

E. Sauter, Heterogene Katalyse, Dresden und Leipzig 1930. Für hierher gehörige technologische Fragen vgl. das von Liesegang herausgegebene Sammelwerk „Kolloidchemische Technologie“, 1. Aufl., Dresden und Leipzig 1927. (2. Aufl. im Erscheinen.) Ferner: F. Krczil, Untersuchung und Bewer-

tung technischer Adsorptionsstoffe, 1931; E. Berl u. R. A. dress, Die technischen Adsorptionsmittel und ihre Anwendung in Auerbach-Hort, Handbuch der technischen Mechanik, Bd. VII, Leipzig 1930; E. Berl u. K. Rudolf, Technische Anwendung der Elektro-Osmose, ebenda. [A. 59.]

Einige physikalische und chemische Probleme der Lichttechnik.

Von Prof. Dr. M. PIRANI*),

Mitteilung der Studiengesellschaft für elektrische Beleuchtung (Osram-Konzern).

(Eingeg. 7. April 1931.)

Als gegen Ende des 18. Jahrhunderts durch die Einführung der Gasbeleuchtung die Kunst der Lichterzeugung anfang, sich in eine Technik zu verwandeln, lag die Entwicklung ganz in der Hand der Chemiker. Auch der durch die Arbeiten des großen Elektrotechnikers Edison vor 51 Jahren eingeleitete Siegeszug der elektrischen Glühlampe änderte an diesem Zustand wenig. Mit dem Eindringen physikalischer Gedankengänge in die Chemie begannen auch bei der Lichttechnik mehr und mehr physikalische Probleme in den Vordergrund zu treten.

Über die heute bestehende Wechselwirkung zwischen physikalischen und chemischen Aufgabenstellungen in der Lichttechnik und ihre Bedeutung für die technische Entwicklung soll hier berichtet werden.

1. Prinzipielles über Strahlungserzeugung.

Die aus der Quantentheorie entwickelten Vorstellungen zeigen, daß jeder Emissionsakt von elektromagnetischer Strahlung durch den Übergang eines Systems aus einer energiereicheren „angeregten“ in eine energieärmere „unangeregte“ Modifikation darstellbar ist. Hierbei ist die emittierte Strahlung nach Intensität und Polarisation lediglich durch das bei dem Übergang in Aktion stehende elektrische Moment definiert — ganz im Sinne der alten Maxwell'schen Theorie, die über das Korrespondenzprinzip in der heutigen Quantenmechanik weiterlebt. Die Vorgeschichte, d. h. wie das System in den angeregten Zustand gelangte, ist belanglos. Wenn daher ein Unterschied zwischen einzelnen Strahlungsprozessen bestehen soll, so kann er nur in der Beeinflussung des angeregten Zustandes liegen, die von der Umgebung des Systems abhängt und verschieden sein kann, je nachdem, wie die Energiezufuhr erfolgt.

Diesem Unterschied bei der Anregung soll die alte Einteilung der Strahlungserzeuger in „Temperatur-“ und „Lumineszenzstrahler“ gerecht werden.

Temperaturstrahlung tritt bei thermischer Energiezufuhr auf, Lumineszenzstrahlung bei allen anderen Arten der Anregung.

Die ältere Meinung, wonach der Unterschied auf das „Material“, den Träger des Strahlungsprozesses, geht, also gewisse Substanzen diese, andere jene Art der Strahlung emittieren sollten, kann man übergehen, nachdem experimentell in Evidenz gebracht worden ist, daß unter geeigneten Bedingungen wohl jede Substanz sowohl die eine wie die andere Art der Strahlung emittieren kann.

Man kann sich in diesem Falle die Vorgänge bei der Anregung z. B. folgendermaßen vorstellen: Wir betrachten ein Gas aus zweiatomigen Molekülen, die man sich etwa als „Hanteln“ vorstellen kann, d. h. zwei elastisch gebundene

Masse-Punkte: Das einzelne Molekül hat eine Reihe von „Freiheitsgraden“, und zwar drei Freiheitsgrade der Translation, außerdem zwei Freiheitsgrade der Schwingung der Kerne gegeneinander sowie zwei der Rotation des Moleküls als ganzes (da die Kerne punktförmig gedacht sind, hat eine Rotation um die Kernverbindung keinen Sinn). Die Moleküle sollen „elektrische Dipole“ sein; dann wird bei ihrer Rotation bzw. „Kernschwingung“ elektromagnetische Energie abgestrahlt. Führt man einem solchen Gas thermische Energie zu, d. h. erhöht man seine Temperatur, so werden bei einer bestimmten Temperatur Rotation und Kernschwingung „angeregt“ und strahlen. Man weiß seit den Messungen von Eucken an der spez. Wärme des H_2 , daß der Einsatz der Anregung ziemlich scharf „in Stufen“ erfolgt. (Dieses Verhalten läßt sich bekanntlich theoretisch erfassen, wenn die Kernschwingung und Rotation gequantelt werden). Es folgt nun aus den Gesetzen der Gas-Statistik, daß bei einer bestimmten „Temperatur“ des

Gases auf den Freiheitsgrad des Atoms höchstens $\frac{R}{2} \cdot T$ entfallen, wobei R die Gaskonstante, T die absolute Temperatur ist (es ist dies das „Äquipartitionsprinzip“; „höchstens“ gilt für die „gequantelten“ Freiheitsgrade, die erst allmählich voll angeregt werden). Die Verteilung innerhalb des einzelnen Freiheitsgrades ist die nach der bekannten Boltzmann'schen

Formel: $N_E = N_0 \cdot e^{-\frac{E}{KT}}$; N_E ist die Zahl der Moleküle mit der Energie E , N_0 die Gesamtzahl, K die Boltzmann-Konstante, T die abs. Temperatur.

Das Charakteristikum der „Temperaturstrahlung“ ist demnach die „statistische“ Verteilung der Energie auf die Freiheitsgrade des Systems.

Bei „Lumineszenzstrahlung“ liegen die Verhältnisse anders:

Wir nehmen wieder obiges Gas, lassen die Temperatur so niedrig, daß weder Rotation noch Kernschwingung praktisch angeregt sind, strahlen aber dafür eine „Absorptionsfrequenz“ des Gases ein. (Infolge der Quantelung der Rotation und Kernschwingung absorbiert das Gas nicht mehr kontinuierlich.) Durch die Absorption werden dann gewisse Individuen mit angeregter Rotation und Kernschwingung versehen sein, und zwar besteht jetzt keinerlei Vorschrift über die in einen Freiheitsgrad maximal investierbare mittlere Energie. Die Energieverteilung innerhalb des Freiheitsgrades der Rotation und Kernschwingung braucht ebenfalls nicht die Boltzmann'sche zu sein.

Während man bei Temperaturanregung eine statistische Verteilung der Energie auf Freiheitsgrade und Individuen erhält, existieren bei Lumineszenzanregung über einer — an und für sich belanglosen — statistisch verteilten Energie gewisse „hochangeregte“ Individuen; bei „Temperaturanregung“ herrscht thermisches Gleichgewicht innerhalb des Gases, bei „Lumineszenzanregung“ ist dies nicht der Fall¹⁾. —

Ein praktisch anwendbares Kriterium zur Untersuchung beider Fälle liefert folgende Überlegung: Im Fall des thermischen Gleichgewichts müssen einer Anzahl von „Stößen zweiter Art“ (Umsetzung von Anregungsenergie in kinetische Energie) eine äquivalente von Stößen erster Art (Umsetzung von kinetischer Energie in Anregungsenergie) gegenüberstehen,

*) Mein Mitarbeiter, Herr Dr. R. Rompe, hat mich bei der Abfassung dieser Arbeit in dankenswerter Weise mit Rat und Tat unterstützt.

¹⁾ P. Pringsheim, Ztschr. Physik 57, 730 [1929].

da das Gas bestrebt ist, den „wahrscheinlicheren“ Zustand beizubehalten. (Mit anderen Worten, die Entropie muß konstant bleiben²⁾.) Existieren jedoch, wie bei Anregung durch Einstrahlung, einzelne abnorm hoch angeregte Atome, so ist eine „Auslöschung“ (Umsetzung von Anregungsenergie in kinetische Energie) so lange zu erwarten, bis die Energieverteilung dem thermischen Gleichgewicht entspricht.

Die Strahlung im thermodynamischen Gleichgewicht wird vielfach dadurch charakterisiert, daß man sagt, im thermischen Gleichgewicht strahlt eine Substanz an einer bestimmten Stelle des Spektrums höchstens soviel wie der bekannte „schwarze Körper“ (Abb. 1), womit jedoch keine sonstige Ähnlichkeit der Spektren eines Temperaturstrahlers und der Hohlraumstrahlung postuliert werden soll. Unser oben betrachtetes Dipolgas z. B. liefert „Banden“, die Kernschwingungs- und Rotationsstruktur besitzen, welche zum mindesten in dünnen Schichten erkennbar sind; erst bei großen Schichtdicken bzw. hohen Drucken füllen sich auch die Lücken aus, so daß das Gas schließlich wie ein schwarzer Körper wirkt³⁾. Die spektrale Intensitätsverteilung der Hohlraumstrahlung begrenzt allerdings stets die Intensitäts-

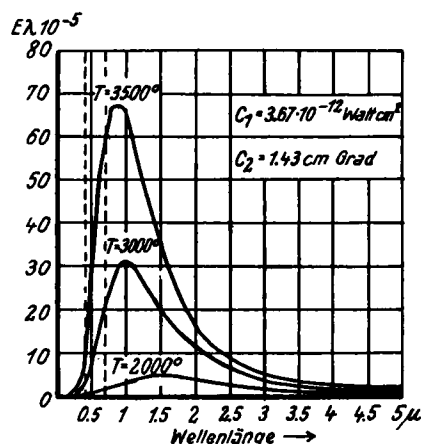


Abb. 1. Energieverteilung des schwarzen Körpers in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur.

verteilung in den Banden bei rein thermischer Anregung nach oben⁴⁾.

Man weiß aus Erfahrung, daß es sehr viele Substanzen gibt, bei denen ein derartiger Effekt schon in sehr dünnen Schichten auftritt, und die daher mit mehr oder weniger Annäherung „grau“ strahlen, d. h. deren Emission sich von der des schwarzen Körpers nur durch einen von der Wellenlänge unabhängigen multiplikativen Faktor unterscheidet. Es sind dies die undurchsichtigen festen Körper, vor allem die Metalle. Über den Strahlungsmechanismus eines Gitters, besonders eines Metallgitters, ist theoretisch sehr wenig bekannt; experimentell beobachtet sind seit geraumer Zeit Abweichungen von der „grauen Strahlung“, z. B. das Fehlen einer Rotglut bei Kupfer, die Linienemission der seltenen Erden, u. dgl. mehr.

Wie gut immerhin die Annäherung an das Gesetz der Hohlraumstrahlung ist, kann man aus der allgemeinen Anwendbarkeit von Begriffen, wie Glühfarbe u. dgl., erkennen.

²⁾ O. Klein u. S. Rosseland, Ztschr. Physik 4, 46 [1921].

³⁾ Die Druckerhöhung kann jedoch auch andere Effekte hervorrufen, die unabhängig hiervon für sich schon eine „Verschmierung“ des Spektrums mit sich bringen.

⁴⁾ Vgl. z. B. B. R. W. Wood, Physical Optics, N. J. McMillan 1923.

2. Die Strahlungserzeugung mit Temperaturstrahlern.

Der Hauptnachteil der Strahlungserzeugung mit Temperaturanregung ist, daß die für diese Anregungsart geeigneten Materialien — vor allem feste, leitende Substanzen — nur in geringem Maße Selektivstrahler sind. Auf diese Weise ist man gezwungen, neben der sichtbaren nutzbringenden Strahlung noch den nach den Strahlungsgesetzen vorgeschriebenen Anteil ultravioletter und vor allem ultraroter Energie abzustrahlen. Bei einem „grau“ strahlenden Körper kann man so höchstens 40% ins sichtbare Gebiet verlegen, woraus sich unter Berücksichtigung der für die verschiedenen Strahlungen verschiedene Augenempfindlichkeit⁵⁾ ein

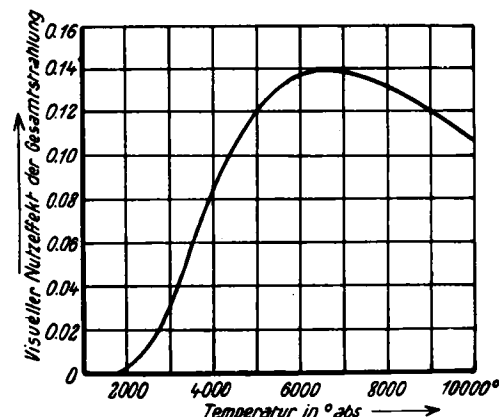


Abb. 2. Visueller Nutzeffekt der Hohlraumstrahlung in Abhängigkeit von der absoluten Temperatur.

visueller Nutzeffekt von maximal 14% ergibt (Abb. 2). Die Temperatur, bei welcher dieses Optimum erreicht wird, liegt bei 6500°, bei den bisher zugänglichen Temperaturen liegen die Verhältnisse entsprechend ungünstiger. Wäre man in der Lage, selektiv im Sichtbaren emittierende Substanzen thermisch anzuregen, so wäre natürlich wesentlich mehr der hineingesteckten Energie in der sichtbaren Strahlung wiederzufinden. Solche Substanzen sind jedoch bisher noch nicht bekannt geworden.

Der bequemen und rationellen Art der Energiezufuhr wegen kommen für thermische Lichterzeugung hauptsächlich leitende Substanzen, vor allem Metalle und Kohle, in Betracht. Die Anzahl der hochschmelzenden Metalle ist beschränkt (siehe Tabelle 1). Dazu kommt noch Kohle (3460°).

Tabelle 1. Schwerschmelzende Metalle.

Material	Schmelzpunkt °C	Material	Schmelzpunkt °C
Kohle, Graphit . . .	3500	Tantal . . .	3030
Wolfram . .	3390	Molybdän . .	2620
Rhenium . .	3160	Tridium . .	2350
		Platin . .	1771

Eine Auswahl unter diesen Substanzen muß nach drei Gesichtspunkten getroffen werden:

1. Kleine Verdampfungsgeschwindigkeit, da hierdurch die Lebensdauer des Glühfadens bestimmt ist.
2. Günstige mechanische Eigenschaften; leichte Verarbeitbarkeit und gute Haltbarkeit.
3. Günstige optische Eigenschaften: Die Substanz soll selektiv im Sichtbaren strahlen.

Am günstigsten stellt sich, wenn auch die dritte Eigenschaft wie bei allen festen Körpern nicht sehr

⁵⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Physik XIX, S. 24.

stark ausgebildet ist, Wolfram, welches alle drei Bedingungen hinreichend gut erfüllt. Auch Kohle wäre an und für sich geeignet, hat aber eine zu hohe Verdampfungs-geschwindigkeit.

Außer mit Elementen hat man noch mit einigen schwerschmelzenden Verbindungen dieser Elemente Versuche in der Leuchttechnik angestellt, auf die hier kurz eingegangen werden soll: Es sind das vor allem die Carbide, Boride, Nitride der in Tabelle 1 angeführten Metalle.

Die Härte dieser Verbindungen ist teilweise groß, sie sind jedoch meist spröde. Hinsichtlich ihres chemischen Verhaltens sind sie recht beständig und werden erst bei hohen Temperaturen von Wasserdampf, Salzsäure, Sauerstoff und anderen Gasen angegriffen. Die Dissoziation ist selbst bei höheren Temperaturen schwach. Die Carbide reagieren bei $T \sim 2500^\circ$ mit Stickstoff und Wasserstoff unter Nitridbildung bzw. Entkohlung. Am widerstandsfähigsten erwies sich Tantalcarbid. Die Herstellung kann auf verschiedene Arten erfolgen:

1. Das Sinterverfahren: Aus den Metallen oder ihren Oxiden werden durch Erhitzen mit Kohle bzw. Stickstoff auf Temperaturen von 1700 bis 2000° pulverförmige Carbide bzw. Nitride gewonnen⁶⁾. Dieses so gewonnene Pulver kann man entweder durch Sinterung zu massiven Stücken verarbeiten oder mit einem Bindemittel (Tragant, Zucker) angerührt zu einem Draht spritzen, der dann ebenfalls gesintert wird, wobei das Bindemittel in Wasserstoff ausgebrannt wird.

2. Aufwachsverfahren⁷⁾: Man bringt in ein Gemisch aus gasförmigen Verbindungen der beiden Komponenten der hochschmelzenden Verbindung, z. B. Halogenid des Metalls und Kohlenwasserstoff, einen Wolframdraht, der hoch erhitzt wird. Dann zerfallen die Verbindungen an der Drahtoberfläche, und es scheiden sich die hochschmelzenden Verbindungen auf dem Glühdraht in Form von Kristallen aus. War der Draht ein Einkristalldraht, so orientieren sich die abgeschiedenen Kristalle nach den Kristallflächen des Mutterdrahtes und wachsen völlig dicht auf diese auf.

3. Carburierungsverfahren: Ein Draht aus dem zu carburierenden Metall wird in einer Kohlenwasserstoffatmosphäre auf die Bildungstemperatur des betreffenden Carbides erhitzt. Es folgt dann Umwandlung des Drahtmaterials in das Carbid von der Oberfläche her nach innen.

Die Carbide⁸⁾ kristallisieren teils regulär, teils hexagonal, die Nitride⁹⁾ regulär, die Boride wahrscheinlich tetragonal.

Die Schmelzpunkte der einfachen Verbindungen und einiger Gemische gibt Tabelle 2¹⁰⁾.

Oberhalb der Schmelzpunkte des Wolframs und des Kohlenstoffs liegen demnach die der Carbide, des Zr, Hf, Nb, Ta.

Es wurden auch einige Carbidgemische untersucht (diejenigen des Wolframcarbids, Tantal-, Niobium-, Zirkoncarbids). Bei den meisten liegen die Schmelzpunkte zwischen denen der beiden Bestandteile. Bei bestimmten Zusammensetzungen treten Überschreitungen der

Tabelle 2. Schwerschmelzende Verbindungen.

Carbide und Carbidgemische.

ZrC 3805°	NbC 3770°	Mo ₂ C 2960°	MoC 2965°	TiC 3410°
HfC 4160°	TaC 4150°	W ₂ C 3130°	WC 3140°	

4 TaC + 1 ZrC: 4205° abs.
4 TaC + 1 HfC: 4215° abs.

Nitride.

TiN 3220°	ZrN 3255°	HfN 3580°	TaN 3360°
--------------	--------------	--------------	--------------

TaC + TaN: 3645° abs.
TiC + TiN: 3505° abs.

Boride.

ZrB 3265°	HfB 3335°	WB 3195°
--------------	--------------	-------------

Schmelzpunkte des höchstschmelzenden Bestandteiles auf, z. B. schmilzt ein Gemisch aus 4 Teilen Tantalcarbid und 1 Teil Zirkoncarbid bei 4205°, ein solches aus 4 Teilen Tantalcarbid und 1 Teil Hafniumcarbid bei 4215°. Diese sind somit die bis jetzt gefundenen am höchsten schmelzenden Körper. Ternäre Gemische führten zu keiner weiteren Steigerung der Schmelzpunkte. Trotzdem die Strahlungseigenschaften teilweise nicht ungünstig sind, haben sich wegen der meist vorhandenen Sprödigkeit und schweren Verarbeitbarkeit dieser Verbindungen bisher nur in sehr beschränktem Maße Anwendungen dafür gefunden. Beherrscht wird das Gebiet der Leuchttechnik durch das Wolfram. Es ist daher von eigenem Interesse, die wichtigsten chemischen Fragen kurz zu behandeln, welche die Anwendung des Wolframs mit sich bringt.

Das Wolfram ist sehr empfindlich gegen Wasserdampf und Sauerstoff. (Der Wasserdampf wird an der glühenden Wolframoberfläche zersetzt, der Sauerstoff reagiert mit dem Wolfram, das gebildete Oxyd verdampft; der Wasserstoff dissoziiert an dem glühenden Wolfram und ist in atomarer Form fähig, Oxyde zu reduzieren, wobei sich wieder Wasserdampf bildet, und auf diese Weise ein Kreisprozeß zustande kommt^{10a)}). Daher müssen selbst Spuren dieser Gase aus den Glaskolben entfernt werden. Bis zu einem gewissen Grade helfen hier physikalische Mittel, wie Pumpen bei gleichzeitigem Ausheizen der Kolben, wodurch die Wasserhaut des Glases und die adsorbierten Gase zum großen Teil entfernt werden sollen. Nachdem die Lampe jedoch abgeschmolzen ist, können etwa im Betrieb frei werdende Gase nur durch chemische Mittel unschädlich gemacht werden. Man kann roten Phosphor oder Phosphor-pentoxyd in die Glocken einbringen, wodurch Sauerstoff oder Wasserdampf gebunden werden. Phosphor tritt auch beim „Klarbrenneffekt“ von Vakuumlampen in Aktion: Restgase werden in Anwesenheit einer Elektronenquelle und einer angelegten Spannung in der sich bildenden Glimmentladung von P gebunden. Die Reaktionsprodukte schlagen sich an der Glaswand nieder.

Da es unbedingt erforderlich ist, die Glashüllen bis zu einer gewissen Temperatur zu erhitzen, um sie von der anhaftenden Wasserhaut, die sehr viel Gas aufnehmen kann, zu befreien, muß das verwendete Glas Temperaturen ohne weich zu werden aushalten können, bei denen bereits der größte Teil der Wasserhaut abgegeben ist. Das Erweichungsintervall des Glases soll andererseits möglichst breit sein, um eine leichte Bearbeitbarkeit zu ermöglichen.

^{10a)} J. Langmuir, Trans. Amer. Inst. El. Eng. 32, 1921 [1913].

⁶⁾ Friedrich u. Sittig, Ztschr. anorg. all. Chem. 143, 293 [1925]; 144, 169 [1925]. Weber, Glühfäden, Braunschweig 1914.

⁷⁾ K. Becker u. H. Ewest, Ztschr. techn. Physik 11, 148/216 [1930].

⁸⁾ K. Becker, F. Ebert, Ztschr. Physik 31, 268 [1925].

⁹⁾ K. Becker, ebenda 51, 481 [1928].

¹⁰⁾ C. Agte u. H. Alterthum, Ztschr. techn. Physik 11, 162 [1930]. C. Agte u. K. Moers, erscheint demnächst.

Wegen der Stromzuführungen ist auch die Frage der thermischen Ausdehnung des Glases von großer Bedeutung. Der Ausdehnungskoeffizient muß mit dem des einzuschmelzenden Metalles übereinstimmen; hierbei sorgt man zuweilen durch Überzüge (z. B. Borax) für eine besonders innige Verbindung (Quetschfüße). Es ist heutzutage möglich, mit Cu überzogene FeNi-Drähte in Thüringerglas, Chromeisen und Wolfram in Spezialgläser einzuschmelzen. Das früher allein verwendete Platin findet heute keine Anwendung mehr.

Neben der Angreifbarkeit des Glühdrahtes durch oxydierende Gase sind die Verdampfung und die damit zusammenhängenden Erscheinungen von großer Wichtigkeit. Infolge der Verdampfung tritt bei im Vakuum eingeschmolzenen Leuchtkörpern, je nach dem Dampfdruck des betreffenden Materials, schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit eine Schwärzung des Kolbens auf, die die Lichtdurchlässigkeit und damit die Ökonomie stark beeinträchtigt. (Eine Menge von wenigen Milligramm auf der Oberfläche einer Kugel von 100 mm Durchmesser ergibt bereits einen merklichen Lichtverlust.) Durch Wahl von Fadenmaterialien mit kleinem Dampfdruck ließ sich dieser Übelstand teilweise vermeiden (Wolfram, Tantalcarbide), während andererseits an und für sich hochschmelzende Materialien, wie Kohle, infolge ihrer zu hohen Verdampfungsgeschwindigkeit aus der Glühlampenfabrikation verschwanden und das Feld fast vollständig dem Wolfram überließen.

Man hat auch versucht, durch Einbringen von Substanzen, mit denen das Fadenmaterial farblose Reaktionsprodukte liefert, die Schwärzung zu verhindern. Es werden dazu mit Erfolg verschiedene Halogenverbindungen (NaCl , CaF_2 , Na_3AlF_6 usw.) verwendet. Die „Reaktion“ ist dabei keine chemische, sondern mehr eine physikalische, indem diese Substanzen die optische Durchlässigkeit des Wolframniederschlages im Sichtbaren erhöhen, bzw. die Absorptionsstelle in einen anderen Spektralbereich verlegen.

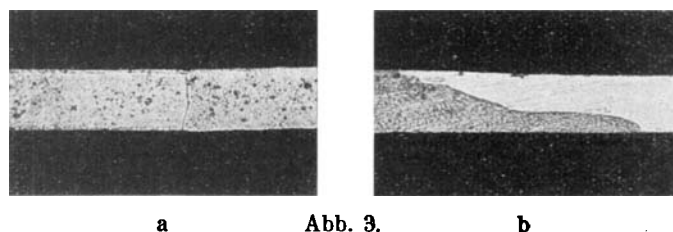
Schließlich kann man in radikaler Weise die Destillation des Fadenmaterials an die Wände durch Füllung des Lampenraums mit einem neutralen Gas von ausreichendem Druck unterbinden. Bei gleicher Temperatur verlassen zwar pro Zeiteinheit dieselbe Anzahl von Atomen die Drahtoberfläche wie im Vakuum, doch wird ein Teil der Atome „zurückreflektiert“ und schlägt sich wieder auf dem Draht nieder, wobei natürlich kleine Temperaturdifferenzen schon eine große Rolle spielen. Dabei zeigt sich, daß der ursprünglich kreisrunde Querschnitt des Drahtes mit der Zeit polygonisch wird, indem die „zurückreflektierten“ Wolframatomte sich an das Gitter des im Draht befindlichen Kristalls anlagern und auf diese Weise die natürlichen Grenzflächen des Kristalls hervortreten. Als Füllgase kommen in Frage Stickstoff oder Stickstoff - Argon - Gemisch; reines Argon eignet sich weniger, da es wegen seiner Ionisierbarkeit leicht zu Lichtbogenbildung Veranlassung gibt. Der Gasdruck im Betriebszustand beträgt etwa 1 at.

Mit der Einfüllgung eines Gases von so hohem Druck hat man natürlich mit Energieverlusten infolge Wärmeleitung und Konvektion im Füllgas zu rechnen. Man hat hiergegen außer der Wahl von Füllgasen möglichst geringer Wärmeleitung (möglichst schwerer Gase) ein Mittel in einer besonderen Formgebung des Glühdrahtes gefunden: Man ordnet ihn in Form einer Wendel mit möglichst dickem Kern an, evtl. einer Doppelwendel¹¹⁾ (die Grenze ist hier durch die mechanischen Eigenschaften des Materials gegeben). Die Wendel wirkt für

Konvektionsverluste wie ein kurzer dicker Draht mit beträchtlich verkleinerter Oberfläche (es bildet sich allem Anschein nach eine Schicht um die Wendel, durch welche hindurch keine Konvektion stattfindet). Durch die wendelförmige Anordnung des Drahtes wird zwar die Strahlung „grauer“, d. h. die optisch günstigen Eigenschaften des Wolframs (Anstieg des Emissionsvermögens im Sichtbaren) gehen zum Teil verloren, doch wird dieser Nachteil durch die stärkere Belastbarkeit des Fadens wettgemacht.

Um diesen Gewinn über die ganze Lebensdauer der Lampe beizubehalten, muß durch geeignete mechanische Eigenschaften des Drahtes dafür gesorgt werden, daß die ursprünglich gegebene Form möglichst unverändert erhalten bleibt. Deformiert sich nämlich die Wendel bei der hohen Temperatur unter ihrem eigenen Gewicht — „hängt sie durch“ —, so bedeutet dies eine Herabsetzung der Temperatur und damit einen Verlust an Ökonomie.

Wird ein gezogener Wolframdraht in einer Glühlampe zum erstenmal auf Betriebstemperatur erhitzt^{11a)}, so geht seine Ziehstruktur (faserförmig zur Drahtachse gelagerte Kristalle) in eine Rekristallisationsstruktur mit gänzlich veränderten, meist ungünstigen, mechanischen Eigenschaften über. Man kann nun entweder die Rekristallisation durch Zusatz von z. B. Thoriumoxyd wesentlich verlangsamen oder im Gegenteil dafür sorgen, daß der Draht bei der Rekristallisation im Bruchteil einer Sekunde in ein formbeständiges Gefüge übergeht. Erwünscht ist ein Draht aus möglichst langen, möglichst den ganzen Querschnitt des Drahtes ausfüllenden Kristallen mit schief überlappten Stoßstellen (da sonst



an diesen zuerst der Bruch erfolgt). (Abb. 3.) Um gezogenen Draht in diese gewünschte Form zu bringen, hat man heutzutage zwei Möglichkeiten^{11b)}:

1. durch eine geeignete mechanisch-thermische Behandlung des Drahtes; der gezogene Draht wird vorgeglüht (Vergütung) und nachher mechanisch deformiert, wobei die hierbei entstehenden Spannungen bei Erhitzung auf hohe Temperaturen Ausgangspunkte der Rekristallisation werden;

2. durch Wahl eines geeigneten Ausgangsmaterials (Wolframsäure mit Kieselsäurezusätzen) und durch entsprechende Reduktionsverfahren läßt sich die Rekristallisation in gewünschtem Sinne lenken. Es handelt sich hauptsächlich um Spuren von Alkali-Kieselsäure, die der Wolframsäure zugesetzt werden.

In welcher Weise der Mechanismus der Beeinflussung arbeitet, ist nicht bekannt. Besonders interessant ist der Umstand, daß die zugesetzten Spuren der betreffenden Substanzen im Laufe der Verarbeitung fast völlig ausgeschieden werden, also nur vorübergehend im Wolfram enthalten sind. Der fertige Draht enthält weniger als $\frac{1}{100}\%$ (nach spektroskopischer Analyse) der Zusätze.

^{11a)} F. Koref, Metallbüse 17, 793.

^{11b)} H. Alterthum, Elektrotechn. Ztschr. 1929, 1723.

¹¹⁾ Geiger-Scheel, Handb. d. Phys., XIX, S. 370.

3. Chemilumineszenz.

Unter den vielen Arten der Lumineszenzanregung dürften den Chemiker die Fälle am meisten interessieren, wo chemische Energie, die bei einer Reaktion frei wird, ohne Umweg über thermische oder elektrische Anregung dazu dient, ein Atom oder Molekül anzuregen. Seit längerer Zeit bekannt sind unter den „Chemilumineszenzen“ die Feuerfliege oder die Reaktion von Luciferin und Luciferase. Auch das Leuchten der „nicht-leuchtenden“ Bunsenflamme wurde einer Chemilumineszenz zugeschrieben. Jüngeren Datums sind die sogenannten kalten Flammen, Reaktionen, bei denen ein Reaktionspartner die Verbindungsenergie zum Teil als Anregungsenergie mitbekommt und ausstrahlt bzw. bei einem Stoß ein anderes Atom anregt. Am bekanntesten sind in dieser Hinsicht die Verbindungen von Alkalidampf und Halogenen im Vakuum, bei denen die charakteristischen Alkaliliniemittler emittiert werden. Die Reaktionen gehen nach dem Typus vor sich¹²⁾:

- 1) $\text{Na} + \text{Cl}_2 = \text{NaCl} + \text{Cl} + 35 \text{ cal.}$
- 2) $\text{Na}_2 + \text{Cl} = \text{NaCl} + \text{Na} + 73 \text{ cal.}$

Zur Anregung der D-Linien, die bei der Reaktion Na-Dampf + Chlor beobachtet werden, sind 48,3 cal erforderlich. Die bei dem Prozeß 1 frei werdende Energie genügt hierzu nicht, sie wird in kinetische Energie der Reaktionspartner umgesetzt. Die Anregung erfolgt also im Anschluß an 2, und zwar ist der Mechanismus wahrscheinlich derart, daß die frei werdende Energie zunächst von NaCl in Oscillationsenergie aufgenommen wird, und erst bei einem Zusammenstoß mit einem Natrium-Atom dieses anregt. Man kann das mit einiger Sicherheit annehmen, da der Ort größter Helligkeit der D-Linien und der stärksten Bildung von NaCl nicht zusammenfallen.

Zur Anregung der D-Linien braucht man 2,1 V, der Rest geht in die kinetische Energie der Reaktionspartner über: In der Tat sind die entstehenden D-Linien mit einem starken Dopplereffekt behaftet, so daß sie praktisch wenig reabsorbiert werden.

Technisch konnten diese Prozesse bisher wegen ihrer Unwirtschaftlichkeit nicht verwertet werden.

Die Ausbeute hängt, wie aus dem Reaktionsschema ersichtlich, hauptsächlich von der Konzentration der Na-Moleküle ab, aber auch von der der Na-Atome, da es darauf ankommt, daß möglichst keine NaCl-Moleküle an die Wand gelangen können, ohne zuvor ihre Energie einem Na-Atom bei einem Stoß übertragen zu haben. Man müßte also vor allen Dingen bei hohem Na-Dampfdruck arbeiten, ist aber hierin beschränkt, da selbst „natriumfestes“ Glas einen Na-Dampfdruck von über $\frac{1}{10}$ mm Hg (350°) auf längere Zeit nicht verträgt, ohne angegriffen zu werden. Bei 350° C beträgt der Partialdruck der Na-Moleküle weniger als 10^{-4} mm Hg.

Damit soll jedoch nicht gesagt sein, daß nicht andere ökonomischer arbeitende Fälle von Chemilumineszenz aufgefunden werden können.

4. Lichterzeugung in Gasentladungen.

Die nach dem heutigen Stand der Entwicklung technisch einzig interessierende Art der Lumineszenzanregung ist die durch Elektronenstoß, wie sie in den seit langer Zeit bekannten elektrischen Entladungen auftritt. — Wegen ihrer großen Wichtigkeit und der Fülle der auch den Chemiker interessierenden Probleme sei etwas eingehender auf sie eingegangen.

I. Der Aufbau der Entladung; die Zündung.

Wir betrachten zwei beliebig geformte Elektroden, an die wir Spannung anlegen. Ist das Medium vollständig frei von Ladungsträgern, d. h. Ionen und Elektronen, so ist das elektrische Feld zwischen den Elektroden zeitlich unveränderlich, durch die Größe der Potentialdifferenz zwischen den Elektroden, durch ihre geometrische Gestalt und ihre Entfernung bestimmt. Ganz anders, wenn Ladungsträger in der Entladungsstrecke vorhanden sind: Die geladenen Partikel geraten bei Anlegung der Spannung unter der Einwirkung des Feldes in eine beschleunigte Bewegung, die Elektronen nach der Anode, die positiven Ionen nach der Kathode, eine Erscheinung, wie man sie („Kathoden- bzw. Kanalstrahlen“) in geeigneten Entladungsröhren unmittelbar beobachten kann. Sobald die Elektronen die erforderliche kinetische Energie erreicht haben, machen sie beim Zusammenstoß aus dem Atom ein Elektron frei, so daß ein positiv geladenes Ion zurückbleibt. Die bei diesem Vorgang der Ionisation entstehenden sekundären Elektronen werden ihrerseits wieder beschleunigt, können wieder ionisieren usw., auf diese Weise bildet sich eine „Elektronenlawine“ aus, die zur Anode hinwandert. Da die Masse m_i der Ionen etwa 10^4 mal größer ist als die der Elektronen, bewegen sich letztere in demselben Feld etwa 10^4 mal schneller.

$$\left(\text{Es gilt } \frac{v_e}{v_i} = \sqrt{\frac{m_i}{m_e}} \right).$$

Die Geschwindigkeit v_e der Elektronenbewegung ist also genügend groß, daß man, ohne einen groben Fehler zu begehen, annehmen kann, daß die positiven Ionen noch an demselben Platz stehen, an welchem sie sich gebildet haben, wenn die Elektronenlawine bereits auf der Anode angelangt ist. Es befindet sich also in der Entladungsstrecke ein Überschuß an positiv geladenen Teilchen, eine positive Raumladung, und es tritt daher eine Änderung des Potentialverlaufs zwischen Anode und Kathode ein, in dem Sinne, daß die Feldstärke an der Anode ab- und in der Nähe der Kathode zunimmt (siehe Abb. 4). Die folgenden Elektronen werden daher bereits in kleinerer Entfernung von der Kathode ionisieren, wodurch sich die positive Raumladung noch näher an die Kathode verschiebt usw. Es baut sich also eine Potentialverteilung gewissermaßen in Stufen auf, wie sie Abb. 4 zeigt. Schließlich werden beschleunigte positive Ionen aus der „Ionenlawine“ auf die Kathode prallen und sekundäre Elektronen auslösen. Mit diesem Moment ist die „Zündung“ eingetreten, die Entladung wird selbständig.

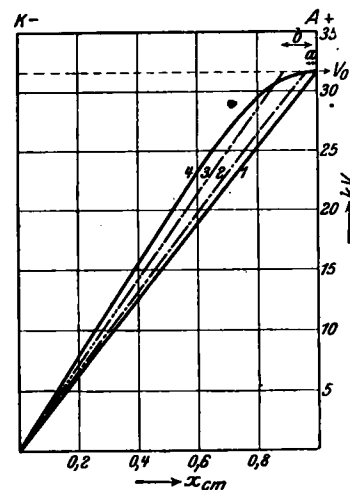


Abb. 4.

Nach der Franck-v. Hippelschen Theorie¹³⁾, deren Hauptzüge eben ausgeführt wurden, hängen die Zeiten, in denen sich der Durchschlag aufbaut, von der Bildungsgeschwindigkeit der positiven Ionen ab: Diese wird mit zunehmendem Druck und abnehmender Ionisierungsenergie wachsen. Man erhält in der Tat in Luft bei Atmosphärendruck

¹²⁾ H. Beutler u. M. Polanyi, Ztschr. Physik 47, 378 [1928] und folgende Arbeiten; M. Polanyi, „Atomreaktionen“; erscheint demnächst in dieser Zeitschrift.

¹³⁾ A. v. Hippel u. J. Franck, Ztschr. Physik 57, 9/10, 696 [1930].

Aufbauzeiten von 10^{-6} bis 10^{-9} s, während bei Edelgasen unter denselben Bedingungen bzw. in verdünnten Gasen ungefähr 10^{-3} bis 10^{-5} herauskommt.

Verfolgt man die Zündung oszillographisch¹⁴⁾, so sieht man, daß nach Anlegen der Spannung (was in Zeiten von etwa 10^{-9} s geschehen kann) eine gewisse „Verzögerungszeit“ auftritt, die wohl statistischen Ursprung hat und daher kommt, daß die Zündung erst erfolgt, wenn eine gewisse Mindestzahl von Elektronen vor der Kathode vereinigt ist. Hierfür spricht, daß man durch Erhöhung der Elektronenzahl, durch zusätzliche künstliche Ionisation, die Verzögerungszeit verkürzen kann; die gleiche Wirkung hat eine Erhöhung der Spannung; beide Maßnahmen beeinflussen die eigentliche Aufbauzeit jedoch nicht.

Die für das Zustandekommen der Zündung erforderliche Elektronenzahl, größenordnungsmäßig etwa 100 pro Kubikzentimeter, ist entweder infolge Restionisation, durch die Radioaktivität der Erde, Gebäude u. dgl. (oder Höhenstrahlung¹⁵⁾) vorhanden, oder sie muß durch eine Hilfglimmentladung oder photoelektrisch oder durch Heizung der Kathoden künstlich erzeugt werden. Die Hilfglimmentladung kann z. B. durch Hochfrequenz oder durch dicht an den Hauptelektroden angebrachte Hilfselektroden hervorgerufen werden.

Die Höhe der Spannung, bei welcher der Durchschlag erfolgt, die sogenannte „Zündspannung“, hängt ab 1. von der Zahl der primären Elektronen, 2. von den Ionisierungsverhältnissen im Gasraum.

Wir wollen zunächst 2. betrachten: Für den Aufbau der Zündung ist von Wichtigkeit, daß möglichst alle verfügbaren Elektronen zur Ionisation herangezogen werden. Dem steht entgegen, daß energetisch unter den Ionisierungspotentialen die der Anregung liegen; sobald die Elektronen zu Geschwindigkeiten aufgelaufen sind, wie sie für die Anregung erforderlich sind, werden sie anregen und damit vorderhand für die Ionisation verlorengehen. Günstiger gestalten sich die Verhältnisse, wenn die Atome metastabile Niveaus besitzen (aus denen das Atom nicht unter Ausstrahlung in ein anderes übergehen kann): Dann wird bei genügendem Gasdruck (wozu der Druck in den Röhren ausreicht) ein Teil der angeregten Atome durch Stoß zweiter Art oder Ausstrahlung in ein metastabiles Niveau überführt werden und bewahrt auf diese Weise einen großen Teil der Anregungsenergie des Atoms über Zeiten, die wesentlich größer sind als die mittlere Lebensdauer des angeregten Terms. Fügt man zu einem solchen Gas eine Spur eines anderen hinzu (zuviel ist aus Gründen der Elektronenkinetik, wie aus dem weiter unten Ausgeführten ersichtlich werden wird, nicht geeignet), dessen Ionisationsspannung kleiner ist als die Energie des metastabilen Terms des anderen Gasatoms, so können die Zusatzgasatome bei Kollision mit den langlebigen metastabilen Atomen ionisiert werden: Man gewinnt die für Anregung verlorengegangene Energie zum Teil wieder. Auf diese Weise kann man z. B. die Zündspannung von Argon durch spurenweisen Zusatz von Quecksilber um 50% herabsetzen¹⁶⁾ oder die Zündung von Neon durch kleine Mengen Argon erleichtern. Augenscheinlich wirken in derselben Richtung „Verunreinigungen“, wie beispielsweise Wasserstoff, deren Aufzehrung unter gleichzeitiger Zerstäubung der Elektroden bei zu gut gereinigten Füllgasen ein „Hartwerden“ der Gasentladungsröhre, das ist eine Erhöhung der Zündspannung, im Laufe der Zeit bewirkt¹⁷⁾.

Die Zahl der „primären“ Elektronen macht sich bei technischen Röhren insofern bemerkbar, als infolge Bindung dieser Elektronen durch Wandladungen eine Zündung nur äußerst selten ohne vorherige Ionisation, meist nur bei erhöhten Spannungen, erfolgt, es sei denn, daß man durch einen leitenden Anstrich der Wände, einen sogenannten „Zündstrich“ (etwa aus Aquadag), für Be-

seitigung der Wandladungen und zugleich für das Einsetzen einer Hilfsentladung sorgt.

Die Herabsetzung der Zündspannung ist bei technischen Röhren von größter Bedeutung, weil sie die Wirtschaftlichkeit wesentlich beeinflusst: Nach erfolgter Zündung stellt sich eine Spannung an der Röhre ein („Brennspannung“), welche, wie aus dem weiter unten Ausgeführten ersichtlich werden wird, weitgehend unabhängig ist von den Vorgängen bei der Zündung und nur einen Bruchteil der Zündspannung beträgt. Die Differenz zwischen Zünd- und Brennspannung muß im Betrieb vernichtet werden, z. B. durch einen Vorschaltwiderstand. Es ist plausibel, daß die vernichtete Energie um so größer ist, je größer der Unterschied zwischen Zünd- und Brennspannung ist. Bei Wechselstrom hat man die Möglichkeit, die Spannungsdifferenz „wattlos“ zu vernichten, z. B. durch eine Drosselspule oder einen Kondensator; der Preis dieser Apparate darf bei technischen Kalkulationen nicht vernachlässigt werden. Man hat jedoch zu berücksichtigen, daß es sich um eine Anschaffung handelt, die beim Auswechseln der Röhren sich nicht wiederholt. Bei Wechselstrombetrieb ist ferner der Begriff der Wiederzündspannung von Wichtigkeit: Die Spannung, bei der der Bogen zu Beginn jeder Halbperiode zündet, da bei den technisch zum Betrieb von Leuchtröhren zur Verwendung gelangenden Frequenzen die Entladung gegen Ende der Halbperiode erlischt und eine Neuzündung erforderlich macht. Diese Wiederzündspannung hängt offenbar stark ab von der Entionisierungsgeschwindigkeit: Sie wird mit zunehmender Frequenz abnehmen sowie mit der Verkürzung der „Dunkelpausen“ (der Phasendifferenz zwischen Lösch- und Zündspannung). Bei Betrieb mit einer Vorschalt-drossel wird automatisch eine Verkürzung der Dunkelpausen erzielt infolge Zusammenwirkens der Charakteristik des Bogens und der Drossel. Man erhält Spannungen am Bogen, die einen fast rechteckigen Verlauf mit einer Spitze zu Beginn jeder Halbperiode aufweisen.

II. Die Entladung im stationären Zustand und die Lichtanregung.

Im stationären Zustand verteilt sich die Brennspannung einer Gasentladungsröhre auf den Kathodenfall, den Anodenfall, die positive Säule.

1. Der Kathodenfall entsteht durch Ansammlung von positiven Ionen in einer Schicht unmittelbar vor der Kathode. Seine Größe hängt stark ab vom Material der Kathode und vom Füllgas¹⁸⁾, ist dagegen in einem gewissen Bereich von der Stromstärke unabhängig (normaler Kathodenfall). Im stationären Zustand der Entladung hat der Kathodenfall die Funktion, die zur Aufrechterhaltung der Entladung nötigen Elektronen zu liefern, indem die im Kathodenfall beschleunigten positiven Ionen beim Auftreffen auf die Kathode sekundäre Elektronen auslösen. Erhöht man die Stromstärke über einen bestimmten Betrag, so steigt der Kathodenfall stark (anomaler Kathodenfall), damit Hand in Hand die kinetische Energie der die Kathode treffenden Ionen. Die hierdurch bewirkte zunehmende Erhitzung der Kathode führt schließlich thermische Elektronenemission herbei, die ihrerseits den Kathodenfall infolge Neutralisation der positiven Ionen durch die Elektronen bis zu einem neuen Gleichgewichtswert beseitigt. Dieser Wert beträgt einige Volt. Arbeitet man von vornherein mit einer glühelektrisch oder photoelektrisch emittierenden Kathode, so tritt ein nennenswerter Kathodenfall überhaupt nicht auf.

¹⁸⁾ Wien - Harms, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XIII, 3, S. 350.

¹⁴⁾ Rogowski, Sommerfeld-Festschrift 1929.

¹⁵⁾ L. Meitner, diese Ztschr. 42, 345 [1929].

¹⁶⁾ F. Penning, Ztschr. Physik 57, 723 [1929].

¹⁷⁾ H. Alterthum, M. Reger, R. Seeliger, Ztschr. techn. Physik 9, 161 [1928].

2. Der Anodenfall¹⁹⁾ entspricht einer negativen Raumladung durch Elektronen, wie sie aus Hochvakuumröhren bekannt ist. Die Größe des Anodenfalls richtet sich hauptsächlich nach dem Verhältnis Anodenquerschnitt zu Rohrquerschnitt und kann so erhebliche Werte annehmen, daß die Anode durch Elektronenbombardement auf einige 1000° geheizt wird.

3. Die positive Säule ist ein Gebilde, welches sich unter geeigneten Bedingungen zwischen Anode und Kathode ausbildet: es gehört dazu ein Potentialgradient, der die Elektronen bis zu Anregungsgeschwindigkeiten beschleunigen kann. Wie die Schottky'sche Theorie²⁰⁾ der positiven Säule zeigt, tritt das immer dann ein, wenn durch irgendwelche Störungen Ionen und Elektronen der Entladung entzogen werden (z. B. durch Rekombination an den Wänden) und ersetzt werden müssen; der Gradient erhöht sich so weit, daß die verlorengegangenen Ladungsträger durch Ionisation nachgeliefert werden können. In großen Gefäßen (Großgleichrichter), wo die Wirkung der Wände klein ist, erreichen dementsprechend der Gradient und die Elektronengeschwindigkeit nur so niedrige Werte, daß eine Lichtanregung zwischen Anoden- und Kathodenfall nicht eintritt.

Bevor wir eingehender auf die Vorgänge in der positiven Säule zu sprechen kommen, sei etwas über die Lichtanregung in der elektrischen Entladung gesagt. In der elektrischen Entladung wird einem Atom bzw. Molekül die zur Anregung erforderliche Energie meistens durch einen „unelastischen Stoß“ mit einem Elektron oder Atom zugeführt, d. h. durch einen Stoß, bei welchem die kinetische Energie der Stoßpartner abnimmt, um den Betrag der unelastisch entzogenen Anregungsenergie. Eine Anregung durch Absorption findet weit weniger häufig statt.

Die Größe der zur Anregung erforderlichen Energie ist durch die „kritischen Potentiale“, welche nach den Versuchen von Franck und Hertz²¹⁾ bestimmbar sind, gegeben, die Wahrscheinlichkeit einer Anregung durch die „Anregungsfunktion“²²⁾ (besser: Ausbeute der

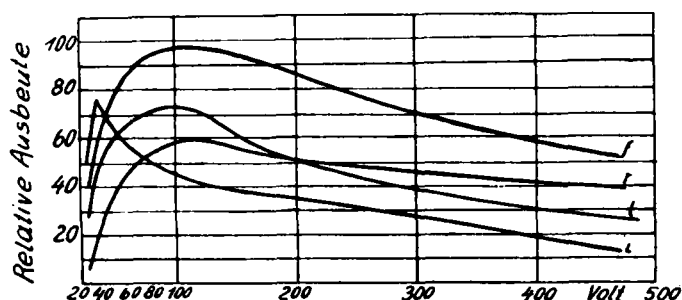


Abb. 5. Relative Ausbeute der Anregung einiger Spektrallinien in Abhängigkeit von der Elektronengeschwindigkeit. Die Geschwindigkeit ist in Volt angegeben. Ein Elektron hat die Geschwindigkeit 1 V, wenn es die Potentialdifferenz 1 V durchlaufen hat.

Anregung als Funktion der Elektronengeschwindigkeit, Abb. 5). Allgemein gilt: Ein Elektron, dessen kinetische Energie größer ist als die Anregungsspannung eines Atoms, kann dies Atom anregen; bei Ionen liegen die Verhältnisse wegen der größenordnungsmäßig gleichen Massen etwas komplizierter. Über das Atom selbst — oder

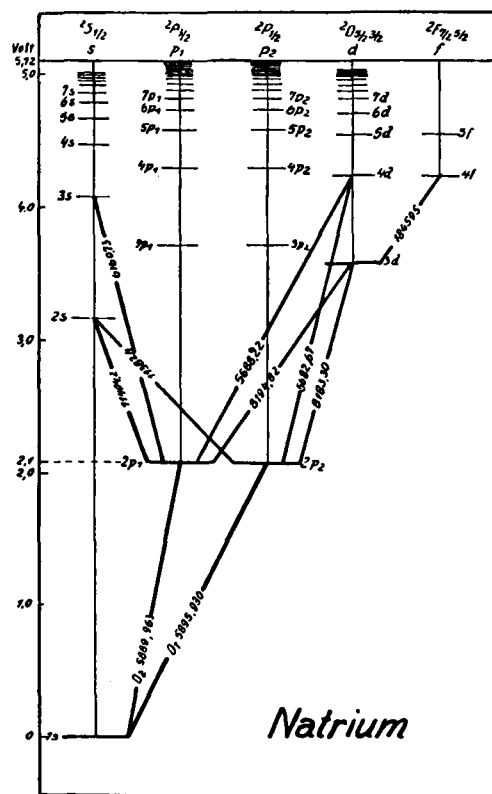
¹⁹⁾ Wien - Harms, Handb. d. Experimentalphysik, Bd. XIII, 3, S. 350 u. f. Leipzig 1929.

²⁰⁾ W. Schottky, Ztschr. Physik 25, 342 u. 635 [1924]; 26, 163 [1925].

²¹⁾ Frank u. Jordan, Anregung von Quantensprüngen durch Stoß, Springer 1923.

²²⁾ R. Seeliger, Ann. Physik Chem. 89, 613 [1919].

besser über sein „Modell“ — sei hier nur folgendes gesagt: Die energetische Seite der Phänomene („wieviel“ ausgestrahlt wird) läßt sich auf Grund des „Bohrschen Atoms“ verstehen; feinere Einzelheiten, wie An- und Abklingzeiten, Polarisation, „Auswahlregeln“, erhält man hingegen durch Hinzunahme „korrespondenzmäßiger“ Betrachtungen, d. h. durch weitgehende Analogien zum Oscillator der „klassischen“ Physik, wobei allerdings bestimmte experimentelle Befunde in Rücksicht gezogen werden müssen, durch die ein gewisser prinzipieller Unterschied zwischen dem Geschehen im Atom und dem durch die klassische Physik beschriebenen dargetan wird. — Die „Energieniveaus“, die hier allein interessieren, lassen sich aus optischen und elektrischen Messungen bestimmen: Unter Berücksichtigung der Auswahlregeln läßt sich dann ein „Termschema“ für das ungestörte Atom, wie es bei niedrigen Gas- oder Dampf-



Kathodenfall, im Anodenfall, in der positiven Säule. Die Unterschiede, welche zwischen den an diesen drei Stellen angeregten Spektren bestehen, resultieren hauptsächlich aus den verschiedenen Geschwindigkeiten der anregenden Partikeln. Im Kathodenfall und zum Teil auch im Anodenfall haben die Elektronen bereits beträchtliche Geschwindigkeiten, so daß sie mit einiger Wahrscheinlichkeit nur höhere Serienglieder sowie Funkenlinien anregen. Die energetisch tiefer liegenden Bogenlinien der Atome werden wohl in der Hauptsache durch Ionenstöße angeregt, wofür die kinetische Energie der Ionen an diesen Stellen der Entladung ausreicht.

In der positiven Säule sind wegen der eigenartigen Elektronenkinetik die Geschwindigkeiten der Elektronen klein, so daß die Anregung der Bogenlinien mit guter Ausbeute erfolgt.

Es muß hier konstatiert werden, daß häufig irrtümlicherweise geglaubt wird, die positive Säule werde irgendwie von der Art der Elektrode, z. B. Alkali-elektrode, Glüh-elektrode, Eisenelektrode, beeinflusst. Das ist selbstverständlich nicht der Fall, sondern sie tritt bei allen Elektrodenarten in gleicher Weise auf.

Das Kennzeichen der Elektronenbewegung in der positiven Säule ist, daß sich der nach der Anode hin gerichteten „Elektronenriff“, welche den Stromtransport durch die Röhre bewirkt, noch eine ungeordnete Bewegung von derselben Größenordnung überlagert. Auf diese Weise können Elektronenmengen in der positiven Säule vorhanden sein, die ein Vielfaches der der Stromstärke entsprechenden betragen können. Die ungeordnete Bewegung kommt dadurch zustande, daß Elektronen, die eine zur Anregung nicht ausreichende kinetische Energie haben, bei Zusammenstößen mit Atomen mit einem geringen, aber nicht zu vernachlässigenden Geschwindigkeitsverlust reflektiert werden. (Der Geschwindigkeitsverlust beträgt nach den Erhaltungssätzen der Mechanik größenordnungsmäßig ein Zehntausendstel und ist bei schweren Atomen kleiner als bei leichten.) Besonders stark macht sich dieser Effekt in Gasen bemerkbar, die für bestimmte Elektronengeschwindigkeiten einen abnorm hohen Wirkungsquerschnitt²³⁾ besitzen. Die Zahl der Zusammenstöße und alle damit zusammenhängenden Erscheinungen können dann auf ein Vielfaches der gaskinetischen Größen heraufgesetzt werden.

Die Elektronen führen demnach eine komplizierte Zick-Zack-Bewegung aus, bei der sie sich im Mittel mit einer gewissen Geschwindigkeit zur Anode hinbewegen. Wie aus der von Sommermeyer aus Hertzschens²⁴⁾ Vorstellungen entwickelten Theorie folgt, bilden sich asymptotische Elektronengeschwindigkeiten aus als Folge der mit wachsender Geschwindigkeit zunehmenden Stoßzahlen und damit wachsenden elastischen Geschwindigkeitsverlusten bei der Reflexion, die bei geeignetem Verhältnis Feldstärke zu Dichte des Gases in der Röhre die Beschleunigung im elektrischen Felde gerade kompensieren können. Diese mittleren Geschwindigkeiten sind dann über die ganze Länge der positiven Säule konstant.

Für die Lichtanregung ist wichtig einmal, daß die mittleren Geschwindigkeiten der Elektronen nicht groß sind — sie können Bruchteile der der Spannungsdifferenz entsprechenden Geschwindigkeit betragen; dann

aber, daß die Elektronen durch vielfache Reflexion gezwungen werden, sehr große Wege zurückzulegen (etwa $100 \times$ Elektrodenabstand), wodurch die Wahrscheinlichkeit von Zusammenstößen mit Anregung sehr groß wird. Enthält eine Röhre ein Gemisch zweier Gase, z. B. Metaldampf mit kleiner Anregungsspannung und Edelgas, so wird im wesentlichen die Elektronengeschwindigkeitsverteilung durch die Anregungsspannung des Metaldampfes bestimmt, was man daran sehen kann, daß das Edelgas praktisch nicht mehr angeregt wird. Es hat nur die Funktion, durch Reflexion der Elektronen, durch Erhöhung des Weges, für eine Vergrößerung der Stoßzahl und durch die Reflexionsverluste mit für eine kleine mittlere Geschwindigkeit zu sorgen²⁵⁾.

Die besonderen in der positiven Säule herrschenden Verhältnisse, Ansammlung von Ionen, angeregten Atomen und von langsamen Elektronen, bringen es mit sich, daß hier eine Reihe von Phänomenen auftritt, die sonst in elektrischen Entladungen nur bei besonderen Vorkehrungsmaßnahmen (Hohlkathode) beobachtet wurden. Diese Phänomene zeigen sehr anschaulich das Verhalten der Lichtemission bei Anwesenheit von elektrischen Feldern, die in diesem Falle von Ionen herühren²⁶⁾:

1. Das Diffuswerden der wasserstoff-ähnlichen Terme infolge von Starkeffekt. Da die Felder stark inhomogen sind, tritt im ganzen keine scharf definierte Aufspaltung bzw. Verschiebung auf, sondern nur eine „Verschmierung“ der Linie und ein vorzeitiges Abbrechen der Serie.

2. Das Auftreten von Linien, welche nach den Auswahlregeln „verboten“ sind. Die Zahl dieser Linien nimmt mit wachsender Hauptquantenzahl stark zu.

Außerdem traten als Folge der hohen Konzentration von Ionen und langsamen Elektronen „Wiedervereinigungsspektren“ in Emission auf. Es erscheint ein an die Seriengrenze anschließendes Kontinuum, dessen Intensität mit dem Quadrat der Stromdichte wächst, da sowohl die Ionen- als auch die Elektronendichte proportional der Stromdichte sind. Diese Grenzkontinua reichen außerdem in die Serie hinein, ein von der Theorie vorausgesagtes, bisher jedoch nur in Absorption geprüftes Verhalten. Eine Folge der Rekombination ist auch der Intensitätsverlauf in den Serien, bei denen die höheren

Glieder (deren Intensität normalerweise mit $\frac{1}{n^3}$ abnehmen sollte) infolge „Nachfüllung von oben“ übermäßig stark sind. Auf Konto der Rekombination im Volumen könnte man auch die positive Charakteristik der Leuchtrohren setzen, in welchen Rekombinationsspektren beobachtet werden.

Das allgemein Interessierende an diesen Erscheinungen ist, daß hier anschaulich zu sehen ist, wie ein Linienspektrum bei zunehmender Zahl äußerer „Störungen“, infolge Zunahme der Zahl der zulässigen Kombination, unscharf werdender Übergänge, Auftreten und Rotverschiebung der Grenzkontinua, allmählich sein charakteristisches Aussehen einbüßt und „kontinuummartig“ wird. Das Endglied in dieser Reihe sind wahrscheinlich die kontinuierlichen Sternspektren²⁷⁾.

Für den Chemiker dürfte von einigem Interesse sein, daß in der positiven Säule Polarisationsmoleküle sich bilden: z. B. Metall-Edelgas-Verbindungen²⁸⁾. Der starke Dipol, den das angeregte Metallatom darstellt, polarisiert ein Edelgasatom, so daß eine lose Bindung zustande kommt. Das so entstehende Molekül ist jedoch im Grundzustand nicht oder nur sehr wenig stabil, so daß es bei Ausstrahlung zerfällt. Im angeregten Zustand sind jedoch verschiedene Anregungsstufen der Kernschwingung möglich, die sich im Auftreten von „Fluktuationen“ in der diffusen Bande äußern²⁹⁾.

²⁵⁾ M. Pirani, Ztschr. techn. Physik 11, 482 [1930].

²⁶⁾ H. Krefft, Naturwiss. 19, 269 [1930].

²⁷⁾ Siehe z. B. S. Rosseland, Astrophys., Springer 1930; O. Hulburt, Physical. Rev. (2) Bd. 36, S. 13/15.

²⁸⁾ H. Krefft u. R. Rompe, Naturwiss. 19, 269 [1930].

²⁹⁾ J. Franck, ebenda 19, 217 [1930].

²³⁾ „Über Wirkungsquerschnitt“ s. Busche, diese Ztschr.

²⁴⁾ G. Hertz, Dtsch. Physik-Ges. 1917; Ztschr. Physik 32, 293 [1929].

III. Die Technik der Gasentladungsröhren.

Versucht man auf Grund der oben ausgeführten mehr theoretischen Betrachtungen technisch brauchbare Gasentladungsröhren zu entwickeln, so steht man zunächst einer Reihe von Aufgaben gegenüber³⁰⁾.

1. Die Wahl eines geeigneten Atoms, je nachdem, ob man monochromatisches oder irgendwie gefärbtes Licht, Ultraviolett- oder Ultrarotstrahlung haben will.

Es sind beispielsweise geeignet für

monochromatische Strahlung: Na, Mg, Tl, Ne;
Ultraviolettstrahlung: Hg, Mg, Cd, Zr;
Ultrarotstrahlung: He;
tageslichtähnliches Licht: CO₂.

2. Die bequeme Schaltbarkeit; eine technisch einwandfreie Leuchtröhre soll an möglichst jeder Netzspannung unter möglichst geringem Aufwand von Schaltmitteln betriebssicher zünden und arbeiten. Man hat dafür zu sorgen, daß Zünd- und Brennspannung niedrig und möglichst gleich sind. Die Zündspannung hängt bekanntlich ab vom Druck des betreffenden Gases: Für kleine Drucke ist sie ziemlich groß (etwa 1000 V), geht bei ungefähr 1 mm Druck durch ein Minimum und steigt dann wieder an. Bei Röhren mit Gasfüllung kann man von vornherein den Gasdruck so wählen, daß die Zündspannung in der Nähe ihres Minimums liegt; bei Röhren mit Metaldämpfen würde das zum mindesten eine zusätzliche Heizung erforderlich machen, da der Dampfdruck der Metalle bei Zimmertemperatur kleiner als $\frac{1}{1000}$ mm Hg ist. Man hat jedoch die Möglichkeit, solche Röhren mit Edelgas von geeignetem Druck zu füllen und sie zunächst einmal auf diese Weise zu zünden.

Zur sicheren Herbeiführung der Zündung schickt man eine Hilfsglimmentladung durch die Röhre, die die erforderlichen Ladungsträger erzeugt und eine übermäßige Erhöhung der Zündspannung erübrigen läßt.

Für eine kleine Brennspannung kann man durch Beseitigung des Kathodenfalls sorgen, indem man thermisch Elektronen emittierende Kathoden verwendet. Es sind hierfür Kathoden aus reinem Wolfram wie auch solche mit Oxyden und Aziden in Gebrauch. Eine besonders einfache und sehr wirksame Elektrode wird durch eine Mischung von Wolfram mit den Oxyden der Erdalkalien gebildet.

Für die Wirtschaftlichkeit ist die Kurvenform der Wechselspannung wichtig, und zwar in zweifacher Hinsicht: 1. wie oben bereits ausgeführt, um die Verluste, die durch die Differenz zwischen Zünd- und Brennspannung entstehen, zu verringern; ideal wäre eine Stromquelle, die eine dem wechselnden Widerstand des Verbrauchers, in diesem Falle der Gasentladungsröhre, angepaßte Spannung liefert. Bei Wechselstrom ist das angenähert realisierbar, und zwar durch einen Streufeldtransformator bzw. eine Vorschalt-drossel geeigneter Konstruktion, da hierdurch die Spannungsdifferenz wettlos vernichtet wird (allerdings steigt bei diesen Verfahren auch die Blindlast des Netzes.); 2. ist es günstig, möglichst rechteckige Wechselspannungen an die Röhre zu legen, um die Dunkelpausen abzukürzen, da diese ein auf die Dauer außerordentlich störendes Flackern bewirken, das sich besonders bei Röhren mit hohem Gasdruck bemerkbar macht. Für manche Zwecke kann jedoch auch eine andersgeartete Kurvenform günstig sein.

Das technisch, aber auch physikalisch interessanteste Problem der Leuchtröhrenentwicklung ist die Ökonomieverbesserung. Die in die Röhre hineingesteckte Energie: Stromstärke mal Brennspannung (mal einem Phasenfaktor von etwa 0,95) verteilt sich wie folgt:

1. Erwärmung der Kathode durch die im Kathodenfall beschleunigten positiven Ionen,

2. Erwärmung der Anode durch die im Anodenfall beschleunigten Elektronen,

3. Konvektions- und Wärmeableitungsverluste infolge Erwärmung des Glasgefäßes,

4. Strahlung außerhalb des gewünschten Spektralbereiches, wozu immer die ultrarote Strahlung des erhitzten Glases gehört,

5. Strahlung im gewünschten Teil des Spektrums.

Da man, um kleine Brennspannungen zu erzielen, durch thermisch emittierende Elektroden den Kathodenfall beseitigt, fallen die Verluste unter 1 fast ganz weg. Bei Wechselstrombetrieb kann man den Anodenfall, der bis zu 10% der Betriebsspannung ausmacht, die Anode so weit aufheizen lassen, daß sie in der folgenden Halbperiode, in welcher sie Kathode ist, genügend stark emittiert. 3 und 4 haben zum Teil dieselbe Ursache: die Erwärmung des Glasgefäßes, die auf verschiedene Weise zustande kommen kann. Einmal durch Strahlung des Gases, die vom Gas absorbiert wird, d. h. z. B. alle Strahlung außerhalb des spektralen Intervalls 15 000 bis 3500 Å bei normalem Glas, oder durch die bei der Rekombination der Ionen und Elektronen freiwerdende Energie. Dann aber Erwärmung durch das Gas, das selbst entweder durch echte Absorption (d. h. „Auslöschung“ von angeregten Atomen) oder durch die elastischen Verluste bei Reflexion der Elektronen an den Gasatomen sich aufheizt. Nach der Sommererschen Theorie sind letztere, trotzdem bei jedem Stoß der Geschwindigkeitsverlust klein ist, im ganzen doch von der Größenordnung der Verluste in der Röhre. Die Verluste durch Auslöschung der Strahlung können ebenfalls beträchtlich sein, besonders, wenn es sich um die Ultraviolettresonanzlinie der Edelgase handelt. (Bei einem auslöschenden Stoß werden dann 15 bis 20 V frei.) Wie die Erwärmung des Glases tatsächlich zustande kommt, dürfte von Fall zu Fall verschieden sein. Bei Gasen mit starker Strahlung im fernen Ultraviolett, wie Helium, Neon, dürfte die Absorption dieser Linien einen Teil der im Glas in Wärme umgesetzten Energie liefern. Folgender Versuch zeigt dies deutlich: Mißt man mit einer Thermosäule einmal die Strahlung, welche von einer Leuchtröhre insgesamt ausgeht, sodann, was nur vom Glas bei derselben Temperatur emittiert wird, so erhält man für das Verhältnis Strahlung des Glases zur Gesamtstrahlung 10 : 12. Macht man denselben Versuch mit einer genau gleichen Lampe aus ultraviolettdurchlässigem Glas, so wird z. B. bei Quecksilber ein wesentlich geringerer Betrag im Glas absorbiert, und man erhält bei konstanter zugeführter Energie und ebenso konstanter insgesamt abgestrahlten Energie für das obige Verhältnis den Wert 9 : 12, d. h. das Glas absorbiert weniger und strahlt dementsprechend weniger ab.

Daß andererseits die Reflexionsverluste eine außerordentlich große Rolle bei der Energiebilanz von Gasentladungsröhren spielen müssen, ist aus verschiedenen experimentell bekannten Tatsachen ersichtlich, z. B. sind bei Verwendung schwererer Grundgase die Reflexionsverluste und damit die Erwärmung des Glasgefäßes

³⁰⁾ M. Pirani, Elektrotechn. Ztschr. 51, 889 [1930]. Licht u. Lampe 1931, 102. E. u. M. 49 [1931], Lichttechnik, Heft 1.

kleiner als bei leichteren, übereinstimmend mit den Rechnungen von Sommermeyer.

Für technische Entladungsröhren gestaltet sich die Energiebilanz ungefähr so, daß von der gesamten zugeführten Energie etwa 70% durch Wärmeleitung oder -strahlung des Glases abgeführt werden, 10% ungefähr zur Heizung der Elektroden verwendet werden, während die restlichen 20% vom Glas durchgelassene Strahlung sind. Je nach der spektralen Zusammensetzung der vom Glas emittierten Strahlung verteilen sich die 20% auf die verschiedenen spektralen Bereiche, bei Natrium z. B. werden in der Hauptsache die Resonanzlinien (D-Linien) bei 5900 Å sowie zwei ultrarote Linien bei 8200 und 11 000 Å abgestrahlt, das Verhältnis der D-Linien zu den beiden ultraroten ist ungefähr 3 : 1, so daß von den 20% ausgestrahlter Energie ungefähr 15% im Sichtbaren liegen. Bei Neon kann man Strahlungsökonomien von ungefähr 17% erzielen, da die Ultrarotstrahlung schwach ist. Bei Natrium liegen die Verhältnisse insofern anders als bei Neon, als Natrium wenig Ultraviolettstrahlung hat. Sorgt man dafür, daß die Reflexionsverluste der Elektronen klein sind, d. h. verwendet man ein schweres Grundgas, z. B. Krypton, so dürfte die im Glas in Wärme umgesetzte Energiemenge klein und auf diese Weise die

Strahlungsökonomie groß sein, da ja keine Strahlung im Gas absorbiert werden kann. Man muß allerdings dann auf irgendeine Weise, z. B. durch Heizung von außen, für den erforderlichen Natriumdampfdruck sorgen, der etwa $\frac{1}{100}$ mm Hg beträgt. In der Tat hat man bei derartigen Versuchen, bei denen nicht nur das Rohr, sondern auch die Elektroden von außen geheizt wurden, eine D-Linienausbeute von etwa 370 Lm/W erzielt. Da das Lichtäquivalent für die D-Linien 530 Lm/W ist, hat man eine Ausbeute in D-Linien von über 60%, so daß man, zusammen mit den beiden Ultrarotlinien, auf eine Umsetzung der zugeführten Energie in Strahlung mit etwa 80% Wirkungsgrad kommt.

Technisch ist leider diese hohe Ökonomie nicht verwertbar, da man weder das Rohr noch die Elektroden von außen heizen will und deshalb eine Erwärmung des Rohres durch Verluste zur Erzielung des erforderlichen Natriumdampfdruckes benötigt.

Immerhin haben Versuche ergeben, daß es nicht ausgeschlossen ist, die vorher angegebenen technischen Lichtausbeutegrenzen (z. B. von 15% der Na-Lampe) noch wesentlich nach oben zu verschieben. Die technische Entwicklung der dazu notwendigen Maßnahmen wird die Aufgabe der nächsten Jahre sein. [A. 60.]

Neue Anwendungen langwelliger Röntgenstrahlen.

Von Prof. Dr. PAUL GÜNTHER, Berlin.

Physikalisch-chemisches Institut der Universität Berlin.

(Eingeg. 8. April 1931.)

Zur populären Vorstellung von den Röntgenstrahlen gehört das Merkmal einer besonderen Durchdringungskraft. Diese Eigenschaft kommt aber nur den kurzwelligen Röntgenstrahlen zu. Ganz allgemein nimmt die Absorbierbarkeit von Röntgenstrahlen durch Materie mit zunehmender Wellenlänge zu, und für eine bestimmte Frequenz wächst das Absorptionsvermögen einer durchstrahlten Schicht mit der Zahl der in ihr enthaltenen Atome, also mit ihrer Dichte, und weiterhin mit der Zahl der Umlaufelektronen, also mit der Ordnungszahl der Atome. Bei diesem unspezifischen Verlauf der Absorption kommt es dahin, daß sehr weiche Röntgenstrahlen gerade gegenüber den für das sichtbare Licht durchlässigen Stoffen ein sehr geringes Durchdringungsvermögen besitzen, also z. B. von Glaswänden vollständig absorbiert werden, aber andererseits durch sehr dünne Aluminiumfolien, die wegen ihrer metallischen Natur für Licht schon ganz undurchlässig sind, wegen der geringen Dichte und der niedrigen Ordnungszahl dieses Elementes hindurchgehen. Außer dieser unspezifischen Absorption gibt es noch eine selektive, im besonderen Bau der Atome begründete, aber bei den leichteren Elementen liegt diese im Gebiete von Wellen, die noch viel länger sind als die, für die man einen neuen praktischen Verwendungszweck gefunden hat. Und das neue Verfahren betrifft nur die Bestrahlung und Durchstrahlung von Stoffen, die aus leichten Elementen bestehen.

Den Physikern ist die Erzeugung und das Umgehen mit Röntgenstrahlen von $1,5-3,0 \cdot 10^{-8}$ cm Wellenlänge schon lange geläufig. Diese Strahlen werden durch Luftschichten von 70–12 cm Länge schon auf die Hälfte geschwächt. Trotz dieses experimentellen Nachteils verwendet man aber gerade diese Wellenlänge zur Erforschung von Kristallstrukturen. Nach dem fundamentalen Gesetz von Bragg

$$\frac{n\lambda}{2d} = \sin \alpha$$

erhielt man nämlich für den zu beobachtenden Reflexionswinkel α in den niederen Reflexionsanordnungen (bei kleinem n) nur dann hinreichend große Werte, wenn die Wellenlänge λ kommensurabel ist mit der Gitterkonstante des Kristall d . Und da diese Gitterkonstanten in der Regel von der Größenordnung einiger 10^{-8} cm sind, so braucht man zur Erforschung von Kristallstrukturen eine monochromatische Strahlung aus dem angegebenen Wellenbereiche. Man erzeugt sie als charakteristische Eigenstrahlung eines niederatomigen Metalls, z. B. von Kupfer, und, um sie in großer Intensität zu erhalten, kann man mit der Betriebsspannung der Röhre weit über die Anregungsspannung herausgehen, da das Hinzutreten eines harten Kontinuums bei Drehkristallaufnahmen und Debye-Scherrer-Aufnahmen nicht zum Auftreten irreführender Interferenzen führt. Es darf nur im harten Gebiet nicht eine neue selektive Emission auftreten. Die geringe Durchdringungskraft der weichen Strahlung zwingt dazu, die zu durchlaufenden Luftwege möglichst kurz zu halten.

Diese weichen Röntgenstrahlen entstehen immer, wenn überhaupt Röntgenstrahlen durch Elektronenstoß erzeugt werden, und ob sie aus der Röhre herausgelangen, hängt von dem Material des Röhrenfensters ab. Das Neuartige, von dem hier berichtet werden soll, besteht darin, daß man sie ausschließlich erzeugt. Da man die gewöhnlich zugleich entstehende durchdringende harte Strahlung nicht durch Filterung herausbringen kann, so muß man deren Erzeugung dadurch unterdrücken, daß man die Röhre mit abnorm kleinen Spannungen, nämlich mit 4–12 kV betreibt. Das Fenster solcher Röhren, die wegen der besseren Strahlungskonstanz immer Glühkathodenröhren aus Glas sind, besteht aus einem Spezialglas, in dem die Elemente Natrium, Calcium und Silicium durch Lithium, Beryllium und Bor ersetzt sind, dem sogenannten Lindemannglas. Das Fenster wird möglichst dicht an die Antikathode herangebracht, damit eine große Strahlenmenge austritt. In