatur an, da sich das Gefäß durch die Verdampfung merklich gegenüber seiner Umgebung abkühlte. Es wurde daher nach dem Verdampfungsversuch ein zweites Thermolement angebracht, dessen Lötstelle sich im Innern des Verdampfungsgefäßes befand. Mit diesem wurde das erste Thermolement geeicht und durch Kontrolle des Cadmiumschmelzpunktes an die Temperaturskala angeschlossen. Die Versuche ergaben innerhalb der Genauigkeit der Temperaturmessung gute Übereinstimmung mit den Werten von EGERTON und RALEIGH.

Die Messungen des Kondensationskoeffizienten wurden dann mit einem Verdampfungsgefäß aus Cadmium mit sorgfältig sauber geschmirgelten Oberflächen durchgeführt. Die Versuche ergaben kurz unterhalb des Schmelzpunktes des Cadmiums bei $T = 586^\circ \text{K}$ einen Ausschlag von

12,5°. Das dazugehörige Drehmoment M_1 errechnet sich nach den Gl. (2) bis (4). Aus Gl. (14) ist ersichtlich, daß die Größe $1 - \alpha$ aus dem Drehmoment M_1 , dem Geometriefaktor des Gefäßes q und dem Dampfdruck p_0 berechnet werden kann. Da M_1 bei $T = 586^\circ \text{K}$ noch verhältnismäßig klein, andererseits der Dampfdruck bei dieser Temperatur schon recht groß ist ($p_0 = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ mm Hg}$), so hat $1 - \alpha$ einen sehr kleinen Wert $1 - \alpha_{\text{Cd}} = 0,004 \pm 0,002$, was also praktisch $\alpha_{\text{Cd}} = 1$ bedeutet.

Silber. Das Silber ist auch eines von den Metallen, bei dem sich durch Vergleich zwischen den Messungen von JONES, LANGMUIR und MACKAY [4] und HARTECK [16] bzw. FISCHER [17] ein Kondensationskoeffizient $\alpha_{\text{Ag}} \sim 0,3$ ergibt (s. EUCKEN [18] und VOLMER [15]). Für die Messung von α ist Silber nicht so geeignet, da es noch einen verhältnismäßig niedrigen Dampfdruck unterhalb der Schmelztemperatur besitzt (etwa $3 \cdot 10^{-3} \text{ mm Hg}$). Jedenfalls konnte mit einem Silberverdampfungsgefäß bis zum Schmelzpunkt $T = 1234^\circ \text{K}$ innerhalb der Meßgenauigkeit $\pm 3^\circ$ kein Ausschlag festgestellt werden. Daraus kann nach Gl. (14) abgeschätzt werden, daß der Kondensationskoeffizient des Silbers bestimmt $\alpha_{\text{Ag}} > 0,92$ ist.

Es scheint allgemein die Regel zu gelten, daß der Kondensationskoeffizient zwischen einem Metall und dem eigenen Metaldampf praktisch eins ist. Jedenfalls ist dem Verfasser kein Beispiel bekannt, bei dem mit Sicherheit feststeht, daß $\alpha < 1$ ist. Dagegen gibt es außer den oben besprochenen Metallen Eisen, Cadmium und Silber eine Reihe von Metallen, wo $\alpha = 1$ ist.

Quecksilber ist sehr eingehend untersucht worden. Nach sorgfältiger Reinigung und dauernder Erneuerung der Oberfläche haben KNUDSEN [19] sowie ESTERMANN und STERN [20] $\alpha_{\text{Hg}} = 1$ gemessen.

Kupfer galt neben Silber früher [15], [18] auch als Metall mit einem $\alpha_{\text{Cu}} < 1$, da Abweichungen zwischen den Messungen von JONES, LANGMUIR und MACKAY [4] und HARTECK [16] vorlagen. MARSHALL, DORNT und NORTON [3] haben jedoch die LANGMUIRSche Methode verbessert und am Kupfer leidliche Übereinstimmung mit den HARTECKSchen Werten erzielt, aus denen $\alpha_{\text{Cu}} = 1$ sehr wahrscheinlich geworden ist.

Beryllium ist nach der Methode von HOLDEN, SPEISER und JOHNSTON [9] zu $\alpha_{\text{Be}} = 1$ gemessen worden.

Platin wird von VOLMER [15] zu $\alpha_{\text{Pt}} = 1$ angegeben. Die Verdampfungsgeschwindigkeiten sind von JONES, LANGMUIR und MACKAY [4] bestimmt worden.

Herrn Prof. KOPFERMANN danke ich wärmstens für die Förderung der Arbeit. Ebenso bin ich Herrn Prof. VON WARTENBERG für wertvolle Ratschläge und Überlassung von Metallen zu Dank verpflichtet.

Literatur.

- [1] KING, R. B.: *Astrophys. J.* **95**, 78 (1941). — [2] KOPFERMANN, H., u. G. WESSEL: *Z. Physik* **130**, 100 (1951). — [3] MARSHALL, A. L., R. W. DORNT

and F. J. NORTON: J. Amer. chem. Soc. **59**, 1161 (1937). — [4] JONES, H. A., I. LANGMUIR and G. M. J. MACKAY: Phys. Rev. **30**, 201 (1927). — [5] LANGMUIR, I.: Phys. Rev. **2**, 329 (1913). — [6] VOLMER, M.: Z. phys. Chem. **1931**, 863 (Bodenstein-Festband). — [7] NEUMANN, K., u. E. VÖLKER: Z. phys. Chem. (A) **161**, 33 (1932). — [8] MAYER, H.: Z. Physik **67**, 240 (1931). — [9] SPEISER, R., and H. L. JOHNSTON: 31. Ann. Conv. of the Am. Soc. for Metals, Nr. 11. Cleveland 1949. — [10] HOLDEN, R. B., R. SPEISER and H. L. JOHNSTON: J. Amer. chem. Soc. **70**, 3897 (1948). — [11] MIESCHER, E.: Helv. phys. Acta **14**, 507 (1941). — [12] BENNEWITZ, K.: Ann. Phys. **59**, 193 (1919). — [13] EGERTON, A. C.: Phil. Mag. **33**, 33 (1917). — [14] EGERTON, A. C., and F. V. RALEIGH: J. chem. Soc. **123**, 3024 (1923). — [15] VOLMER, M.: Kinetik der Phasenbildung. Dresden u. Leipzig: Theodor Steinkopff 1933. — [16] HARTECK, P.: Z. phys. Chem. **134**, 1 (1928). — [17] FISCHER, J.: Z. anorg. Chem. **219**, 367 (1934). — [18] EUCKEN, A.: Metallwirtsch. **15**, 27 (1936). — [19] KNUDSEN, M.: Ann. Phys. **47**, 697 (1914). — [20] VOLMER, M., u. I. ESTERMENN: Z. Physik **7**, 1 (1921).

Göttingen, II. Physikalisches Institut der Universität.
